

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ им. А.М. ПРОХОРОВА РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

ВАСИЛЬЕВ Дмитрий Антонович

**ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  при  $2 < x < 5$ ,  
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук, профессор  
Плотниченко Виктор Геннадиевич

Москва – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Кристаллическая структура гранатов.....	15
1.2 Рост монокристаллических гранатовых пленок методом жидкофазной эпитаксии.....	17
1.3 Оптическое поглощение монокристаллов и эпитаксиальных пленок $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ , активированных ионами Се.....	22
1.4 Люминесцентные свойства монокристаллов и эпитаксиальных пленок $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ , активированных ионами Се .....	31
1.5 Время затухания и световой выход в кристаллах и пленках.....	45
1.6 Схемы уровней энергии ионов $Se^{3+}$ в свободном состоянии и в кристалле	56
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ.....	65
2.1 Методика и установка для роста эпитаксиальных пленок.....	65
2.2 Методика измерения спектров оптического пропускания.....	68
2.3 Методики измерения спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции .....	70
2.4 Методики измерения кинетики затухания катодолюминесценции .....	73
2.5 Методика измерения относительного световыхода.....	74
2.6 Методика проведения рентгеноструктурных исследований пленок.....	75
2.7 Методика проведения количественного анализа элементного состава эпитаксиальных пленок .....	76
ГЛАВА 3. РОСТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК (Pb,Gd) $_3$ Al $_x$ Ga $_{5-x}$ O $_{12}$ :Се при $2 < x < 5$ .....	79
3.1 Ростовые характеристики эпитаксиальных пленок (Pb,Gd) $_3$ Al $_x$ Ga $_{5-x}$ O $_{12}$ :Се при $2 < x < 5$ .....	79
3.2 Исследование поверхности и структуры эпитаксиальных пленок (Pb,Gd) $_3$ Al $_x$ Ga $_{5-x}$ O $_{12}$ :Се при $2 < x < 5$ .....	87

3.3 Исследование спектров пропускания эпитаксиальных пленок	
(Pb,Gd) <sub>3</sub> Al <sub>x</sub> Ga <sub>5-x</sub> O <sub>12</sub> :Ce при 2 < x < 5 .....	93
Выводы к главе 3.....	102
ГЛАВА 4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА	
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК (Pb,Gd) <sub>3</sub> Al <sub>x</sub> Ga <sub>5-x</sub> O <sub>12</sub> :Ce при 2 < x < 5	104
4.1 Исследование фотолюминесцентных характеристик эпитаксиальных пленок (Pb,Gd) <sub>3</sub> Al <sub>x</sub> Ga <sub>5-x</sub> O <sub>12</sub> :Ce при 2 < x < 5 .....	104
4.1.1 Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных пленок (Pb,Gd) <sub>3</sub> Al <sub>x</sub> Ga <sub>5-x</sub> O <sub>12</sub> :Ce при 2 < x < 5 .....	104
4.1.2 Спектры возбуждения фотолюминесценции эпитаксиальных пленок (Pb,Gd) <sub>3</sub> Al <sub>x</sub> Ga <sub>5-x</sub> O <sub>12</sub> :Ce при 2 < x < 5 .....	112
4.2 Время затухания и световой выход катодолюминесценции эпитаксиальных пленок (Pb,Gd) <sub>3</sub> Al <sub>x</sub> Ga <sub>5-x</sub> O <sub>12</sub> :Ce при 2 < x < 5 .....	114
4.3 Исследование интенсивности люминесценции пленки Pb <sub>0,01</sub> Gd <sub>2,96</sub> Ce <sub>0,03</sub> Al <sub>3,14</sub> Ga <sub>1,86</sub> O <sub>12</sub> в микроскопии на основе подавления вынужденного излучения (STED).....	118
Выводы к главе 4.....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	122
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования и степень её разработанности

В последние годы во многих странах мира значительно выросло количество исследований сцинтилляционных материалов. В современной технике быстрые сцинтилляторы нашли широкое применение, например, в медицине: позитронно-эмиссионная томография (PET), однофотонная эмиссионная компьютерная томография (SPECT), рентгеновская компьютерная томография (СТ) [1,2]. Гранаты, активированные редкоземельными ионами, образуют важный класс материалов, которые используются в лазерных средах [3,4], в качестве детекторов рентгеновского и гамма-излучения [5-7], люминесцентных конверторов излучения светодиодов. Так иттрий-алюминиевый гранат, активированный ионами церия ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ ), широко применяется как желтый люминофор при производстве белых светодиодов (LED) [8]. Редкоземельные ионы  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ ),  $Pr^{3+}$  ( $4f^2$ ),  $Nd^{3+}$  ( $4f^3$ ),  $Er^{3+}$  ( $4f^{11}$ ),  $Tm^{3+}$  ( $4f^{12}$ ) в оксидных кристаллах обеспечивают короткие времена затухания сцинтилляции, благодаря полностью разрешенным межконфигурационным  $5d-4f$  электронным переходам [9]. Ионы  $Ce^{3+}$  обладают при комнатной температуре высокой квантовой эффективностью, яркой светимостью, обеспечивают высокий световой выход сцинтилляций (до 77000 фотонов/МэВ в монокристалле  $LaBr_3:Ce,Sr$  [2] и до 74000 фотонов/МэВ в монокристалле  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$  [10]), и быстрым временем затухания люминесценции (около 65 нс в  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  [8] и 19 – 25 нс в  $YAlO_3:Ce$  [11,12]). Высокий световыход и быстрое время затухания являются наиболее важными характеристиками быстрых сцинтилляторов.

Наряду с объемными монокристаллами находят свое применение монокристаллические пластины и пленки, выращенные методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) [13]. Пластины толщиной 10-20 мкм применяются для получения 2D-изображений при визуализации микроскопических объектов с пространственным разрешением в диапазоне микро- или субмикрометра [1, 14].

Для достижения субмикронного разрешения в 2D-изображениях используют рентгеновское изображение, созданное на тонкой сцинтилляционной пластине с использованием только мягких рентгеновских или низкоэнергетических электронных лучей. Это технология контрастного изображения, которая использует разницу в поглощении рентгеновских лучей различными материалами.

В связи с развитием техники получения микроизображений с помощью жестких рентгеновских лучей появилась возможность использовать в качестве сцинтилляционных экранов эпитаксиальные пленки [15]. Такие пленки должны быть не толще 20 мкм и иметь высокую плотность ( $> 4.5 \text{ г/см}^3$ ), высокий световыход ( $> 20000$  фотонов/МэВ), низкое послесвечение ( $< 0.1 \%$  после 0.1 сек. экспозиции), высокое оптическое качество, высокую химическую стабильность, при этом спектр излучения должен находиться в видимом диапазоне. В качестве такого экрана, преобразующего рентгеновские лучи в видимое световое изображение, которое проецируется на камеру световой оптики, исследовались эпитаксиальные пленки  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ . Монокристаллические пленки  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$  показали более высокую эффективность преобразования рентгеновских лучей.

Методы рентгенографии, основанные на рентгеновской оптике и требующие когерентных или монохроматических рентгеновских лучей, в настоящее время имеют пространственное разрешение от 100 нм в отличие от оптической микроскопии с разрешением не менее 200 нм. Обработка рентгеновских изображений занимает много времени, особенно в случае использования методов сканирования. В статье [16] предлагается метод рентгеновской визуализации на основе подавления спонтанного сцинтилляционного излучения (SSED), которое применили в микроскопии подавления вынужденного излучения (STED). Этот метод не использует рентгеновскую оптику и когерентные или монохроматические рентгеновские лучи и имеет пространственное разрешение до 10 нм.

Впервые осуществлена возможность одновременной регистрации альфа-частиц и гамма-квантов на образцах, состоящих из эпитаксиальной пленки

$\text{Lu}_{1.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}\text{O}_{12}$ , выращенной методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  на подложке из сцинтилляционного материала  $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  с параметром решетки  $12.228 \text{ \AA}$  [17].

Впервые эпитаксиальные гранатовые пленки  $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 2.3, 2.0, 1.7, 1.4$  были выращены методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$  на (100)-ориентированных подложках  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (YGG), и пленка  $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.3}\text{Ga}_{2.7}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$  нашла практическое применение в качестве сцинтиллятора в детекторе электронов в сканирующем электронном микроскопе (SEM), показав улучшенное качество изображения по сравнению с монокристаллической пластиной из  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  [18]. Сцинтилляционное время затухания люминесценции быстрой компоненты в такой пленке составляло  $51 \pm 3 \text{ нс}$  при высокой эффективности излучения и низким послесвечением. Такие эпитаксиальные пленки подходят также для детекторов обратно-рассеянных электронов, в которых существенную роль играет высокий световыход.

Люминесценция иона  $\text{Ce}^{3+}$  в матрице  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) при комнатной температуре и атмосферном давлении полностью потушена из-за расположения уровня  $5d_1$  в зоне проводимости [19, 20], но приложение давления [21] или введение в матрицу ионов Al восстанавливают свечение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  [22] благодаря увеличению расщепления уровней иона  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллическом поле и увеличению ширины запрещенной зоны, которые приводят к смещению уровня  $5d_1$  в запрещенную зону [23]. Среди гранатовых кристаллов максимальным значением световыхода обладает монокристалл  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) (GAGG:Ce). В настоящее время 2-х дюймовый монокристалл  $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.3}\text{Ga}_{2.7}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %), выращенный методом Чохральского, продемонстрировал величину световыхода около 58 000 фотонов/МэВ [24]. Сцинтилляционное время затухания люминесценции быстрой компоненты в этом кристалле составляло 172 нс (88% доли выхода излучения). Длина волны излучения 516 нм. Авторы работы [25], выполненной в ИОФ РАН, НЦВО РАН, НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова, показали влияние состава раствора-расплава на оптические и люминесцентные свойства гранатовых пленок  $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ,

где  $x = 0, 1.1, 1.55, 1.9$ , выращенных методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  на (111)-ориентированных подложках  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . В этой работе были исследованы растворы-расплавы с концентрациями оксидов гадолиния 0.2 мол. %, церия 0.03 и 0.2 мол. % и алюминия от 1.0 до 2.0 мол. % в шихте. Был обнаружен устойчивый рост интенсивности люминесценции пленки  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 1.9$ , выращенной из раствора-расплава при концентрациях оксидов гадолиния 0.2 мол. %, церия 0.2 мол. % и алюминия 2.0 мол. % в шихте, при увеличении энергии возбуждения в широкой области от УФ-диапазона до мягкого рентгена (220 эВ), что свидетельствует об эффективном преобразовании высокоэнергетического излучения в люминесценцию ионов церия. Информация о синтезе и спектроскопических исследованиях пленок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ , выращенных методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ , в литературе отсутствует. В связи с этим для практического применения пленок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  в качестве сцинтилляционных экранов представляется актуальным дальнейшее изучение их оптических и люминесцентных свойств в зависимости от концентрации Al в пленке. В данной работе исследовались образцы эпитаксиальных гранатовых пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенных методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  в широком диапазоне концентраций оксидов гадолиния от 0.2 до 0.5 мол. %, церия от 0.03 до 0.3 мол. % и алюминия от 2 до 5 мол. % в шихте.

### **Основные цель и задачи работы**

Целью диссертационной работы являлось исследование оптического поглощения, фотолюминесценции, кинетики затухания и световыхода катодолюминесценции эпитаксиальных плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ , выращенных методом ЖФЭ, и получение образцов, которые обладают максимальной интенсивностью фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и максимальным значением световыхода катодолюминесценции.

В работе решались следующие задачи:

1. Изучение растворимости граната в различных раствор-расплавных системах на основе  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  и режимов синтеза эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ .
2. Получение образцов, которые обладают максимальной интенсивностью фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и максимальным значением световыхода катодолюминесценции.
3. Анализ спектров оптического поглощения, фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания катодолюминесценции, а также определение световыхода катодолюминесценции выращенных пленок в зависимости от замещения ионов галлия ионами алюминия.
4. Определение влияния центров  $\text{Ce}^{4+}$  на оптическое поглощение, интенсивность фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , кинетику затухания и световыход катодолюминесценции выращенных пленок.
5. Исследование применимости эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  в качестве люминофора в электронно-оптическом преобразователе.

### Научная новизна работы

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Впервые исследованы положения поверхности ликвидуса и определены режимы синтеза эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенных из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния от 0.2 до 0.5 мол. %, церия от 0.03 до 0.3 мол. % и алюминия от 2 до 5 мол. %.
2. Получены экспериментальные данные об оптическом поглощении эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ . Показано, что замещение ионов галлия ионами алюминия в пленках приводит к изменению положения максимумов полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Смещение полосы поглощения уровня  $5d_1$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  происходит в длинноволновую часть спектра на 17 нм, а полосы поглощения уровня  $5d_2$  в коротковолновую область на 6 нм



при введении в состав пленки ионов Al в концентрации  $x = 3.43$ . При этом наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения ионов  $Pb^{2+}$  на 7 нм в коротковолновую часть спектра.

3. Обнаружено образование центров  $Ce^{4+}$  в структуре гранатовой пленки, исходя из уменьшения интенсивности полосы поглощения уровня  $5d_2$  и увеличения поглощения в области до 360 нм. Определено, что образуемые в пленках центры  $Ce^{4+}$  приводят к уменьшению интенсивности фотolumинесценции ионов  $Ce^{3+}$ , времени затухания и световыхода катодolumинесценции.

4. Впервые определен состав раствора-расплава с концентрациями в шихте оксидов гадолиния 0.4 мол. %, церия 0.2 мол. % и алюминия 4.5 мол. %, при выращивании из которого пленки обладают максимальной интенсивностью фотolumинесценции ионов  $Ce^{3+}$  на длине волны излучения 532 нм и максимальным значением световыхода катодolumинесценции около 51500 фотонов/МэВ при времени затухания медленной компоненты 61.0 нс (доля выхода излучения 68 %).

5. Впервые показано, что эпитаксиальная пленка  $Pb_{0,02}Ce_{0,05}Gd_{2,93}Al_{4,29}Ga_{0,71}O_{12}$  с временами затухания 22 нс (20 %) для быстрой компоненты и 67 нс (80 %) для медленной пригодна для использования в качестве люминофора в конструкции электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01.

### **Практическая значимость работы**

Результаты исследования оптических и люминесцентных свойств эпитаксиальных пленок  $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$  вносят вклад в развитие экспериментальной физики конденсированного состояния, в частности физики сцинтилляторов, поскольку могут быть использованы для улучшения свойств уже существующих эпитаксиальных гранатовых пленок, используемых, например, в сцинтилляционном детекторе электронов в SEM. Автором определен состав раствора-расплава, при выращивании из которого пленки обладают максимальной интенсивностью фотolumинесценции ионов  $Ce^{3+}$  на длине волны излучения 532 нм и максимальным значением световыхода катодolumинесценции около 51500

фотонов/МэВ при времени затухания медленной компоненты 61.0 нс (68 %). Выращенные из этого состава пленки можно также использовать в качестве люминофора в конструкции электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01.

### **Методология и методы исследования**

Для синтеза эпитаксиальных плёнок использовался метод ЖФЭ, установка УЭР-3. Для исследования спектров оптического пропускания эпитаксиальных плёнок в диапазоне длин волн 200 – 600 нм при 300 К использовался метод спектрофотометрии, спектрофотометр Lambda-900 фирмы Perkin Elmer. Для исследования спектров люминесценции и возбуждения в видимой и ультрафиолетовой областях использовался метод люминесцентной спектроскопии, спектроскопическая установка на основе спектрографа LOT\_Oriel MS\_257. Для исследования кинетики затухания катодолюминесценции ионов цезия в выращенных пленках использовался метод импульсной катодолюминесцентной спектроскопии в диапазоне 400 – 700 нм при 300 К, установка импульсной катодолюминесценции с использованием электронной пушки Радан-303А с полихроматическим пучком  $80 < E_e < 120$  кэВ и длительностью одиночного импульса 300 пс. Регистрация люминесценции осуществлялась фотоумножителем Hamamatsu R3809U-50 и осциллографом LeCroy WavePro760Zi-A. Для исследования структуры эпитаксиальных плёнок, а так же параметров элементарных ячеек пленок использовался метод рентгеноструктурного анализа, установка рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Discover A25 Da Vinci Design (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Для изучения поверхности и определения химического состава пленок использовался метод энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС), микроскоп электронно-ионный сканирующий Quanta 3D FEG фирмы FEI.

### **Основные положения, выносимые на защиту следующие:**

1. Результаты исследований положения поверхности ликвидуса и режимов синтеза эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ , выращенных из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния от 0.2 до 0.5 мол. %, церия от 0.03 до 0.3 мол. % и алюминия от 2 до 5 мол. %.
2. В структуре  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  замещение ионов галлия ионами алюминия приводит к изменению положения максимумов полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , возникновению фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Образующиеся центры  $\text{Ce}^{4+}$  в структуре  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  приводят к уменьшению интенсивности полосы поглощения уровня  $5d_2$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и увеличению поглощения в области до 360 нм, а также к уменьшению интенсивности фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , времени затухания и световыхода катодолюминесценции.
3. Эпитаксиальная пленка  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$ , выращенная из переохлажденного раствора-расплава  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния 0.4 мол. %, алюминия 4.5 мол. % и церия 0.2 мол. % имеет максимальную интенсивность фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на длине волны излучения 532 нм при возбуждении на 165 нм и максимальное значение световыхода катодолюминесценции около 51500 фотонов/МэВ при времени затухания медленной компоненты 61.0 нс (68 %).
4. Эпитаксиальная пленка  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.93}\text{Al}_{4.29}\text{Ga}_{0.71}\text{O}_{12}$  с временами затухания 22 нс (20 %) для быстрой компоненты и 67 нс (80 %) для медленной пригодна для использования в качестве люминофора в конструкции электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01.

### **Личный вклад диссертанта**

Диссертант лично выполнил синтез эпитаксиальных гранатовых пленок и провел комплексное исследование их оптических и люминесцентных свойств. Он принимал участие в постановке задач исследования, проведении большинства измерений, обработке экспериментальных данных, анализе и обсуждении

результатов измерений, написании статей и представлении материалов диссертации на конференциях. Работа была частично поддержана European Social Fund's Doctoral Studies and Internationalisation Programme DoRa.

### **Достоверность результатов**

Достоверность результатов обеспечивается использованием современного оборудования, применением комплекса методов при исследовании эпитаксиальных пленок. Результаты измерений обсуждались с ведущими специалистами ИОФ РАН, НЦВО РАН, НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова, Тартуского университета (Эстония). Результаты проведенных исследований были представлены и обсуждены на 9 международных конференциях и опубликованы в 2-х статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и базу данных Web of Science, 1 статьи в рецензируемом журнале, входящим в перечень ВАК, и 1 статьи в рецензируемом журнале, входящим в базу данных Web of Science.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации представлены на 9 международных конференциях:

- XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных (Ломоносов 2014), 2014 (Москва, Россия);
- 4<sup>ая</sup> International Conference “Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies” (ISMART 2014), 2014 (Минск, Беларусь);
- XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных (Ломоносов 2015), 2015 (Москва, Россия);
- 13<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT 2015), 2015 (Berkeley, California, USA);
- 9<sup>th</sup> International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), 2015 (Tartu, Estonia);

- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных (Ломоносов-2016), 2016 (Москва, Россия);
- 5<sup>th</sup> International Conference “Engineering of scintillation materials and radiation technologies” (ISMART – 2016), 2016 (Minsk, Belarus);
- 14<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT 2017), 2017 (Chamonix, France);
- 10<sup>th</sup> International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2018), 2018 (Prague, Czech Republic).

### **Публикации**

Основные результаты диссертации изложены в 13 научных публикациях, из которых 3 – статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 1 – статья в рецензируемом журнале, входящим в базу данных Web of Science и 9 – тезисы докладов на международных конференциях.

### **Соответствие содержания диссертации паспорту специальности**

Диссертационная работа соответствует специальности физика конденсированного состояния 01.04.07 в части п. 1 «теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления».

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 135 страниц текста, включающих 69 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы включает 101 наименование.

Статьи диссертанта:

1. **Васильев Д. А.**, Спасский Д. А., Воронов В. В., Соколов В. О., Хахалин А. В., Васильева Н. В., Плотниченко В. Г. Влияние концентрации ионов Al и Ce на поглощение и люминесценцию эпитаксиальных пленок  $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ . – Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 10. – С. 1090-1097.
2. **Васильев Д. А.**, Верещагин К. А., Верещагин А. К., Спасский Д. А., Соколов В. О., Хахалин А. В., Васильева Н. В., Галстян А. М., Плотниченко В. Г. Влияние ионов Al на оптические и кинетические свойства эпитаксиальных пленок  $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ . – Прикладная физика. – 2015. – № 4. – С. 5-9.
3. **Васильев Д. А.**, Спасский Д. А., Омельков С. И., Васильева Н. В., Хахалин А. В., Плотниченко В. Г. Исследование оптического поглощения и фотолюминесценции в эпитаксиальных пленках  $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ , выращенных из содержащих Pb растворов-расплавов. – Квантовая электроника. – 2017. – V. 47. – № 10. – С. 922-926.
4. Alekhin M. S., Renger J., Kasperczyk M., Douissard P.-A., Martin T., Zorenko Y., **Vasil'ev D. A.**, Stiefel M., Novotny L., Stampanoni M. STED properties of  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ , and  $Eu^{3+}$  doped inorganic scintillators. - Optics Express. - 2017. - V. 25. – Issue 2. - P. 1251-1261.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Кристаллическая структура гранатов

Природные и синтетические гранаты являются кристаллами кубической сингонии (пространственная группа  $O_h^{10} - Ia3d$ , точечная группа –  $m3m$ , формула симметрии –  $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ ) [24, 26-34]. Научная история гранатов началась с 1929 года после расшифровки G. Menzer пространственной группы гранатовой структуры [26]. Природные гранаты являются силикатами [28], например, для пироба химическую формулу следует писать так:  $Mg_{24}Al_{16}(SiO_4)_{24}$  (элементарная ячейка состоит из 160 ионов [30]), но эта формула довольно громоздкая, поэтому договорились уменьшить все коэффициенты в 8 раз и получили более удобную для различных операций формулу:  $A_3B_2[SiO_4]_3$ , где позицию А замещают двухвалентные ионы: кальций, магний, железо или марганец, а позицию В – трёхвалентные: алюминий, железо или хром [27-29]. Ионы кислорода в структуре гранатов образуют решетку, состоящую из трех типов координационных многогранников (подрешеток), в центре которых находятся катионы, а в вершинах - ионы кислорода, с общей химической формулой [24,30]:



Ионы *C* окружены додекаэдром (искаженный куб) из восьми ионов  $O^{2-}$ , ионы *A* окружены октаэдром из шести ионов  $O^{2-}$ , а ионы *D* окружены тетраэдром из четырёх ионов  $O^{2-}$ , как показано на рисунке 1.1 для монокристалла  $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$  (GAGG) [24]. Основываясь на размерах ионов, активированные редкоземельные ионы (РЗИ) в основном входят в додекаэдрические *C* подрешётки, тогда как переходные металлы занимают октаэдрические и/или тетраэдрические подрешётки в гранатовой структуре. Для монокристалла GAGG подрешётку *C* занимают ионы  $Gd^{3+}$ , тогда как в обеих *A* и *D* подрешётках случайным образом распределены ионы  $Ga^{3+}$  и  $Al^{3+}$  [35]. Ионные радиусы  $Al^{3+}$  (IV-координация),  $Al^{3+}$  (VI),  $Ga^{3+}$  (IV), и

$\text{Ga}^{3+}(\text{VI})$ , составляют 0.39, 0.54, 0.47 и 0.62 Å соответственно [24]. Однако, в работе [36] показано, что ионы  $\text{Ga}^{3+}$  в гранате  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$  и 4.0) предпочитают занимать  $D$  подрешётку из-за большой ковалентной связи между Ga-O по сравнению с Al-O и необходимости уменьшения силы отталкивания катион-катион.

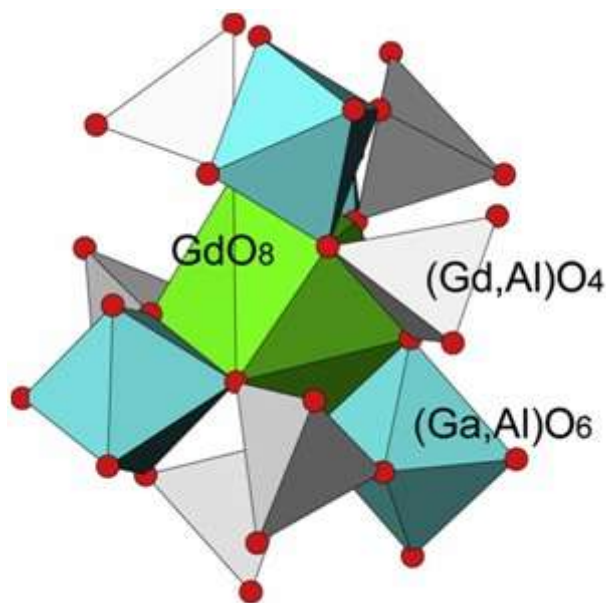


Рисунок 1.1. Схематическое изображение структуры граната GAGG [24].

При синтезе эпитаксиальных гранатовых пленок методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  в состав пленки в качестве примеси входят компоненты растворителя: ионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ , а также ионы  $\text{Pt}^{4+}$  из-за растворения платинового тигля [13,37,38]. Ионы  $\text{Pb}^{2+}$  из-за своего большого ионного радиуса 1.29 Å замещают в структуре граната ионы  $\text{Gd}^{3+}$  с радиусом 1.053 Å [39]. Размеры кристаллических подрешеток в гранате следующие:  $1.02 < C < 1.41$  Å,  $0.53 < A < 1.02$  Å,  $0.39 < D < 0.53$  Å [30], поэтому ионы  $\text{Pb}^{4+}$  (0.775 Å),  $\text{Pt}^{4+}$  (0.625 Å) и  $\text{Ce}^{4+}$  (0.80 Å) замещают ионы в  $A$  подрешётке, а ионы  $\text{Ce}^{3+}$  (1.14 Å) замещают ионы в  $C$ - подрешетке [40,41]. Замечено, что в сцинтилляционных оксидах (гранатах, ортосиликатах, перовскитах) ионы  $\text{Pb}^{2+}$  гасят излучение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  [13].



## 1.2 Рост монокристаллических гранатовых пленок методом жидкофазной эпитаксии

Интерес к эпитаксиальным гранатовым пленкам вызван развитием в 70-х годах XX столетия запоминающих устройств на цилиндрических магнитных доменах (ЦМД) [33,42,43], магнитооптических устройств при использовании висмут-содержащих феррит-гранатовых пленок [44] и интегральных оптических устройств на основе пленочных лазеров, например  $Y_3Al_5O_{12}:Nd, Er, Yb, Ho, Tm$  [38, 45,46]. Гранатовые пленки выращивают методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов, содержащих гранатообразующие оксиды и растворитель, в качестве которого используют оксиды  $PbO-B_2O_3$ ,  $PbO-PbF_2-B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3-B_2O_3$ ,  $PbO-Bi_2O_3-B_2O_3$ ,  $BaO-BaF_2-B_2O_3$ ,  $BaO-B_2O_3-BaF_2$  и редко  $MoO_3-LiO_2$  [13,47-49]. Выращивание пленок осуществляется на ориентированных гранатовых подложках в основном на  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) и  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGG), при температурах ниже температуры насыщения  $T_s$  (температуры ликвидуса) раствора-расплава. Рост пленок стараются проводить в температурной метастабильной области, в которой их рост начинается на атомно-гладкой поверхности подложки, благодаря чему кристаллическая структура и ориентация пленки являются продолжениями кристаллической структуры подложки [13]. Метастабильное состояние – это сохранение системой равновесия в температурной области, несколько ниже равновесной [50]. Кроме метастабильной области в многокомпонентных растворах-расплавах существуют ещё две – стабильная и лабильная. В стабильной области не происходит рост кристаллов, т.к. это область ненасыщенных растворов. В лабильной области кристаллизация возможна при любых заданных параметрах. Автор работы [47] Чани В.И., основываясь на многочисленных исследованиях проведенных по росту феррит-гранатовых пленок характеризует метастабильную область как область составов растворов-расплавов, в которой фаза граната образуется только при наличии в системе изоморфной структуры, в противном случае кристаллизуется лишь фаза с негранатовой структурой. Наилучшего

качества сцинтилляционные пленки, выращенные из свинецсодержащего раствора-расплава, получены при малом переохлаждении  $\Delta T = T_s - T_g$ , где  $T_g$  – температура роста. Определено, что при малом  $\Delta T$  в пленках YAG:Ce и LuAG:Ce концентрация ионов  $Pb^{2+}$  ниже 50 вес. ppm [13].

Для выращивания пленок хорошего кристаллографического качества необходимо, чтобы расхождение в параметрах решёток подложки ( $a_{sub}$ ) и монокристаллической плёнки ( $a_{SCF}$ ) (относительное рассогласование)  $m=(a_{SCF}-a_{sub})/a_{sub} \times 100\%$  было меньше 0.1 % [39]. Экспериментально показано, что максимальное  $m$  может составлять от -1.55 % до +0.71 % для пленок серии  $(Gd,Y)_3(Al,Ga,Sc)_5O_{12}:Ce$ , выращенных на GGG подложках (таблица 1.1). Наилучшее кристаллографическое качество получено на пленке  $Gd_2YGa_3Al_{1.25}Sc_{0.75}O_{12}:Ce$  с  $m=0.06$  %. Температуры насыщения и роста для плёнок состава  $(Gd,Y)_3(Al,Ga,Sc)_5O_{12}:Ce$  составляли  $T_s=990-1050$  °C и  $T_g=940-1000$  °C соответственно. Из-за большого ионного радиуса  $Pb^{2+}$  (1,29 Å), который замещает в структуре граната ион  $Gd^{3+}$  (1,053 Å), увеличивается параметр решётки граната и формируются пары  $Pb^{2+}-Pb^{4+}$ . По тому же механизму в плёнках  $(Gd,Y)_3(Al,Ga,Sc)_5O_{12}:Ce$  могут образовываться пары  $Pb^{2+}-Ce^{4+}$  [39].

Таблица 1.1. Относительное рассогласование  $m$  параметров решётки плёнок  $(Gd,Y)_3(Al,Ga,Sc)_5O_{12}$  и подложки GGG.

SCF состав	$m$ , %
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	+0,71
$Gd_3Ga_5O_{12}$	+0,37
$Gd_3Ga_5O_{12}:Ce$	+0,46
$Gd_3Ga_{4.5}Al_{0.5}O_{12}:Ce$	-0,55
$Gd_3Ga_4AlO_{12}:Ce$	-0,60
$Gd_3Ga_{3.5}Al_{1.5}O_{12}:Ce$	-1,11
$Gd_2YGa_{3.5}Al_{1.5}O_{12}:Ce$	-1,55
$Gd_2YGa_3Al_{1.25}Sc_{0.75}O_{12}:Ce$	-0,06
$Gd_2YGa_{2.25}Al_{1.25}Sc_{1.5}O_{12}:Ce$	+0,59

Методом ЖФЭ были проведены эксперименты по росту SCF  $Gd_{3-x}Lu_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}:Ce$  при  $x = 1.5-0$  и  $y = 1.5-3.0$  из переохлажденных растворов-расплавов  $PbO-B_2O_3$  и  $BaO-B_2O_3-BaF_2$  на  $Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$  (GAGG) подложках с ориентацией (100) с параметром решетки  $a_{GAGG} = 12,228 \text{ \AA}$  [51]. Выращены три серии SCF  $Gd_{3-x}Lu_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}:Ce$  при  $x = 1.5, 1.0, 0$  и  $y = 1.5-3.0$  оптически качественных пленок. Относительное рассогласование  $m$  изменялось от  $-0.92 \%$  до  $+0.15 \%$  (таблица 1.2).

Таблица 1.2. Относительное рассогласование  $m$  параметров решётки плёнок  $Gd_{3-x}Lu_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}:Ce$ , выращенных из растворов-расплавов  $PbO-B_2O_3$  и  $BaO-B_2O_3-BaF_2$ , и подложки GAGG, тип подложки.

SCF состав (раствор-расплав)	Подложка	$m, \%$
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (PbO)	YAG	-
$Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ (PbO)	YAG	-0.82
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12} :Ce$ (PbO)	GAGG	-0.73
$Gd_2Lu_1Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12} :Ce$ (PbO)	GAGG	-0.52
$Gd_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}:Ce$ (PbO)	GAGG	-0.49
$Gd_3Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}:Ce$ (PbO)	GAGG	-0.32
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} :Ce$ (BaO)	GAGG	-0.92
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12} :Ce$ (BaO)	GAGG	-0.75
$Gd_3Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12} :Ce$ (BaO)	GAGG	-0.30
$Gd_3Al_{2.35}Ga_{2.65}O_{12} :Ce$ (BaO)	GAGG	+0.05
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} :Ce$ (BaO)	GAGG	+0.15

Пленки, выросшие из  $PbO$  - содержащего раствора-расплава, содержали ионы  $Pb^{2+}$ , обычно в концентрации ниже 30 ppm, которые уменьшают световыход. Поэтому в работе [51] рассматривается использование  $BaO-B_2O_3-BaF_2$  раствора-расплава, поскольку его компоненты не загрязняют пленку и оказывают очень малый отрицательный эффект на сцинтилляционные свойства, как в случае

использования  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . К сожалению, высокая вязкость  $\text{BaO}$  – содержащего раствора-расплава приводит к образованию различных макроскопических дефектов и сильно увеличивает шероховатость поверхности SCF.

Наиболее близкими к теме диссертации являются работы [18,25], в которых сообщается о росте, оптических и люминесцентных свойствах эпитаксиальных пленок  $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x=2.7, 3.0, 3.3, 3.6$  и  $\text{Gd}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 0.00, 0.22, 0.31, 0.38$  (концентрация Ga – 5, 3.9, 3.45, 3.1) соответственно.

Высокой чистоты монокристаллические пленки  $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x=2.7, 3.0, 3.3, 3.6$  были выращены методом ЖФЭ из  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaF}_2$  растворов-расплавов на (100)-ориентированных подложках из  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (YGG) монокристаллов, обеспечивающих удовлетворительное согласование параметров решеток [18]. Температура роста находилась в диапазоне  $1060 - 1064^\circ\text{C}$ . Рост осуществлялся на подложке диаметром 20 мм и толщиной 0.5 мм. После роста подложку с пленкой обрезали до диска 10 мм в диаметре. Толщина пленок составляла от 11 до 28 мкм. После пленки покрывали слоем алюминия толщиной примерно 50 нм, как это делают в промышленных сцинтилляторах.

Двадцать девять образцов (пленка-подложка-пленка) размера 10 мм x 15 мм были выращены на (111)-ориентированных GGG подложках из переохлажденных  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  растворов-расплавов [25]. Составы растворов-расплавов и ростовые параметры пленок представлены в таблице 1.3. Рост пленок осуществлялся при концентрации оксида гадолиния  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$  мол. %.

Пленки, выросшие из I раствора-расплава, были прозрачными и желтоватыми, а из II- IV растворов-расплавов – желтовато-зеленые. При выращивании пленок из V раствора-расплава обнаружены две области роста. При  $\Delta T < 20^\circ\text{C}$  пленки были прозрачными и желтовато-зелеными. При  $20^\circ\text{C} < \Delta T < 101^\circ\text{C}$  пленки были прозрачными и фиолетовыми. Подробный список условий роста эпитаксиальных пленок приведен в таблице 1.4.

Таблица 1.3. Состав раствора-расплава и ростовые параметры пленок  $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}:Ce$ .

Номер серии	$C(CeO_2)$ (мол. %)	$C(Al_2O_3)$ (мол. %)	Температурный диапазон $\delta T, ^\circ C$	Переохлаждение $\Delta T, ^\circ C$ (min-max)	Толщина, $h_{max}$ ( $\mu m$ )	Скорость роста, $f_{max}$ (МКМ/МИН)
I	0.2	-	987-966	4-82	10.8	0.30
II	0.2	1.0	939-932	6-34	17.8	0.32
III	0.2	1.5	940-934	4-40	19.2	0.32
IV	0.2	2.0	939-934	4-49	17.0	0.28
V	0.03	2.0	985-962	8-101	15.9	0.37

Примечание.  $\delta T$  – диапазон температур, в котором находится температура насыщения ( $T_s$ ).  $\Delta T$  – переохлаждение,  $\Delta T = T_s - T_g$ , где  $T_g$  – температура роста.

Таблица 1.4. Характеристика ростовых условий эпитаксиальных пленок  $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}:Ce$ . Химический состав пленок определен с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Номер пленки	$C(CeO_2)$ (мол. %)	$C(Al_2O_3)$ (мол. %)	Состав пленки	Температура роста, $T_g, ^\circ C$	Переохлаждение, $\Delta T, ^\circ C$	Время роста, $t_g$ (min)	Толщина, $h$ ( $\mu m$ )	Скорость роста, $f$ ( $\mu m/min$ )	Максимальное положение полос поглощения $Pb^{2+}$ , $\lambda$ , (nm)	Максимальное положение полос поглощения $Ce^{3+}$ , $\lambda$ , (nm)	
										1 полоса	2 полоса
I-1	0.2	-	$Pb_{0.02}Ce_{0.03}Gd_{2.95}Ga_5O_{12}$	917	53	15	3.6	0.24	282	346	426
I-2	0.2	-	$Pb_{0.01}Ce_{0.02}Gd_{2.97}Ga_5O_{12}$	926	44	60	10.8	0.18	282	346	426
II-1	0.2	1.0	$Pb_{0.05}Ce_{0.04}Gd_{2.91}(Al_{0.22}Ga_{0.78})_5O_{12}$	924	14	5	1.6	0.32	280	343	432
II-2	0.2	1.0	$Pb_{0.01}Ce_{0.03}Gd_{2.96}(Al_{0.21}Ga_{0.79})_5O_{12}$	924	14	70	17.8	0.26	-	343	432
III-1	0.2	1.5	$Pb_{0.01}Ce_{0.05}Gd_{2.94}(Al_{0.31}Ga_{0.69})_5O_{12}$	926	12	60	19.2	0.32	-	342	435
IV-1	0.2	2.0	$Pb_{0.01}Ce_{0.06}Gd_{2.93}(Al_{0.38}Ga_{0.62})_5O_{12}$	934	4	60	17.0	0.28	-	341	438
IV-2	0.2	2.0	$Pb_{0.03}Ce_{0.06}Gd_{2.91}(Al_{0.38}Ga_{0.62})_5O_{12}$	919	19	5	1.4	0.28	278	341	438
V-1	0.03	2.0	$Pb_{0.02}Ce_{0.01}Gd_{2.97}(Al_{0.38}Ga_{0.62})_5O_{12}$	962	8	60	15.9	0.27	278	341	438
V-2	0.03	2.0	$Pb_{0.1}Gd_{2.9}(Al_{0.35}Ga_{0.65})_5O_{12}$	909	61	5	1.2	0.23	278	-	-
V-3	0.03	2.0	$Pb_{0.01}Gd_{2.99}(Al_{0.37}Ga_{0.63})_5O_{12}$	934	36	30	11.2	0.37	-	-	-
V-4	0.03	2.0	$Pb_{0.02}Ce_{0.01}Gd_{2.97}(Al_{0.4}Ga_{0.6})_5O_{12}$	961	9	5	1.1	0.21	278	341	438

При росте пленок в объеме тигля и на платиновом держателе обнаружена спонтанная кристаллизация кристаллов граната в форме тетрагон-триоктаэдра с гранями {211} (рисунок 1.2).

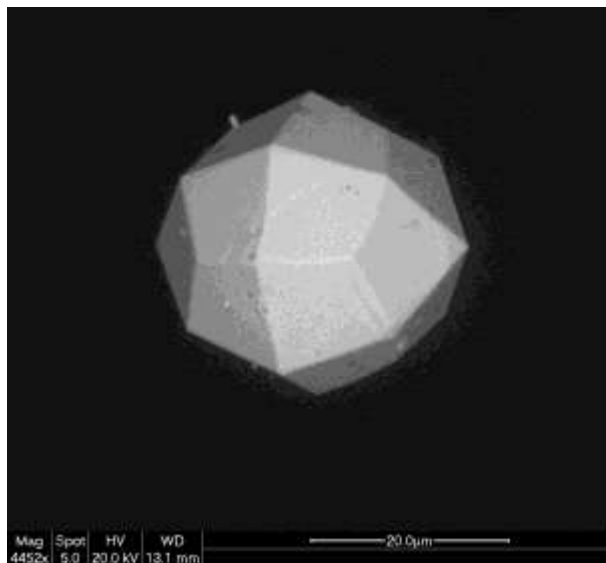


Рисунок 1.2. Микрофотография спонтанно выросших из II раствора-расплава монокристаллов граната состава  $\text{Pb}_{0.03}\text{Ce}_{0.08}\text{Gd}_{2.88}(\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75})_5\text{O}_{12}$  [25].

Таким образом, выращивание сцинтилляционных гранатовых пленок в основном осуществлялось из двух растворов-расплавов:  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaF}_2$ . Наилучшего кристаллографического качества были получены сцинтилляционные пленки, выращенные из  $\text{PbO}$  - содержащего раствора-расплава при малом переохлаждении. Пленки, выращенные из  $\text{BaO}$  – содержащего раствора-расплава имели макроскопические дефекты.

### 1.3 Оптическое поглощение монокристаллов и эпитаксиальных пленок $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ , активированных ионами Ce

Спектры поглощения, измеренные в ультрафиолетовом и видимом диапазонах при комнатной температуре, монокристалла GGG, выращенного методом Чохральского (толщина 0.51 мм), и плёнок GGG (толщина  $2 \times 22.9$  мкм) и GGG:Ce (толщина  $2 \times 17$  мкм), выращенных методом жидкофазной эпитаксии из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  на подложках GGG представлены на рисунке 1.3 [21].

На рисунке 1.3 наблюдаются узкие линии в районе 275 нм и 307 нм соответствующие поглощению иона  $Gd^{3+}$ . Узкая линия поглощения в области 275 нм перекрывается широкой линией поглощения с максимумом при 280 нм соответствующей поглощению иона  $Pb^{2+}$ , который входит в состав эпитаксиальной плёнки из раствора-расплава. Интенсивность этой полосы поглощения в плёнках без добавления иона Се меньше в 4.8 раз, чем в плёнках GGG:Ce. Максимумы на длинах волн 346 и 426 нм соответствуют  $4f \rightarrow 5d$  переходам в ионе  $Ce^{3+}$  [21].

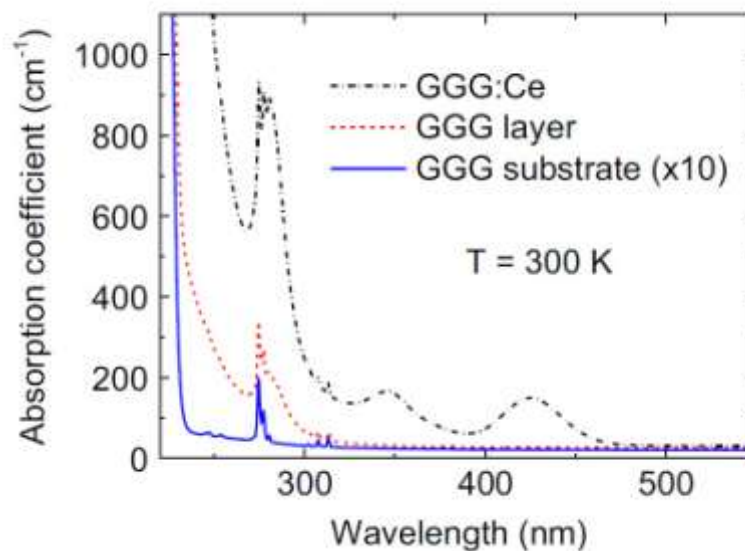


Рисунок 1.3. Спектры поглощения GGG подложки, GGG и GGG:Ce эпитаксиальных плёнок в ультрафиолетовом и видимом диапазоне при комнатной температуре [21].

Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности эпитаксиальных пленок  $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$  представлены на рисунках 4, 5, 6 и 7 [25]. Полоса поглощения с максимумом при 282 нм ( $35460 \text{ cm}^{-1}$ ), наблюдаемая в пленке  $Pb_{0.02}Ce_{0.03}Gd_{2.95}Ga_5O_{12}$ , соответствует электронному переходу  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  в ионах  $Pb^{2+}$  ( $6s^2$ ) (рисунок 1.4, кривая 1). С введением  $Al_2O_3$  в шихту в концентрациях 1 и 2 мол. % наблюдается сдвиг максимума этой полосы от 280 нм

(35710  $\text{cm}^{-1}$ ) (рисунок 4, кривая 2) до 278 нм (35970  $\text{cm}^{-1}$ ) (рисунок 1.4, кривая 3) соответственно.

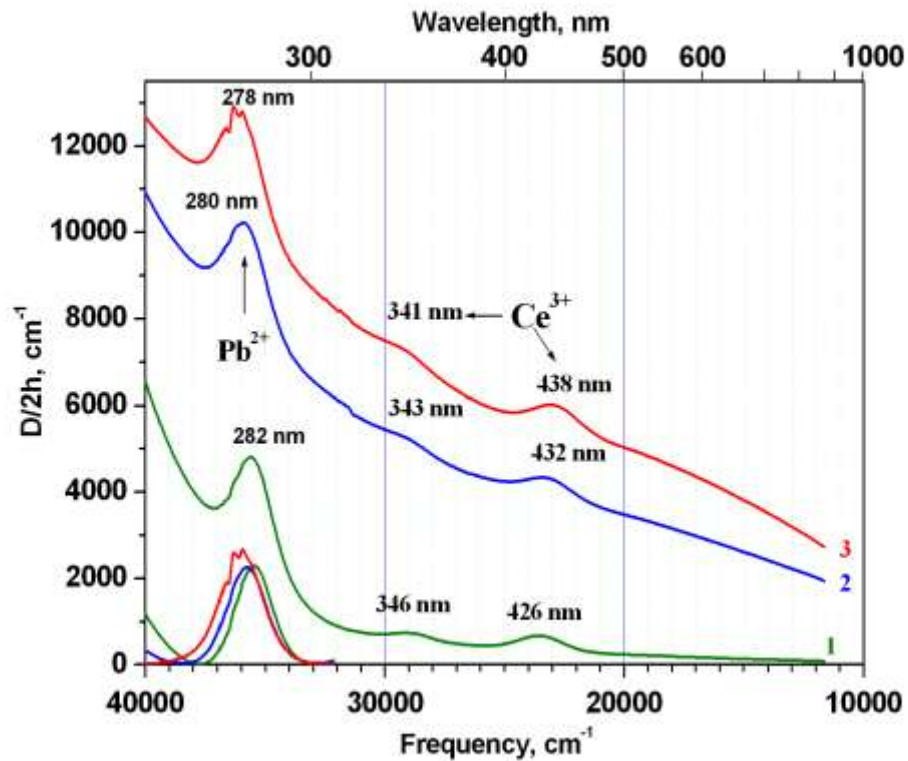


Рисунок 1.4. Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности пленок: (1) пленка I-1,  $h = 3.6$  мкм; (2) пленка II-1,  $h = 1.6$  мкм, 1.0 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (3) пленка IV-2,  $h = 1.4$  мкм, 2.0 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; номера идентифицируют пленки, как указано в таблице 4 [25].

В пленке  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.95}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  также наблюдаются две полосы поглощения: первая с максимумом при 346 нм ( $28900 \text{ cm}^{-1}$ ) и вторая при 426 нм ( $23470 \text{ cm}^{-1}$ ). Эти полосы соответствуют  $4f (^2F_{5/2,7/2}) - 5d$  электронным переходам в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  (рисунок 1.4, кривая 1). Введение ионов  $\text{Al}^{3+}$  в состав пленок приводит к сдвигу полос поглощения, связанных с ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . Для пленок, выращенных из серий II и IV, положение максимумов первой полосы поглощения было на 343 нм ( $29150 \text{ cm}^{-1}$ ) и 341 нм ( $29330 \text{ cm}^{-1}$ ), а положение максимумов второй полосы поглощения - на 432 нм ( $23150 \text{ cm}^{-1}$ ) и 438 нм ( $22830 \text{ cm}^{-1}$ ), соответственно (рисунок 1.4, кривые 2,3). Таким образом, первая полоса поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$



сдвигается в коротковолновую часть спектра, а вторая полоса поглощения ионов  $Ce^{3+}$  сдвигается в длинноволновую часть при увеличении концентрации  $C(Al_2O_3)$  в шихте (рисунок 1.5). Сдвиг полос поглощения связанных с ионами  $Ce^{3+}$  с увеличением  $C(Al_2O_3)$  согласуется с тенденцией, наблюдаемой в монокристаллах, и обусловлен изменением расщепления уровней иона церия в кристаллическом поле [52].

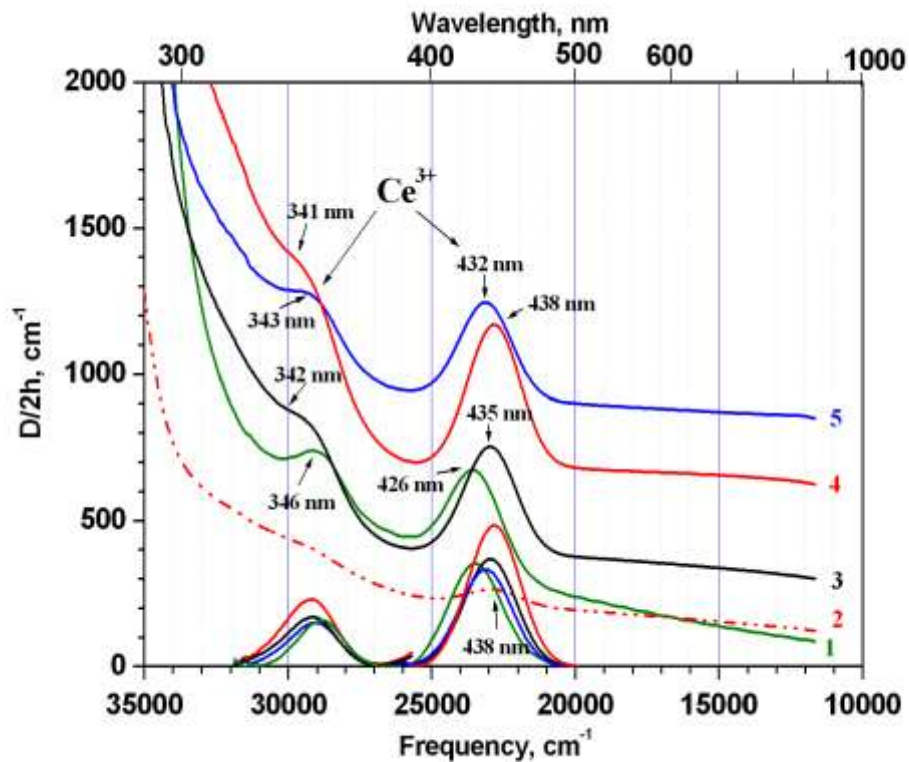


Рисунок 1.5. Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности пленок: (1) пленка I-1,  $h = 3.6$  мкм; (2) пленка V-1,  $h = 15.9$  мкм, 2.0 мол. %  $Al_2O_3$ ; (3) пленка III-1,  $h = 19.2$  мкм, 1.5 моль. %  $Al_2O_3$ ; (4) пленка IV-1,  $h = 17.0$  мкм, 2.0 мол. %  $Al_2O_3$ ; (5) пленка II-2,  $h = 17.8$  мкм, 1.0 мол. %  $Al_2O_3$ ; номера идентифицируют пленки, как указано в таблице 4 [25].

В спектральных зависимостях нормализованной оптической плотности пленок, выращенных из V серии раствора-расплава, также наблюдается полоса с максимумом при 278 нм ( $35970\text{ см}^{-1}$ ), соответствующая электронному переходу  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  в ионах  $Pb^{2+}$  (рисунок 1.6) [53,54]. Наблюдаются две новые полосы

поглощения в пленках, выращенных при большом переохлаждении (рисунок 1.6, кривые 2,4). Полоса поглощения с максимумом при 319 нм ( $31350 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует переходу с переносом заряда из первой валентной подзоны, образованной уровнями  $O^{2-}$ , на уровень  $Pb^{4+}$  ( $O^{2-} + Pb^{4+} + h\nu \rightarrow Pb^{3+} + V_0^{2-}$ ), где  $V_0^{2-}$  - вакансии кислорода [53]. Широкая полоса поглощения с максимумом при 522 нм ( $19160 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует межвалентному парному переходу в ионах  $Pb^{2+}$  и  $Pb^{4+}$  ( $Pb^{2+} + Pb^{4+} + h\nu \rightarrow Pb^{3+} + Pb^{3+}$ ) (рисунок 1.6, кривые 2,4 и рисунок 1.7, кривая 2) [37,54]. В связи с появлением уровней ионов  $Pb^{4+}$  в запрещенной зоне граната, область пропускания между полосами поглощения  $O^{2-} + Pb^{4+} + h\nu \rightarrow Pb^{3+} + V_0^{2-}$  и  $Pb^{2+} + Pb^{4+} + h\nu \rightarrow Pb^{3+} + Pb^{3+}$  лежит в диапазоне 440–430 нм (фиолетовая область). Поэтому пленки, выращенные при большом переохлаждении, имели фиолетовую окраску.

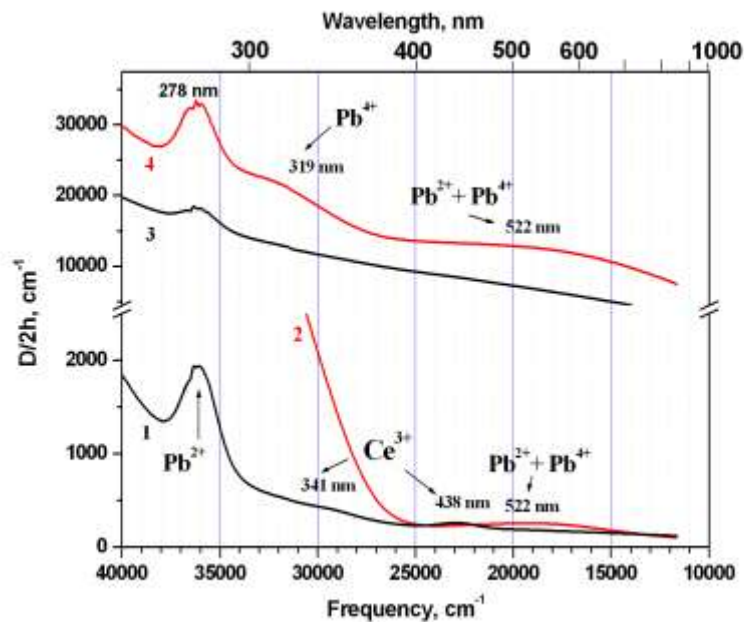


Рисунок 1.6. Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности пленок: (1) пленка V-1,  $h = 15.9 \text{ мкм}$ ,  $\Delta T = 8 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (2) пленка V-3,  $h = 11.2 \text{ мкм}$ ,  $\Delta T = 36 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (3) пленка V-4,  $h = 1.1 \text{ мкм}$ ,  $\Delta T = 9 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (4) пленка V-2,  $h = 1.2 \text{ мкм}$ ,  $\Delta T = 61 \text{ }^\circ\text{C}$ ; номера идентифицируют пленки, как указано в таблице 4 [25].

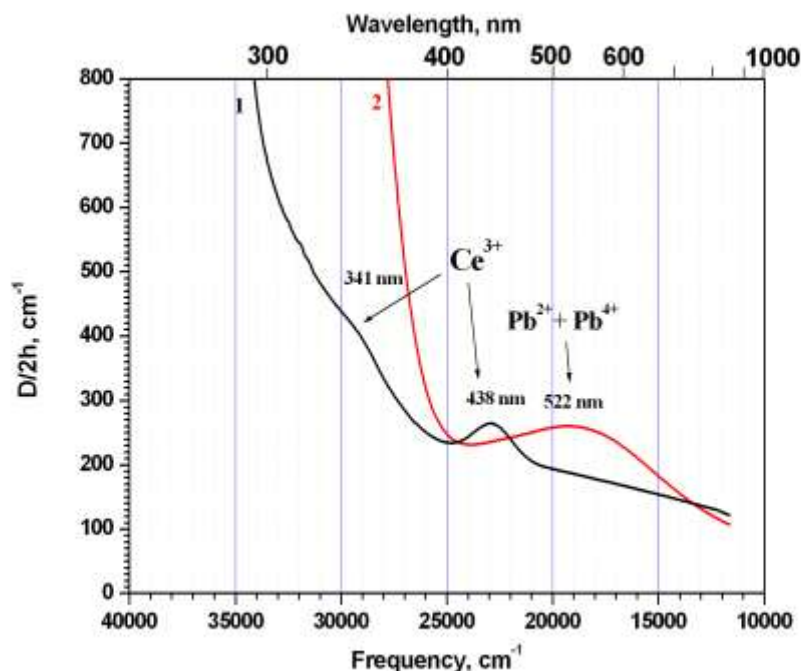


Рисунок 1.7. Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности пленок: (1) пленка V-1,  $h = 15.9$  мкм; (2) пленка V-3,  $h = 11.2$  мкм; номера идентифицируют пленки, как указано в таблице 4 [25].

Авторы статьи [25] не обнаружили полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в этих пленках, однако две полосы поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  с максимумами на 341 нм ( $29330 \text{ cm}^{-1}$ ) и 438 нм ( $22830 \text{ cm}^{-1}$ ) наблюдаются в пленках, выращенных при малом переохлаждении (рисунок 1.6, кривые 1,3 и рисунок 1.7, кривая 1). Поэтому рост пленок, содержащих ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , осуществлялся из раствора-расплава V при переохлаждении  $\Delta T < 20^\circ\text{C}$ .

Методом  $\mu$ -PD (micro-pulling-down) были выращены монокристаллы  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (0.5 ат. %) (GAGG:Ce), активированные двухвалентными ионами Ca или Mg. Выращенные кристаллы были прозрачными, желтого цвета, диаметром 2-3 мм и длиной 15-30 мм [55]. Спектры поглощения образцов монокристаллов GAGG:Ce,Mg; GAGG:Ce,Ca представлены на рисунке 1.8. В дополнение к  $4f-5d_{1,2}$  полосам поглощения иона  $\text{Ce}^{3+}$  с максимумами на 450 и 340 нм, наблюдается полоса поглощения на длинах волн меньше 350 нм, приписываемая центру  $\text{Ce}^{4+}$  и которая усиливается с увеличением концентрации

активированных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в кристалле. Увеличение поглощения в этой области с ростом концентрации легирующих двухвалентных ионов наблюдалось в различных матрицах. Например, в монокристаллах  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) при легировании  $\text{Mg}^{2+}$  [56], в оптической керамике  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при легировании  $\text{Mg}^{2+}$  [57] и поликристаллических порошках  $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{BO}_3:\text{Ce}$  (1 ат. %) при легировании  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  [58]. Это явление можно объяснить возникновением центров  $\text{Ce}^{4+}$  и связанным с этим электронным переходом с переносом заряда от уровней  $\text{O}^{2-}$ , расположенным у потолка валентной зоны, на уровни основного состояния  $\text{Ce}^{4+}$  [57].

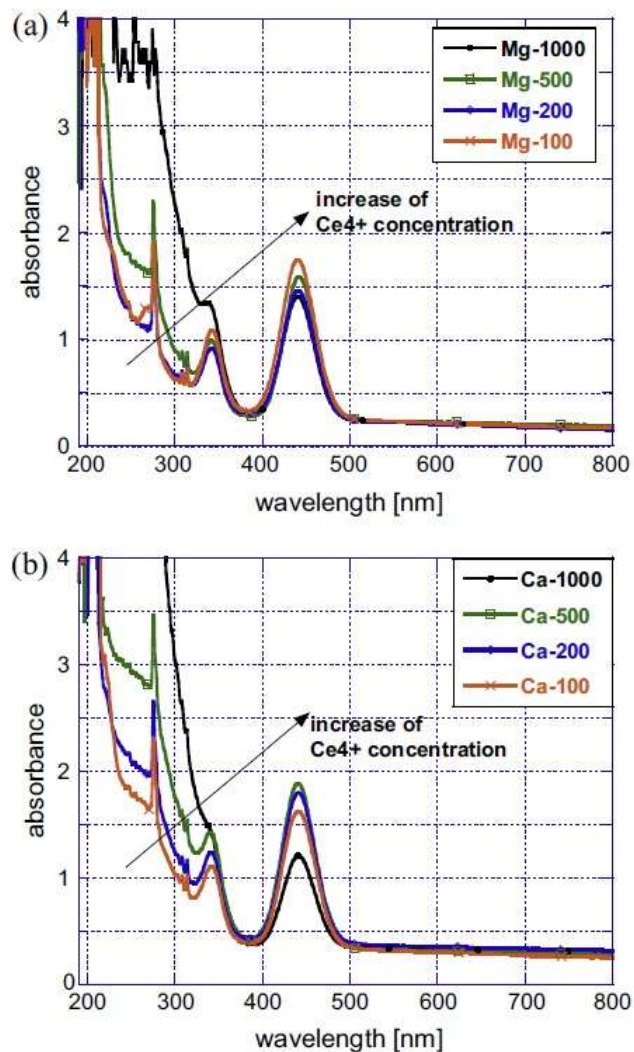


Рисунок 1.8. Спектры поглощения активированных кристаллов GAGG:Ce *a)* Mg и *b)* Ca [55].

Следует отметить, что при активировании монокристалла  $Gd_3(Ga,Al)_3O_{12}:Ce$  ионами  $Zr^{4+}$  (0.015 ат. %) наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения на длинах волн ниже 350 нм, приписываемую центрам  $Ce^{4+}$ , показанное на рисунке 1.9 [59]. Так же из рисунка видно увеличение поглощения в области меньше 350 нм при увеличении концентрации  $Mg^{2+}$  в кристалле и уменьшение интенсивности полос поглощения ионов  $Ce^{3+}$  на длинах волн 450 и 340 нм. Монокристаллы были выращены методом Чохральского с диаметром 1 дюйм.

При активировании монокристалла  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$  ионами  $Li^{1+}$  (0.15 и 1.35 мол. %) с ростом концентрации ионов  $Li^{1+}$  наблюдалось увеличение интенсивности полосы поглощения на длинах волн ниже 350 нм, приписываемую центрам  $Ce^{4+}$ , показанное на рисунке 1.10 [60].

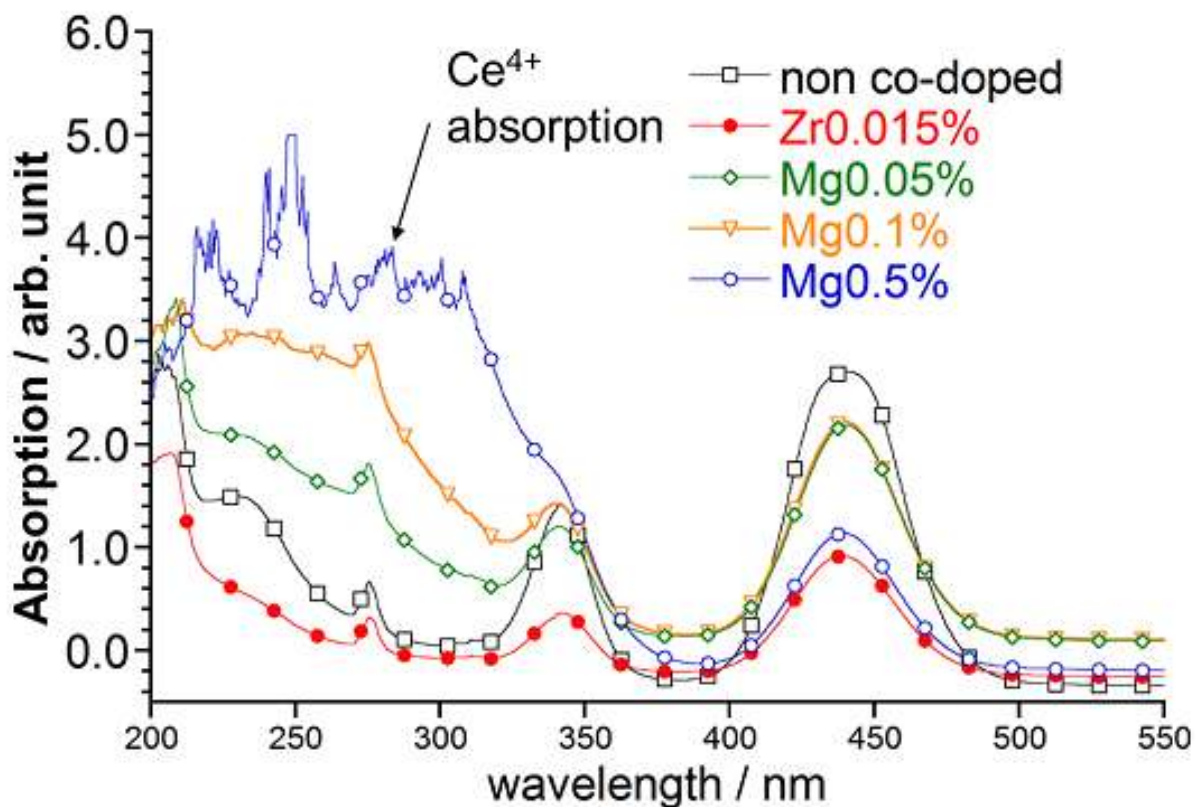


Рисунок 1.9. Спектры поглощения образцов GAGG:Ce, активированных ионами Mg или Zr [59].

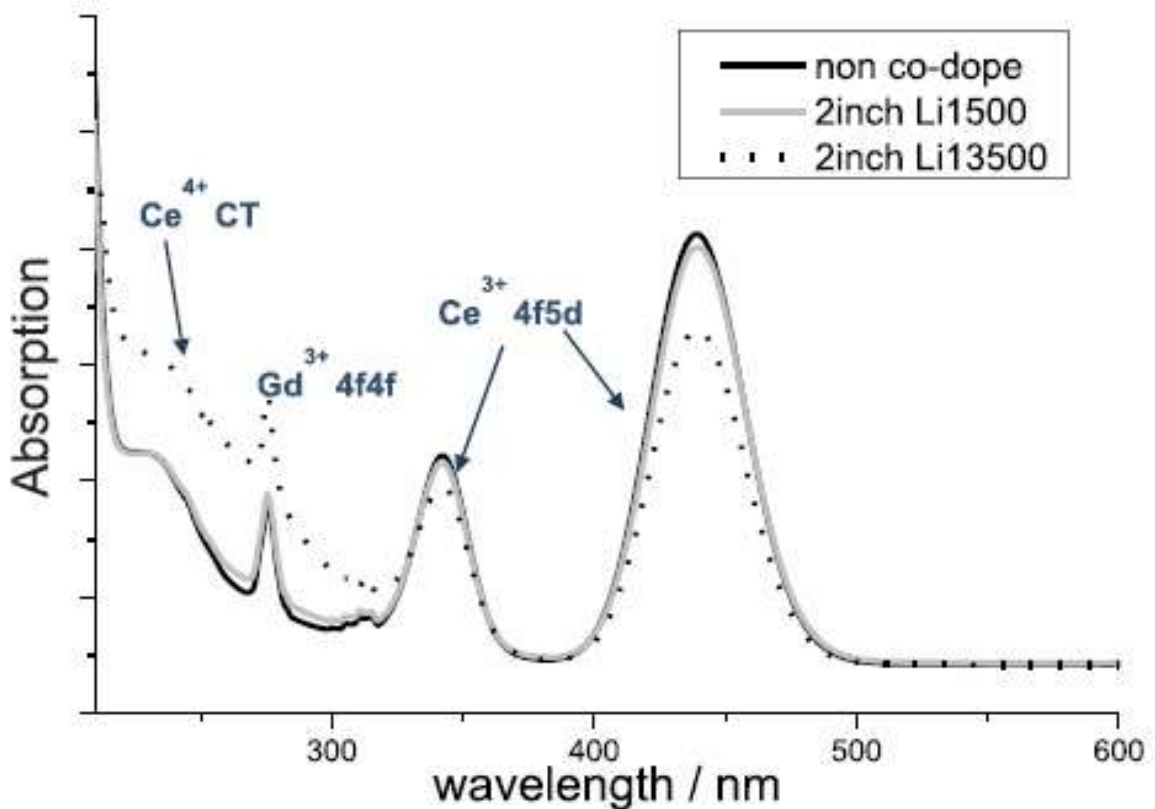


Рисунок 1.10. Спектры поглощения образцов  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ , активированных ионами  $Li^{1+}$  [60].

Следовательно, в спектрах поглощения эпитаксиальных пленок  $GdGG:Ce$  и  $GAGG:Ce$ , выращенных из переохлажденных растворов-расплавов  $PbO-B_2O_3$ , наблюдались полосы поглощения ионов  $Ce^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  и  $Pb^{2+}$  (при малом переохлаждении) и ещё пары  $Pb^{2+}$  и  $Pb^{4+}$  (при большом переохлаждении). Наблюдаемый сдвиг полос поглощения ионов  $Ce^{3+}$  с увеличением  $C(Al_2O_3)$  в шихте обусловлен изменением расщепления уровней иона  $Ce^{3+}$  в кристаллическом поле и увеличением ширины запрещенной зоны. Активирование двух- и одновалентными ионами в монокристаллах  $GAGG:Ce$  привело к образованию центров  $Ce^{4+}$ , которые увеличивают интенсивности полосы поглощения для длин волн меньше 350 нм, а активирование четырехвалентными ионами привело к уменьшению этих центров.

#### 1.4 Люминесцентные свойства монокристаллов и эпитаксиальных пленок $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ , активированных ионами Ce

Люминесценция иона  $Ce^{3+}$  в матрице  $Gd_3Ga_5O_{12}$  при комнатной температуре и атмосферном давлении полностью потушена из-за расположения уровня  $5d_1$  в зоне проводимости [19,20], но приложение давления [21] или введение в матрицу ионов Al восстанавливают свечение [22]. Применение гидростатического давления выше 30 кбар позволяет восстановить довольно сильную люминесценцию  $Ce^{3+}$  в кристаллах, выращенных Чохральским, в связи с увеличением ширины запрещенной зоны материала и одновременным снижением энергии перехода  $4f^1-5d^1$  [20]. Эпитаксиальные пленки показали очень низкую интенсивность люминесценции по сравнению с монокристаллами, выращенными методом Чохральского, при приложении давления [21]. Люминесцентные спектры монокристалла GGG:Ce и эпитаксиальной пленки GGG:Ce под давлением в 6.8 ГПа и 8.7 ГПа, соответственно, показаны на рисунке 1.11. Причина значительно более низкой эффективности люминесценции в эпитаксиальной пленке неясна. Скорее всего, это связано с дополнительным механизмом тушения люминесценции, происходящим в пленке.

Монокристалл  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$  длиной 120 мм и в диаметре 50 мм (2-дюймовый), выращенный методом Чохральского, имеет широкую полосу люминесценции с максимумом на длине волны 520 нм, что соответствует излучательному  $5d-4f$  переходу внутри ионов  $Ce^{3+}$  [22]. Радиолюминесцентный спектр кристалла GAGG:Ce (1 ат. %) представлен на рисунке 1.12.

Монокристаллы GAGG:Ce, активированные ионами  $Mg^{2+}$  или  $Zr^{4+}$  выращенные методом Чохральского имеют широкую полосу люминесценции с максимумом на длине волны 520 нм, что соответствует излучательному  $5d-4f$  переходу внутри ионов  $Ce^{3+}$  [59]. Радиолюминесцентный спектр монокристалла GAGG:Ce, активированный ионами Mg или Zr, представлен на рисунке 1.13. Интенсивность

полосы излучения иона  $\text{Ce}^{3+}$  уменьшается с ростом концентрации  $\text{Mg}^{2+}$ . Уменьшается интенсивность излучения также при активировании ионами  $\text{Zr}^{4+}$ .

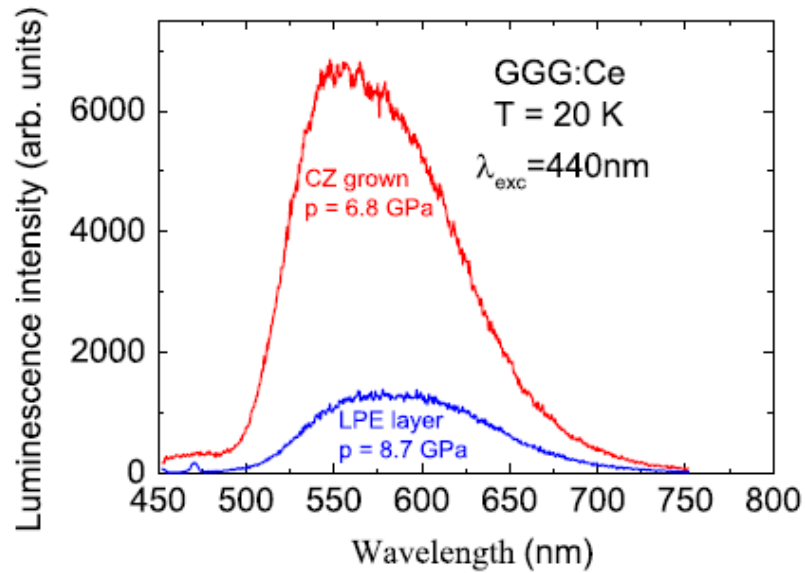


Рисунок 1.11. Спектры люминесценции монокристалла GGG:Ce (1.2 ат. %) при гидростатическом давлении 6.8 ГПа и эпитаксиальной пленки GGG:Ce при давлении 8.7 ГПа при возбуждении на 440 нм лазером при 20 К [21].

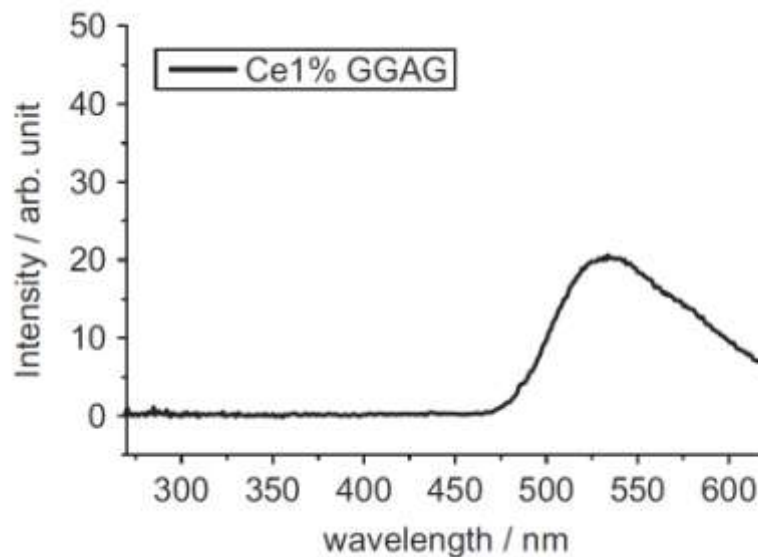


Рисунок 1.12. Радиолюминесцентный спектр монокристалла GAGG :Ce (1 ат.%) [22].



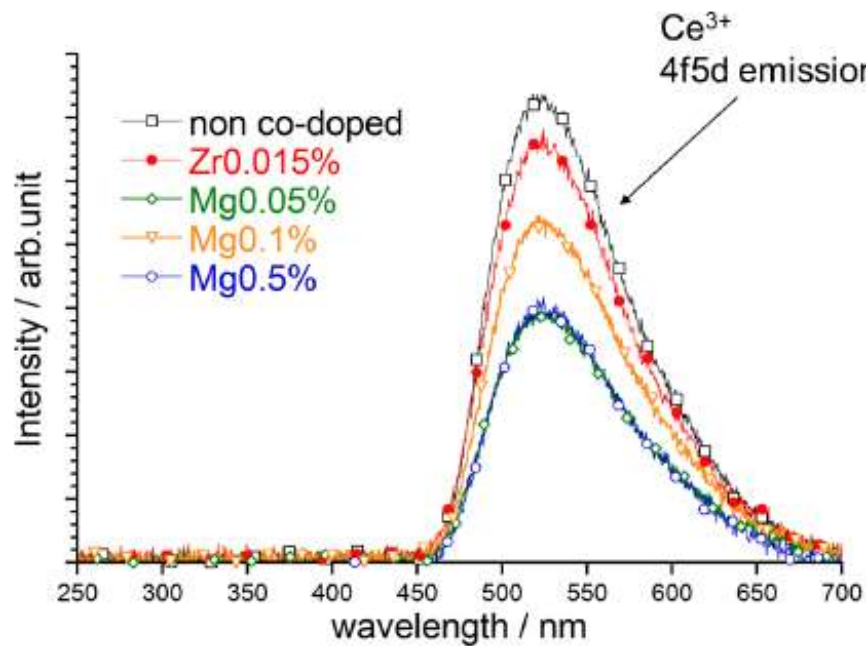


Рисунок 1.13. Радиолюминесцентный спектр монокристалла GAGG :Ce, активированный ионами Mg или Zr. Возбуждение рентгеновскими лучами источником CuK $\alpha$ , 40 кВ, 30 мА [59].

Монокристаллы 2-дюймового размера  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ , активированные ионами  $Li^{1+}$  (0.15 и 1.35 мол. %), выращенные методом Чохральского, имеют широкую полосу люминесценции с максимумом на длине волны 520 нм, что соответствует излучательному  $5d-4f$  переходу внутри ионов  $Ce^{3+}$  [60]. Радиолюминесцентные спектры кристаллов  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce, Li^{1+}$  представлены на рисунке 1.14. Видно, что при увеличении концентрации ионов  $Li^{1+}$  интенсивность излучения уменьшается. Уменьшение интенсивности полосы люминесценции с ростом концентрации одно- и двухвалентных ионов объясняется возникновением центров  $Ce^{4+}$  [55,59,60].

Дальнейшие исследования монокристаллов  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$  показали перспективность использования их в гамма-спектрометрии [7]. Для измерения спектров излучения люминесценции были отобраны образцы GAGG:Ce (10x10x5 мм<sup>3</sup>).

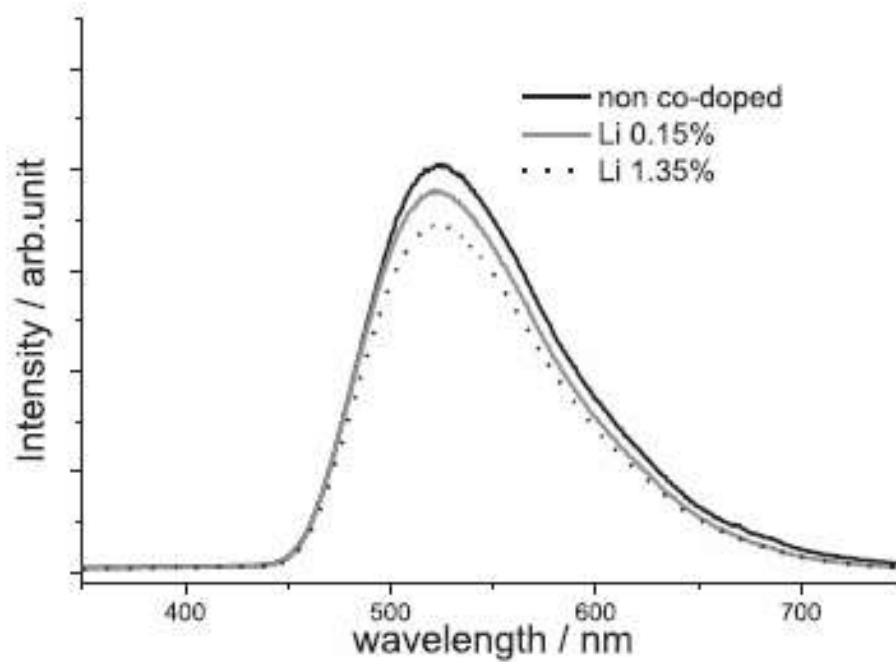


Рисунок 1.14. Радиолуминесцентный спектр монокристалла  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce, Li^{1+}$ . Возбуждение рентгеновскими лучами источником CuKa, 40 кВ, 40 мА [60].

Измерения проводились с помощью управляемого компьютером монохроматора Digikrom CM110 и возбуждались при помощи источника  $^{241}Am$  (13.7 GBq). На выходе монохроматора установлен калибратор XP2020Q Photonis PMT, работающий в режиме детектирования одиночных фотонов. Свет после сцинтиллятора дифрагируется при помощи дифракционной системы монохроматора и собирается в PMT. Анодный сигнал с PMT обрабатывается с помощью CAEN N978, а сигнал одиночных фотоэлектронных импульсов регистрируется с помощью Ortek 994 multiscaler. На спектрах, изображенных на рисунке 1.15, измеренных при комнатной температуре, наблюдается ассиметричная полоса излучения, которая хорошо обрабатывается с помощью двойной Гауссовой функции с центрами на 520 и 550 нм. Подобные эффекты также наблюдаются в гранатовых структурах и могут быть описаны переходами с нижних 5d уровней на два уровня  $^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2}$  ионов  $Ce^{3+}$ . Кроме того, обнаружена слабая полоса излучения в районе 300 нм, что характеризуется 4f-4f переходами в ионе  $Gd^{3+}$ .

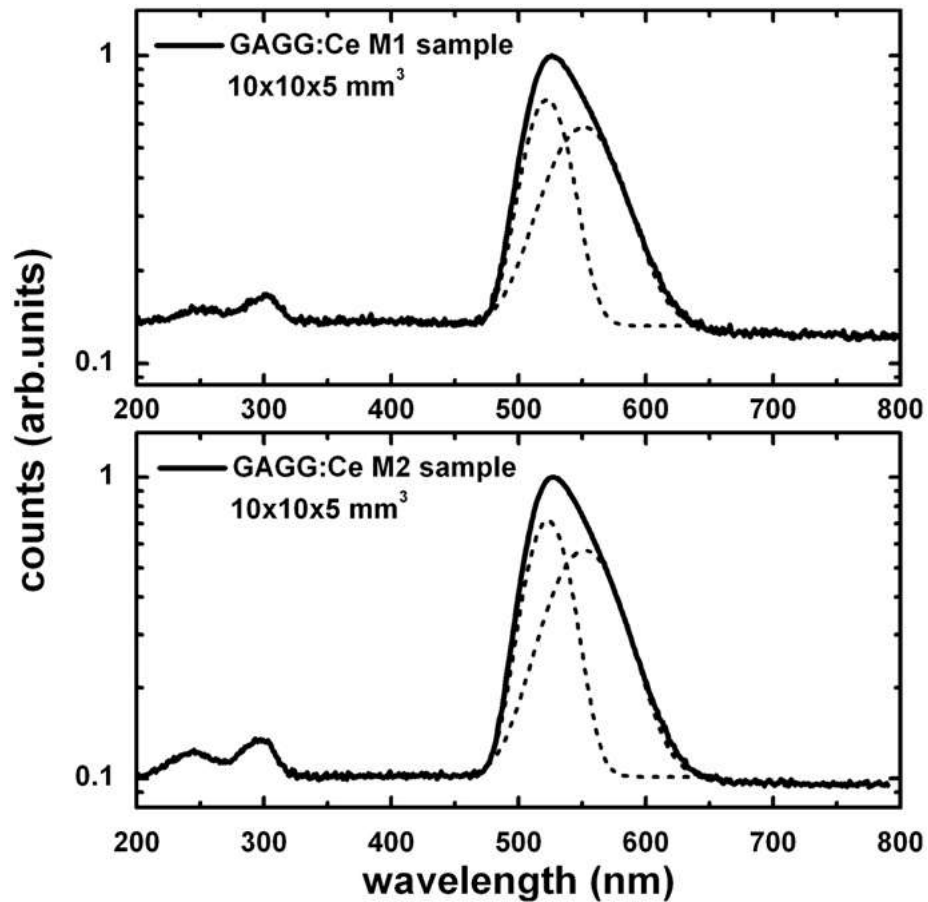


Рисунок 1.15. Спектры нормализованного излучения GAGG:Ce образцов измеренных с помощью калибратора XP2020Q Photonis PMT. Результаты были скорректированы для квантовой эффективности PMT и спектральной разрешающей способности системы [7].

Люминесцентные свойства гранатов  $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ , выращенных золь-гель методом, исследовались как функция отношения Ga/Al с целью выявления тушения в этих материалах [23]. На рисунке 1.16 изображены спектры излучения образцов  $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ , измеренных при возбуждении 445 нм при комнатной температуре. Наблюдается хорошо известная 5d–4f полоса излучения ионов  $Ce^{3+}$  в диапазоне от 460 до 750 нм. На вставке показаны нормализованные спектры, которые показывают количественный сдвиг максимума 5d полосы. Сдвиг максимума излучения в коротковолновую часть спектра осуществляется при увеличении содержания  $Ga^{3+}$ . Для  $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$  (1 ат. %) максимум излучения

находится на  $16\,665\text{ см}^{-1}$  (600 нм), а для  $\text{Gd}_3\text{Ga}_4\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ (1 ат. %) – на  $17\,828\text{ см}^{-1}$  (561 нм).

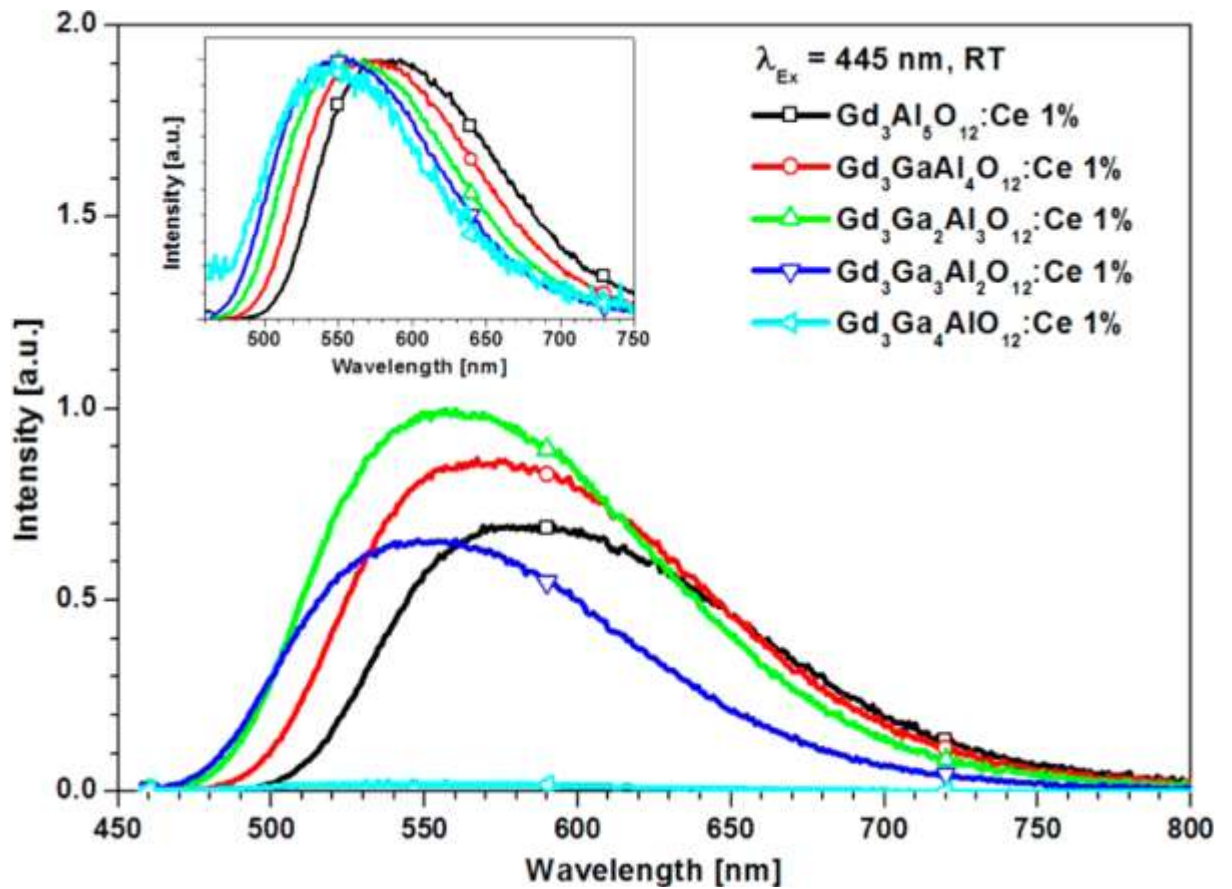


Рисунок 1.16. - Спектры излучения образцов  $\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %), измеренных при возбуждении 445 нм при комнатной температуре. На вставке показаны нормализованные спектры излучения [23].

На рисунке 1.17 показаны спектры возбуждения в интервале от 250 до 550 нм образцов  $\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . Для каждого образца спектр был измерен на длине волны максимума излучения  $\text{Ce}^{3+}$ . Наблюдаемый пик около 275 нм соответствует  $^8\text{S} \rightarrow ^6\text{I}$  переходу в ионе  $\text{Gd}^{3+}$ . Из рисунка 1.17 видно, что максимальную интенсивность излучения имеет образец с содержанием 40 % Ga ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  1 %). В таблице 1.5 приведены спектральные положения максимумов возбуждения и излучения полос 5d, полученных из рисунков 1.16 и 1.17. Также было

определено положение полос поглощения уровней  $5d_{1,2}$ . Наблюдается уменьшение расщепления этих полос с увеличением содержания  $Ga^{3+}$ .

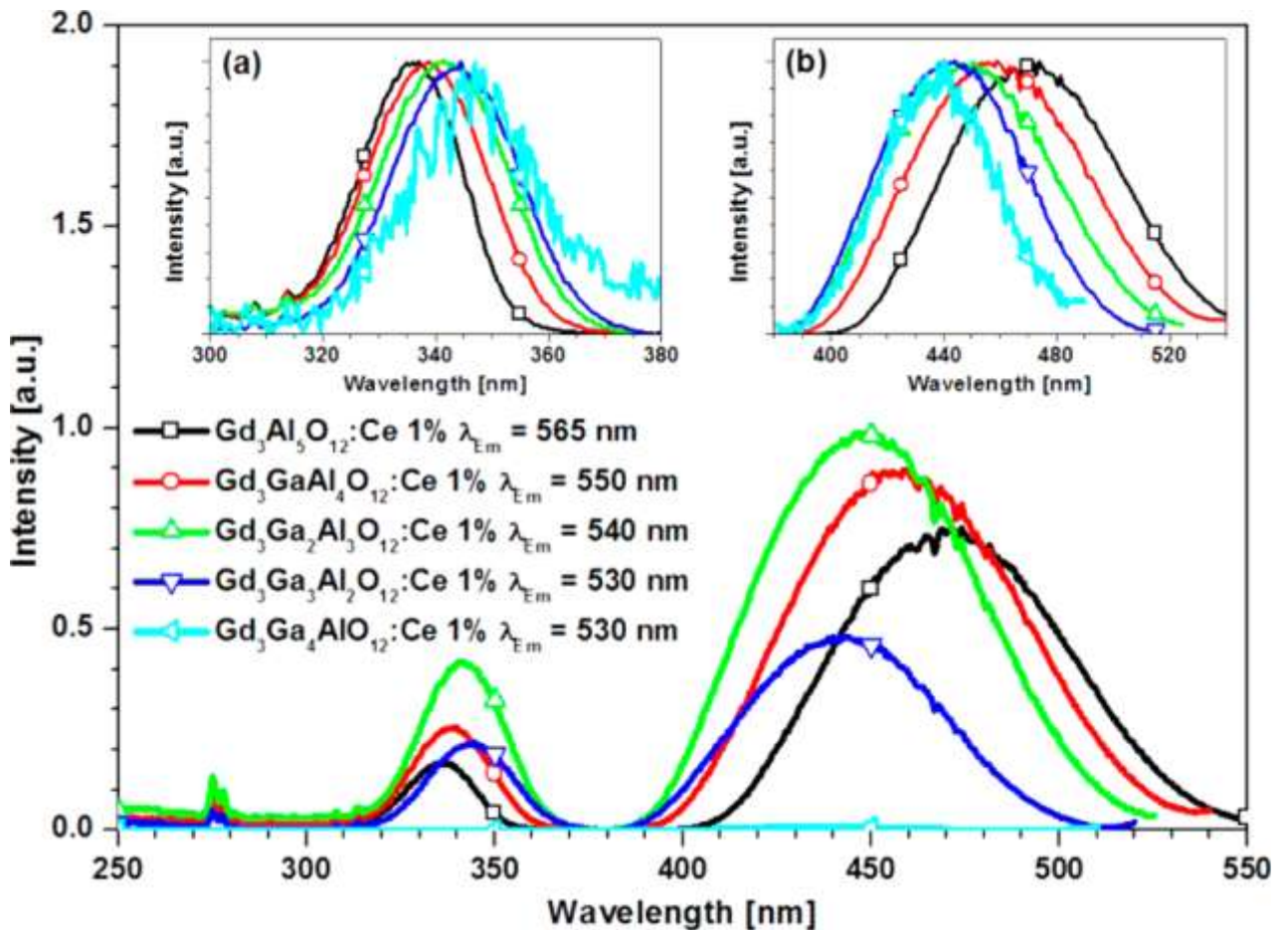


Рисунок 1.17. Спектры возбуждения образцов на длине волны максимума излучения  $Ce^{3+}$ , измеренных при комнатной температуре. Хорошо видны на вставках а и б сдвиги нормализованных полос возбуждения двух нижних  $5d$ -состояний [23].

Определенные максимумы поглощения и эмиссии самых низких  $5d$  полос используются для расчета Стоксова сдвига при комнатной температуре, который слегка увеличивается с увеличением содержания  $Ga^{3+}$ . Отметим, что фактический Стоксов сдвиг, определенный для низкой концентрации при криогенных температурах, будет меньше, чем кажущийся Стоксов сдвиг, определенный из спектров при комнатной температуре для активированных 1 ат. % образцов.

Таблица 1.5. Характеристические данные люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Gd}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) при 300 К<sup>a</sup>.

sample	excitation			emission	
	higher 5d band ( $\text{cm}^{-1}$ )	lowest 5d band ( $\text{cm}^{-1}$ )	splitting ( $\text{cm}^{-1}$ )	5d band ( $\text{cm}^{-1}$ )	Stokes' shift ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}1\%$	29762	21253	8509	16665	4588
$\text{Gd}_3\text{GaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}1\%$	29536	21850	7686	17023	4827
$\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}1\%$	29294	22343	6951	17428	4915
$\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}1\%$	29071	22621	6450	17679	4942
$\text{Gd}_3\text{Ga}_4\text{AlO}_{12}:\text{Ce}1\%$	28841	22861	5980	17828	5033
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}1\%$	28735*	23364*	5371*	20400**	—

<sup>a</sup> Максимумы возбуждения и излучения люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Gd}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  приведены вместе с энергетическим расщеплением между двумя самыми низкими 5d уровнями  $\text{Ce}^{3+}$  в этих материалах. Стоксовы сдвиги также включены. Для образца  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) значения взяты из статьи [21], \* - значения приведены при давлении окружающей среды, \*\* - для давления в 30 kbar.

Сравнительные исследования катодолюминесценции образцов сцинтилляторов: эпитаксиальных пленок  $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x=2.7, 3.0, 3.3, 3.6$  и монокристаллов YAG:Ce, YAP:Ce, CRY018 (неопубликованный кристалл) при возбуждении электронным пучком представлены на рисунке 1.18 [18]. Как видно из рисунка 1.18 максимум излучения для YAG:Ce и эпитаксиальных пленок расположен вблизи 540 нм, а для YAP:Ce и CRY018 расположен на 355 и 396 нм, соответственно. Сцинтилляционные параметры монокристаллов YAG:Ce, YAP:Ce, CRY018 и монокристаллических пленок GAGG:Ce представлены в таблице 1.6 при электронном возбуждении. Эффективность излучения была получена из спектров катодолюминесценции путем вычисления площади под кривой с использованием интегрирования. Эффективность излучения для исследованных образцов, представленная в таблице 1.6, определялась по максимально измеренной эффективности излучения пленки GAGG:Ce при  $x_{\text{Ga}} = 2.7$ .

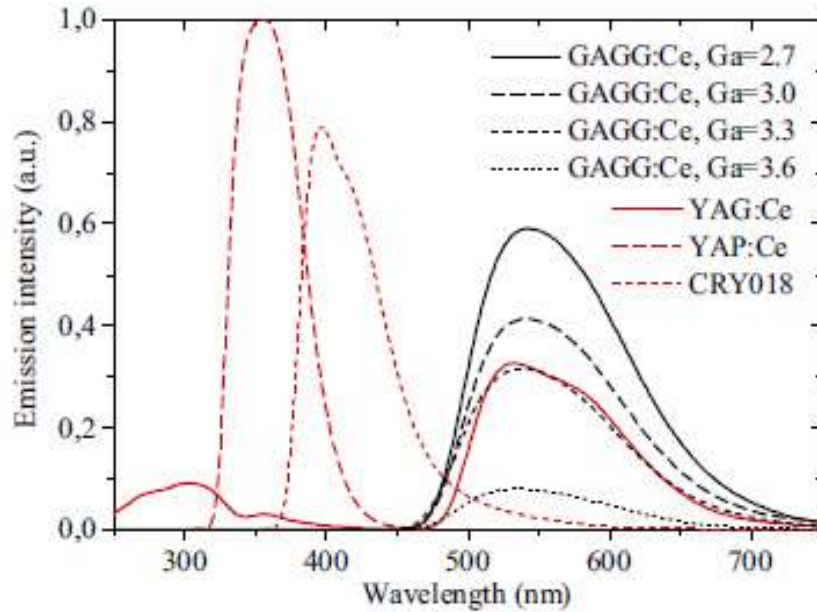


Рисунок 1.18. Спектры катодолюминесценции эпитаксиальных пленок GAGG:Ce и объемных сцинтилляционных монокристаллов YAG:Ce, YAP:Ce и CRY018 при электронном возбуждении. Спектры были скорректированы на спектральное пропускание прибора и спектральную чувствительность фотоприемника [18].

Таблица 1.6. Сцинтилляционные параметры монокристаллов YAG:Ce, YAP:Ce, CRY018 и монокристаллических пленок GAGG:Ce при электронном возбуждении.

Scintillator	Chemical formula	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Emission max. (nm)	Emission efficiency (%)	Scintillation decay (ns)	Intensity after 500 ns (%)
YAG:Ce	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	500	532	61.0	$86 \pm 4$	2.6
YAP:Ce	$\text{YAlO}_3:\text{Ce}$	500	355	75.1	$23 \pm 1$	0.32
CRY018	unpublished	500	396	71.2	$43 \pm 2$	0.002
GAGG:Ce	$\text{Ga}=2.7$ $\text{Gd}_2\text{Al}_{2.3}\text{Ga}_{2.7}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.022}$	21.9	542	100.0	$51 \pm 3$	0.067
	$\text{Ga}=3.0$ $\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.022}$	27.5	540	70.9	$36 \pm 2$	0.058
	$\text{Ga}=3.3$ $\text{Gd}_2\text{Al}_{1.7}\text{Ga}_{3.3}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.022}$	11.1	538	53.4	$22 \pm 1$	0.043
	$\text{Ga}=3.6$ $\text{Gd}_2\text{Al}_{1.4}\text{Ga}_{3.6}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.022}$	28.2	536	12.8	$8 \pm 1$	0.003

Времена затухания эпитаксиальных пленок GAGG:Ce изменялись от 51 нс (GAGG:Ce при  $x_{\text{Ga}} = 2.7$ ) до 8 нс (GAGG:Ce при наивысшем содержании Ga  $x_{\text{Ga}}=3.6$ ) (см. Таблица 1.6, Рисунок 1.19). Следовательно, с увеличением концентрации ионов  $\text{Ga}^{3+}$  наблюдается уменьшение сцинтилляционного затухания.

SEM изображение объекта во вторичных электронах при использовании в качестве сцинтиллятора эпитаксиальной пленки GAGG:Ce при  $x_{\text{Ga}} = 2.7$  получено

более качественное, чем при использовании пластинки YAG:Ce. Отношение сигнал-шум изображений равно 4.2 для GAGG:Ce при  $x_{Ga} = 2.7$  и 3.9 для YAG:Ce.

Таким образом, пленки GAGG:Ce могут быть использованы в SEM приложениях, требующих или высокой эффективности излучения или быстрого сцинтилляционного затухания.

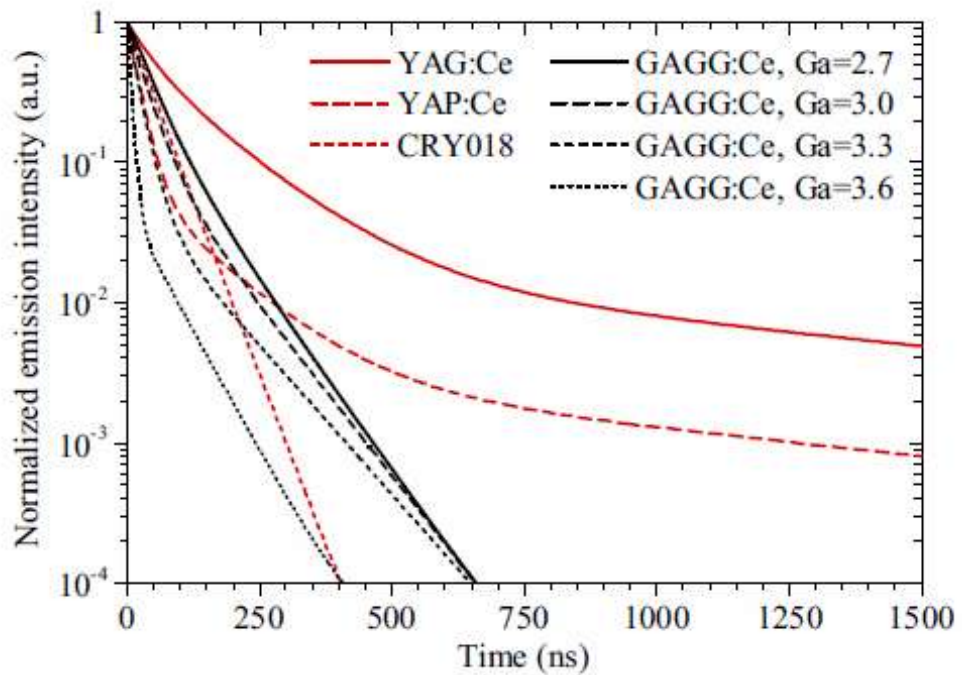


Рисунок 1.19. Спектрально неразрешенные сцинтилляционные затухания эпитаксиальных пленок GAGG:Ce и сцинтилляционных монокристаллов YAG:Ce, YAP:Ce и CRY018 при возбуждении электронным пучком с импульсами продолжительностью 50 нс [18].

Люминесцентные исследования эпитаксиальных пленок  $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}:Ce$ , где  $x = 0.00, 0.22, 0.31, 0.38$ , выращенных из переохлажденных растворов-расплавов  $PbO-B_2O_3$  (см. таблицы 1.3 и 1.4), опубликованы в статье [25]. Люминесцентный спектр эпитаксиальной пленки  $Pb_{0.01}Ce_{0.06}Gd_{2.91}(Al_{0.38}Ga_{0.62})_5O_{12}$  (см. таблицу 1.4, пленка IV-1) характеризуется широкой неэлементарной полосой с максимумом на 2.15 эВ (550 нм) (рисунок 1.20, кривая 1). В спектре возбуждения наблюдаются две полосы на 2.7 (460 нм) и 3.6 эВ (340 нм) (рисунок



1.20, кривая 2). Такие характеристики люминесценции присущи для 5d-4f излучательных переходов в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  [61]. При возбуждении УФ при низких температурах наблюдается резкий пик излучения иона Gd на 3,95 эВ (313 нм) (рисунок 1.20, кривая 3). В ультрафиолетовой и синей области спектра не обнаружено излучение, которое обычно наблюдается в монокристаллах гранатов и связано с излучением от антиузельных дефектов [62]. Такие дефекты в эпитаксиальных пленках не образуются из-за их низкой температуры роста. Отсутствие конкурирующих излучательных каналов энергетической релаксации в эпитаксиальных пленках может привести к улучшенным свойствам сцинтилляции по сравнению с таковыми в монокристаллах.

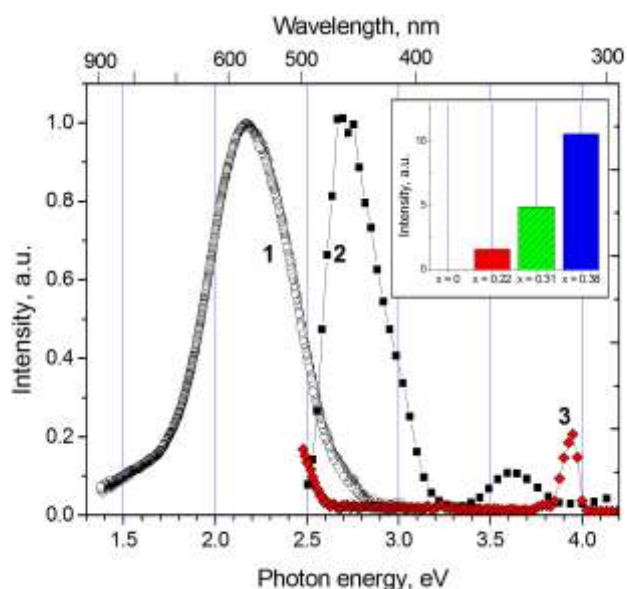


Рисунок 1.20. Спектры люминесценции при  $E_{\text{ex}} = 3.6 \text{ eV}$  (1) и возбуждения люминесценции при  $E_{\text{em}} = 2.2 \text{ eV}$  (2) пленки IV-1 при  $T=300 \text{ K}$ . Кривая 3 показывает люминесценцию пленки IV-1 в УФ области при  $E_{\text{ex}} = 130 \text{ eV}$  при  $T = 10 \text{ K}$ . На вставке показано сравнение интенсивностей люминесценции эпитаксиальных пленок  $\text{Gd}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}$ , где  $x = 0.00$  (пленка I-2),  $0.22$  (пленка II-2),  $0.31$  (пленка III-1),  $0.38$  (пленка IV-1) при  $E_{\text{ex}} = 2.75 \text{ eV}$  при  $T = 300 \text{ K}$ , номера идентифицируют пленки, как указано в таблице 1.4 [25].

С увеличением концентрации  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в шихте от 1.0 до 2.0 мол. % интенсивность люминесценции цериевой полосы увеличивается в 8 раз (рисунок 1.20, вставка). Введение ионов  $\text{Al}^{3+}$  в матрицу  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $a_{\text{GGG}} = 1.2383$  нм) приводит к уменьшению его параметра решетки  $a_{\text{GAGG}}$ . Ожидается, что самый низкий 5d-уровень  $\text{Ce}^{3+}$  будет смещаться в сторону более низких энергий из-за изменения расщепления в кристаллическом поле и появиться ниже дна зоны проводимости, что является необходимым условием излучательных переходов в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  [63].

Энергия запрещенной зоны гранатовых пленок также зависит от  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ . Увеличение энергии запрещенной зоны с увеличением  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  было подтверждено анализом спектров возбуждения люминесценции (рисунок 1.21) [25]. Типичный спектр возбуждения излучения  $\text{Ce}^{3+}$  в УФ и ВУФ спектральной области представлен для пленки  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.91}(\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62})_5\text{O}_{12}$  (IV-1) (рисунок 1.21a). Мало интенсивные пики при 4.5 и 5.3 эВ приписываются возбужденным  $\text{Ce}^{3+}$  центрам за счет переноса энергии от энергетических уровней, расположенных в запрещенной зоне. Предполагается, что эти пики не имеют 5d  $\text{Ce}^{3+}$  происхождение, а объясняются возбуждением центров  $\text{Ce}^{3+}$  за счет переноса энергии от связанных с дефектом энергетических уровней. Это предположение подтверждается кривыми затухания, представленными на вставке рисунка 1.21a. Медленная компонента гораздо более очевидна при возбуждении в области 4.5 эВ, чем при возбуждении высокой энергией (130 эВ).

Порог  $\sim 6$  эВ объясняется возбуждением излучения  $\text{Ce}^{3+}$  в области края фундаментального поглощения (рисунок 1.21b). Порог сдвигается к более высоким энергиям с увеличением  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , тем самым демонстрируя увеличение энергии запрещенной зоны в эпитаксиальных пленках. Сдвиг составляет около 0,2 эВ при увеличении концентрации ионов  $\text{Al}^{3+}$  от  $x = 0,22$  до 0,38. Спектр возбуждения не был измерен для эпитаксиальной пленки без ионов  $\text{Al}^{3+}$  ( $x = 0$ ) из-за отсутствия излучения  $\text{Ce}^{3+}$ . Однако спектры отражения также содержат информацию о запрещенной зоне и позволяют отслеживать возможные изменения в энергии.

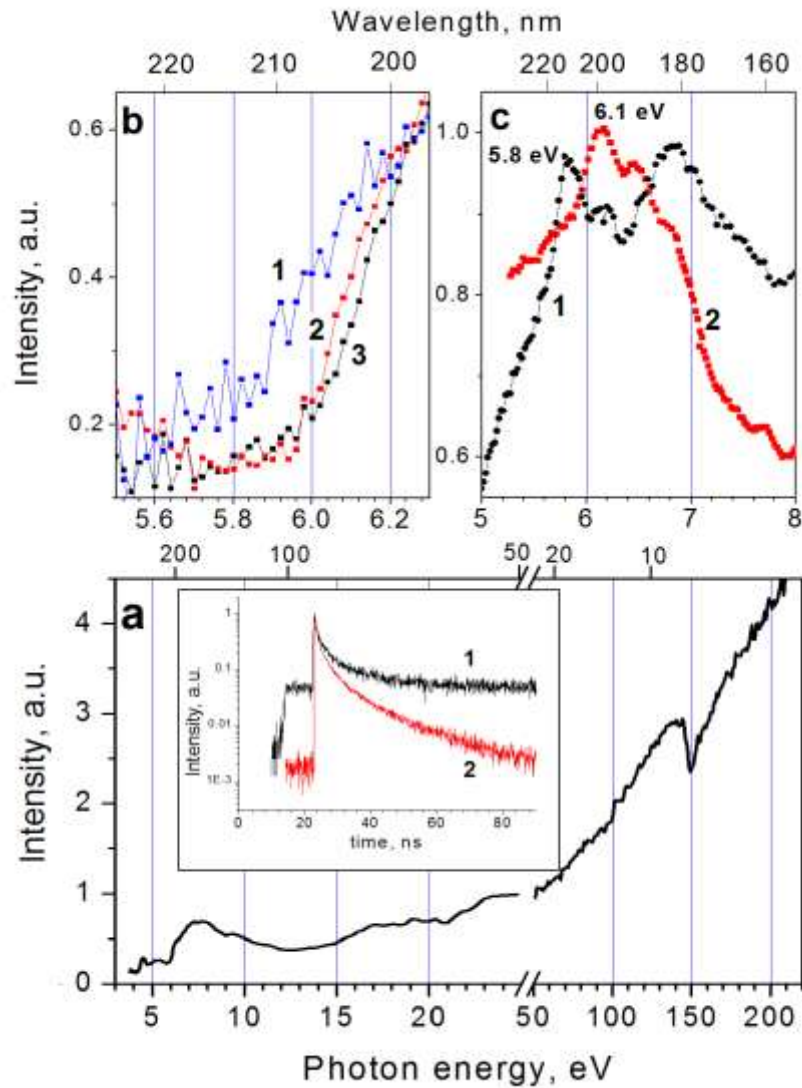


Рисунок 1.21. *a*) Спектр возбуждения люминесценции пленки IV-1 при  $E_{em}=2.15$  эВ при  $T=10$  К (2). На вставке: Кривые затухания при  $E_{ex}=4.5$  эВ (1) и 130 эВ (2),  $E_{em}=2.15$  эВ при  $T=10$  К. *b*) - спектры возбуждения люминесценции эпитаксиальных пленок  $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$  при  $x = 0.22$  (пленка II-2) (кривая 1),  $x = 0.31$  (пленка III-1) (кривая 2) и  $x = 0.38$  (пленка IV-1) (кривая 3),  $E_{em} = 2.15$  эВ,  $T = 18$  К. *c*) - отражательная способность пленки I-2 при  $x = 0$  (кривая 1) и эпитаксиальной пленки IV-1 при  $x = 0.38$  (кривая 2),  $T = 10$  К [25].

Спектры отражения были измерены для пленок  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.02}\text{Gd}_{2.97}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (I-2) и  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.91}(\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62})_5\text{O}_{12}$  (IV-1) (рисунок 1.21с). Низкоэнергетический пик в спектре отражения эпитаксиальной пленки  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.02}\text{Gd}_{2.97}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (I-2) расположен на 5,8 эВ и может быть связан с созданием экситонов или низкоэнергетических межзонных переходов. Положение максимума пика дает приблизительную оценку энергии запрещенной зоны. Низкоэнергетический пик в пленке  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.91}(\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62})_5\text{O}_{12}$  (IV-1) наблюдается при 6,1 эВ.

Наблюдаемый сдвиг 0,3 эВ в сторону больших энергий в пленке IV-1 также дает экспериментальное подтверждение увеличения ширины запрещенной зоны с введением ионов  $\text{Al}^{3+}$  в гранатовые пленки [25].

В спектре возбуждения излучения  $\text{Ce}^{3+}$  в области энергий выше запрещенной зоны (при  $E_{\text{ex}} > 14$  эВ) (см. рисунок 1.21а) наблюдается рост интенсивности, что связано с размножением электронных возбуждений [64]. Выше этого порога энергия возбуждающего излучения достаточно высока для создания двух (или даже более высоких энергий) пар e-h с последующим испусканием двух (или более) фотонов люминесценции. Повышение интенсивности люминесценции наблюдается вплоть до высокоэнергетического предела измерений (220 эВ), что указывает на эффективное преобразование излучения высокой энергии в люминесценцию. Высокая эффективность важна для потенциальных применений эпитаксиальных пленок в детекторах для излучения высокой энергии. Одиночный резкий спад, наблюдаемый в области 140-150 эВ, связан с поглощением 4d-ядерных уровней ионов  $\text{Gd}^{3+}$ .

Таким образом, люминесцентные исследования эпитаксиальных пленок  $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x=2.7, 3.0, 3.3, 3.6$  и  $\text{Gd}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 0.00, 0.22, 0.31, 0.38$  (концентрация Ga – 5, 3.9, 3.45, 3.1), а также монокристаллов  $\text{GAGG}:\text{Ce}$  показали наличие хорошо известной 5d–4f полосы излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в интервале длин волн от 460 до 750 нм. При увеличении содержания  $\text{Ga}^{3+}$  от 0 до 4 в структуре гранатовой пленки (от  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) до  $\text{Gd}_3\text{Ga}_4\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %)) наблюдали сдвиг максимума излучения в коротковолновую часть спектра с 600 до 561 нм. Отмечено, что максимальную интенсивность излучения имеет

образец с содержанием 40 % Ga ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  1 ат. %). При введении одно-, двух- и четырехвалентных ионов в структуру монокристалла  $\text{GAGG}:\text{Ce}$  интенсивность полосы излучения иона  $\text{Ce}^{3+}$  уменьшалась, что объясняется возникновением центров  $\text{Ce}^{4+}$ . С увеличением концентрации ионов  $\text{Ga}^{3+}$  наблюдалось уменьшение сцинтилляционного затухания. Также наблюдалось увеличение ширины запрещенной зоны с введением ионов  $\text{Al}^{3+}$  в структуру гранатовой пленки. Исследование спектров возбуждения люминесценции пленки  $\text{Pb}_{0,01}\text{Ce}_{0,06}\text{Gd}_{2,91}(\text{Al}_{0,38}\text{Ga}_{0,62})_5\text{O}_{12}$  показало эффективное преобразование излучения высокой энергии в люминесценцию, что является важным для потенциальных применений эпитаксиальных пленок в детекторах для излучения высокой энергии.

### 1.5 Время затухания и световой выход в кристаллах и пленках

Сцинтиллятором называется материал, который при поглощении ионизирующего излучения испускает вспышку света, т. е. в нем происходят процессы преобразования частицы ионизирующего излучения с высокой энергией (от нескольких КэВ до десятков МэВ) во множество фотонов, обладающих значительно меньшими энергиями (эВ) [65]. Наиболее важными характеристиками быстрых сцинтилляторов являются быстрое время затухания и высокий световой выход. Вспышка от сцинтиллятора затухает по экспоненциальному закону, когда в люминесценции участвуют только одинаковые центры:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где  $I_0$  – амплитуда светового импульса,  $\tau$  - время затухания свечения сцинтиллятора. Амплитуда зависит от энергии, поглощенной сцинтиллятором, чем больше величина поглощенной энергии, тем выше амплитуда. Время

затухания определяется типом сцинтиллятора, его внутренними характеристиками и процессами, протекающими во время преобразования высокой энергии частицы ионизирующего излучения в оптические фотоны. Идеальный сцинтиллятор должен иметь бесконечно малое время затухания свечения, чтобы скорость счета детектора была высокой. Если время переноса энергии возбуждения на центр свечения очень мало, то время затухания целиком определяется характеристиками центра свечения и скоростью сцинтилляционного распада и определяется выражением [65, 66]:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \sim \frac{n}{\lambda_{em}^3} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \sum_{i=f} |\langle f | \mu | i \rangle|^2, \quad (2)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $\lambda_{em}$  – длина волны свечения,  $\tau$  – время затухания при дипольном переходе из состояния  $I$  в состояние  $f$ .  $\mu$  – оператор проекции дипольного момента.

В случае иона  $\text{Ce}^{3+}$  выражение преобразуется в следующее [65]:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \sim \frac{n}{\lambda_{em}^3} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \langle f | \mu | i \rangle, \quad (3)$$

что соответствует переходу между нижайшими 5d- и 4f- состояниями.

Обычно оксидные соединения имеют больший показатель преломления (от 1.6 до 2.0), чем фториды ( $1.4 < n < 1.6$ ) и длина излучения тоже больше (рисунок 1.22) [66]. Длина волны излучения монокристалла  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ) составляет 535 нм, показатель преломления  $n = 1.86$  и время затухания -  $\tau = 62$  нс. Из рисунка 1.22 видно, что фториды не показывают время сцинтилляции короче 20 нс, а оксид  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{YAP}:\text{Ce}^{3+}$ ) при  $\lambda_{em}=345$  нм и  $n = 1.96$  показывает наименьшее из оксидных соединений время затухания  $\tau = 17$  нс. Учитывая общие тенденции в

отношении показателя преломления и значения длины волны излучения, время затухания иона  $Ce^{3+}$  не может быть меньше 15-17 нс [66] или 25-30 нс [65]. Следует отметить, что во многих кристаллах, активированных ионами церия, время сцинтилляций больше, чем ожидаемое по формуле (2) время затухания внутрицентрального свечения [65].

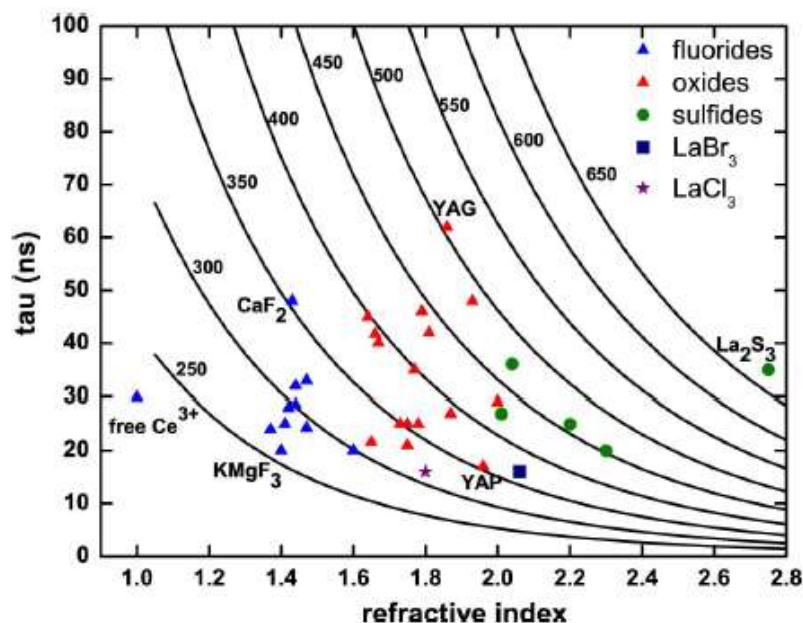


Рисунок 1.22. Кривые показывают предсказанное по формуле (2) время затухания 5d-4f сцинтилляций в зависимости от показателя преломления различных кристаллов, активированных  $Ce^{3+}$ . Показаны данные по различным соединениям: фторидам, хлоридам, бромидам, оксидам и сульфидам [66].

Световой выход сцинтиллятора определяется числом электрон-дырочных пар  $n_{eh}$ , которые создаются в ионизационном треке, после попадания частицы высокой энергии  $E_\gamma$  в сцинтиллятор [65]. Это число связано с шириной запрещенной зоны (3.3.) сцинтиллятора  $E_g$  следующим выражением:

$$n_{eh} = E_\gamma / (\beta E_g), \quad (4)$$

где  $\beta$  – коэффициент относительных потерь на образование фононов в процессах потери энергии электронами в кристалле, который для ионных

кристаллов с узкой шириной  $3.3$ . приблизительно равен  $2$ . Для широкозонных кристаллов этот параметр лежит в пределах между  $2$  и  $3$ .

Световой выход ( $LY$ ), который определяется как число испущенных сцинтиллятором фотонов на один поглощенный МэВ энергии равен [66]:

$$LY = 10^6 (SQ)/(\beta E_g), \quad (5)$$

где  $S$  – эффективность электрон-дырочного переноса на центр свечения,  $Q$  – квантовая эффективность люминесценции оптического центра. Следует заметить, что максимальное значение для  $S$  и  $Q$  равно единице.

Видно, что наибольшим световыходом будут обладать материалы с малой шириной запрещенной зоны (рисунок 1.23). На рисунке 1.23 сплошной линией показан фундаментальный предел светового выхода для данной ширины  $3.3$ ., рассчитанный из выражения (5) для  $\beta = 2; 2.5; 3$ .

На сегодняшний день наибольшим световым выходом при комнатной температуре обладают йодиды и бромиды, активированные ионами церия и европия. Световой выход кристалла йодида стронция с примесью европия ( $SrI_2:Eu^{2+}$ ) имеет световой выход  $120\ 000$  фотонов/МэВ [67]. У кристалла  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ , световой выход приближается к  $60\ 000$  фотонов/МэВ [2]. Авторы работы [10] рассчитали для кристалла  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ , выращенного методом Чохральского компанией TPS (Total Polishing Solution, Корея), что абсолютный световыход составляет  $74\ 000 \pm 7400$  фотонов/МэВ.

Исследования прозрачной керамики  $Ce_{0.015}:Gd_{2.985}(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}(Ce:GAGG, x = 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9)$ , которая была получена методом твердофазной реакции / кислородного спекания при температуре  $1650^\circ C$  в течение 20 часов, показали, что наивысший квантовый выход и относительно высокий сцинтилляционный световой выход имеет керамика состава  $Ce_{0.015}:Gd_{2.985}Al_3Ga_2O_{12}$ , т.е. при 40 % замещении галлием алюминия [68].



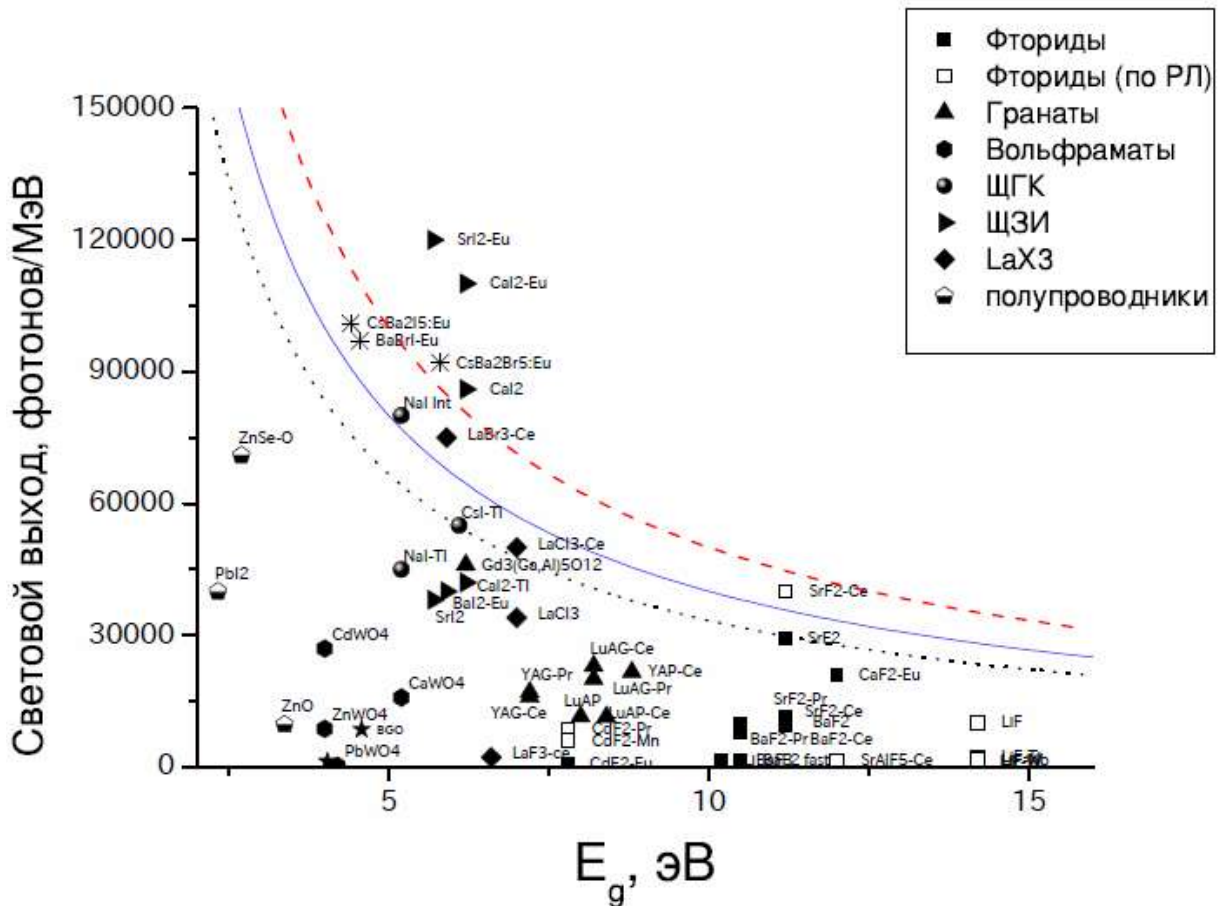


Рисунок 1.23. Зависимость абсолютного светового выхода от ширины  $\beta$  сцинтиллятора. Точками обозначены экспериментально измеренные величины светового выхода различных сцинтилляторов. Кривые показывают расчетные максимальные значения светового выхода для параметра  $\beta = 2; 2.5; 3$ , см. формулу 5 [65].

На рисунке 1.24 показаны зависимости квантового выхода (а) и относительного светового выхода (б) от концентрации Ga, а также представлена фотография образцов керамики GAGG:Ce в голубом свете (с).

Исследования кинетики затухания эпитаксиальной пленки GGG:Ce и монокристалла показаны на рисунке 1.25 [21]. Монокристалл имеет экспоненциальную зависимость с люминесцентным временем затухания около 60 нс, а пленка – сильно не экспоненциальную с доминирующим временем затухания около 16 нс. Это указывает на наличие механизмов безизлучательного затухания, которые могут быть связаны с ионами  $Pb^{2+}$  и/или другими дефектными центрами.

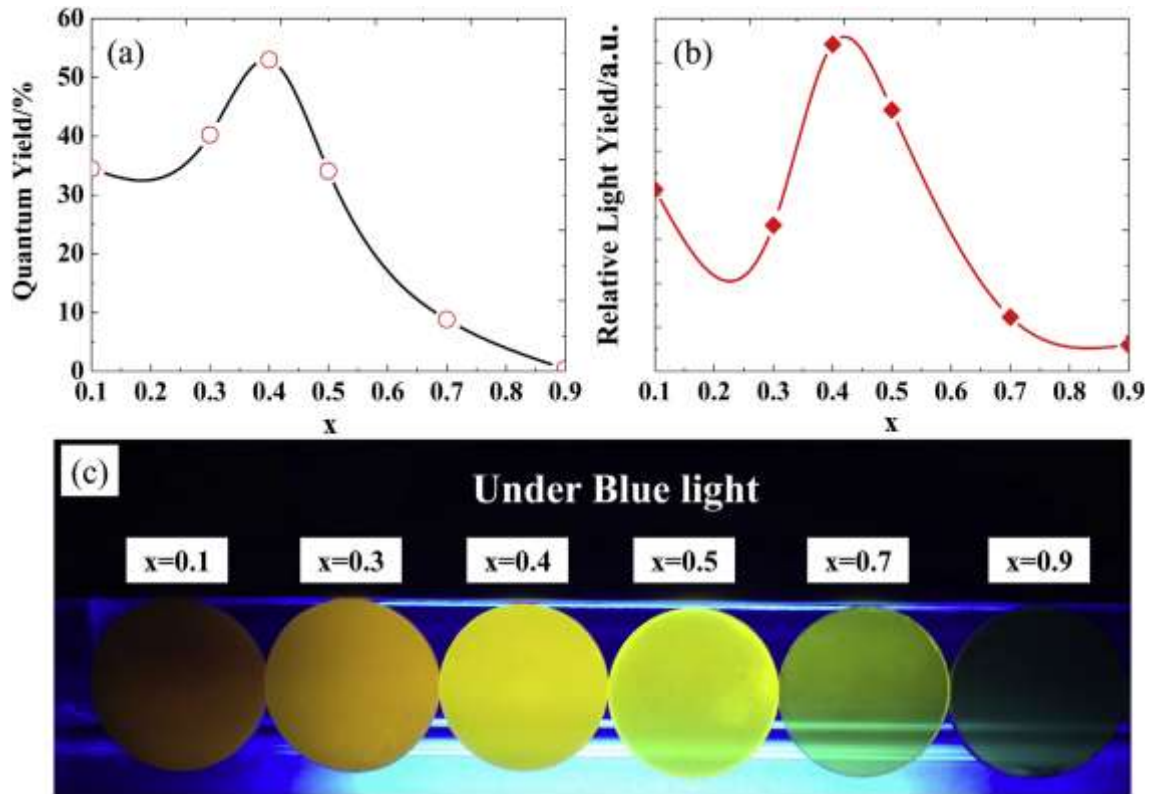


Рисунок 1.24. *a*) Зависимость квантового выхода от концентрации Ga, *b*) зависимость относительного световыхода от концентрации Ga, *c*) фотография образцов керамики GAGG:Ce в голубом свете [68].

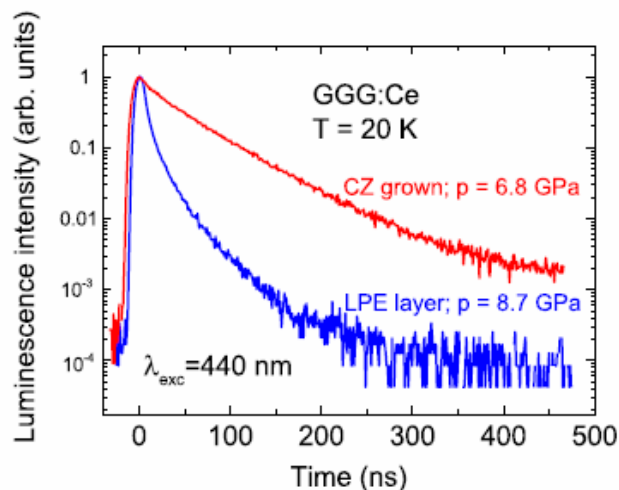


Рисунок 1.25. Нормализованные кривые люминесцентной кинетики затухания монокристалла GGG:Ce (1.2 ат. %) под давлением в 6.8 ГПа и эпитаксиальной пленки GGG:Ce под давлением 8.7 ГПа при  $T = 20$  К [21].

Кривая сцинтилляционного затухания 2-дюймового монокристалла  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  была получена с использованием PMTR7600U Hamamatsu и цифрового осциллографа TD5062A при облучении  $^{137}\text{Cs}$  (рисунок 1.26) [22]. Быстрое время затухания составило 88 нс (91%), а медленное 258 нс (9%).

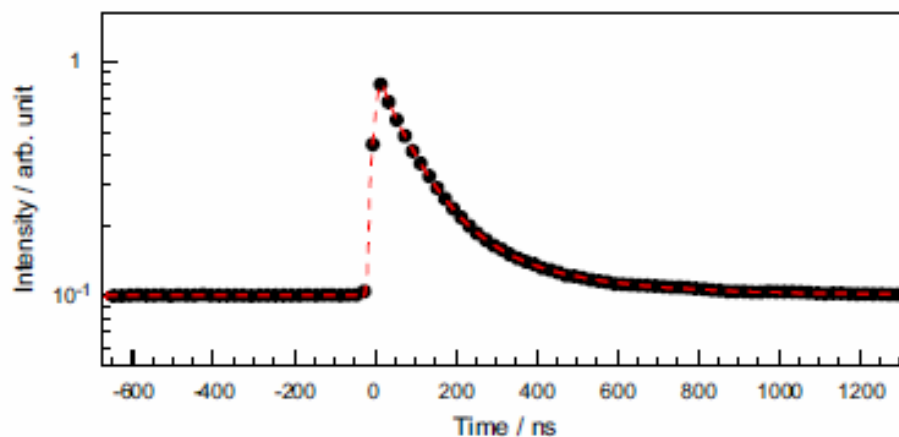


Рисунок 1.26. Кривая затухания для образца, возбуждаемого гамма-излучением 662 кэВ с использованием ФЭУ при 20°C [22].

Исследования сцинтилляционного времени затухания и световыхода при возбуждении альфа-частицами эпитаксиальных пленок  $\text{Gd}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 1.5-0$  и  $y = 1.5-3.0$ , выращенных из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{BaF}_2$  [51], показали следующее:

- пленки, выросшие из свинецсодержащего раствора-расплава, демонстрируют заметно быстрее неэкспоненциальность кинетики затухания (рисунок 1.27), что связывается с передачей энергии от возбужденных состояний ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на центры  $\text{Pb}^{2+}$  в пленках  $\text{Gd}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}:\text{Ce}$  ( $\text{PbO}$ );

- пленки, выросшие из  $\text{BaO}$  - содержащего раствора-расплава, демонстрируют в 1.7 раз больше значения световыхода (таблица 1.7).

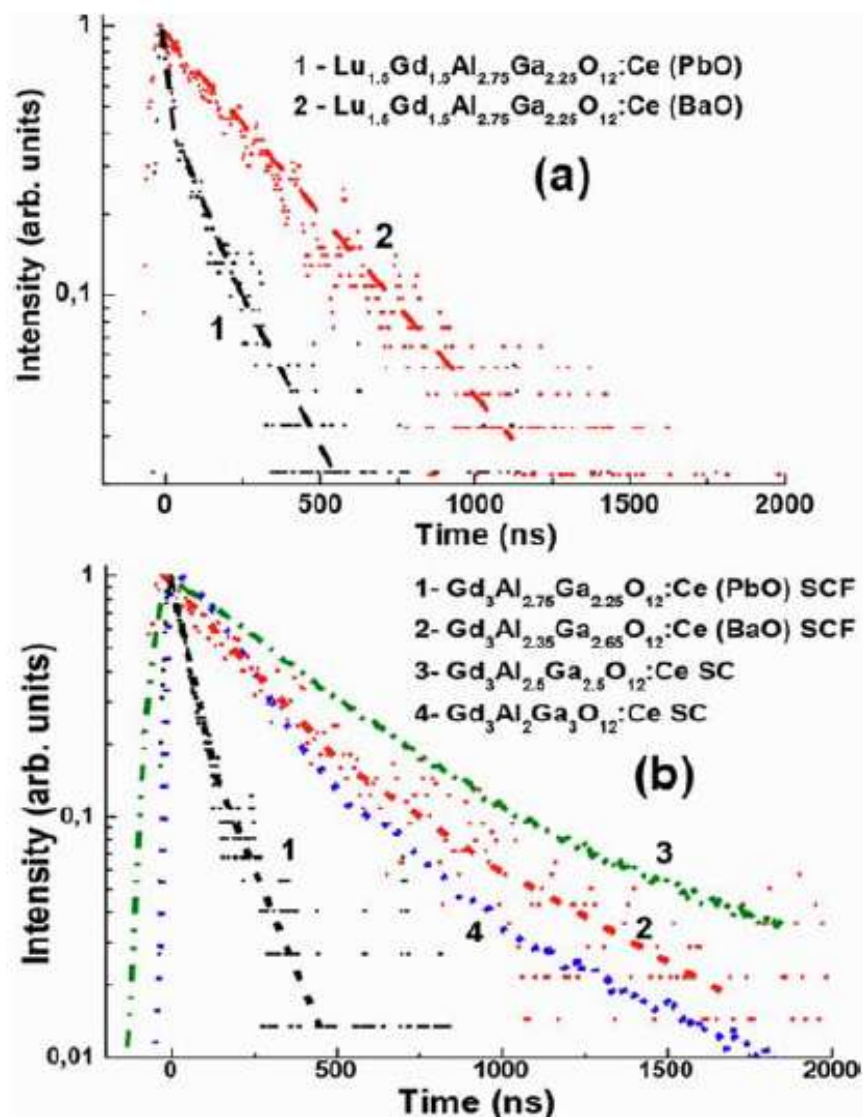


Рисунок 1.27. Нормализованные кривые кинетики затухания монокристаллических пленок  $\text{Gd}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Al}_{2.75}\text{Ga}_{2.25}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенных из PbO (1a) и BaO (2a) растворов-расплавов; Кинетика затухания монокристаллических пленок  $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.75}\text{Ga}_{2.25}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (PbO) (1b) и  $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.35}\text{Ga}_{2.65}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (BaO) (2b) по сравнению с монокристаллом  $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (3b) [51].

Исследования влияния центров  $\text{Ce}^{4+}$  в гранатах при активировании одно- и двухвалентными ионами показали позитивную роль этих центров в сцинтилляционном механизме, а именно: уменьшение сцинтилляционного времени затухания при незначительном уменьшении световых выходов [55-60] (таблица 1.8).

Таблица 1.7. Относительное рассогласование  $m$  параметров решётки плёнок  $Gd_{3-x}Lu_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}:Ce$ , выращенных из растворов-расплавов  $PbO-B_2O_3$  и  $BaO-B_2O_3-BaF_2$ , и подложки GAGG, тип подложки, максимум длины люминесценции  $\lambda_{max}$ , сцинтилляционное время затухания  $t_{1/e}$  и световыход LY при возбуждении альфа-частицами по сравнению со стандартным световыходом монокристаллической пленки YAG:Ce равным 360 фотон/МэВ [51, 69].

SCF состав (раствор-расплав)	Подложка	$m$ , %	$\lambda_{max}$ , нм	$t_{1/e}$ , нс	LY, %
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (PbO)	YAG	-	535	67.3	100
$Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ (PbO)	YAG	-0.82	509	52.8	205
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}:Ce$ (PbO)	GAGG	-0.73	519	50.6	145
$Gd_2Lu_1Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}:Ce$ (PbO)	GAGG	-0.52	525	49	92
$Gd_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}:Ce$ (PbO)	GAGG	-0.49	552	71.7	50
$Gd_3Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}:Ce$ (PbO)	GAGG	-0.32	548	74.7	58
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}:Ce$ (BaO)	GAGG	-0.92	518	73.1	268
$Gd_{1.5}Lu_{1.5}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}:Ce$ (BaO)	GAGG	-0.75	522	285	346
$Gd_3Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}:Ce$ (BaO)	GAGG	-0.30	549	328	344
$Gd_3Al_{2.35}Ga_{2.65}O_{12}:Ce$ (BaO)	GAGG	+0.05	547	318	347
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (BaO)	GAGG	+0.15	546	332	344
$Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}:Ce$ SC (монокристалл)	-	-	547	440.8	380
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ SC (монокристалл)	-	-	549	239.4	365

Таблица 1.8. Значения светового выхода и сцинтилляционного времени затухания монокристаллов GAGG:Ce, активированных Mg и Ca. Сцинтилляционные кривые аппроксимировались суммой двух экспонент  $I(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ , где  $A_i$  – амплитуды кривых;  $t_i$  – компоненты времени затухания ( $t_1$  – быстрая,  $t_2$  – медленная  $i = 1, 2$ ). Соотношение для каждой компоненты в общем выходе излучения рассчитывалась по формуле  $A_{1i}/(A_{11} + A_{22}) \times 100 \%$ .

Концентрация иона	Световой выход, %	1-я компонента времени затухания, нс / соотношение, %	2-я компонента времени затухания, нс / соотношение, %
0	100	61.5/52	225/48
Mg-100	94	39.6/53	132/47
Mg-200	86	39.7/50	140/50
Mg-500	87	39.8/49	144/51
Mg-1000	76	39.5/55	131/45
Ca-100	87	51.1/51	248/49
Ca-200	86	51.4/60	205/40
Ca-500	72	42.5/70	147/30
Ca-1000	56	39.7/58	137/42

Механизм быстрого излучения заключается в следующем [70, 2]:

После облучения рентгеновским излучением или  $\gamma$ -лучами, свободные носители заряда (пары e-h) производятся в зоне проводимости (CB) и в валентной зоне (VB) (рисунок 1.28, шаг 1); стабильный ион  $\text{Ce}^{4+}$  захватывает возбуждённый электрон из CB и образуется возбуждённый  $\text{Ce}^{3+}$  - центр (шаг 2); происходит излучение  $\text{Ce}^{3+}$  (шаг 3). Стабильный  $\text{Ce}^{4+}$  воссоздаётся захватом дырки из валентной полосы или из ближайшей дырочной ловушки (этап 4). Этот механизм отличается от процесса сцинтилляции стабильных  $\text{Ce}^{3+}$  - центров в сцинтилляторах, описанного в [71], который начинается с создания начальных пар e-h при ионизирующем облучении, затем происходит непрерывный процесс захвата дырки из VB с образованием  $\text{Ce}^{4+}$ , затем происходит захват электрона из CB с образованием возбужденного

$(\text{Ce}^{3+})^*$  и, наконец, излучение сцинтилляционного фотона около 550 нм. Очевидно, что в этих трех процессах  $\text{Ce}^{4+}$  действует как промежуточное состояние.

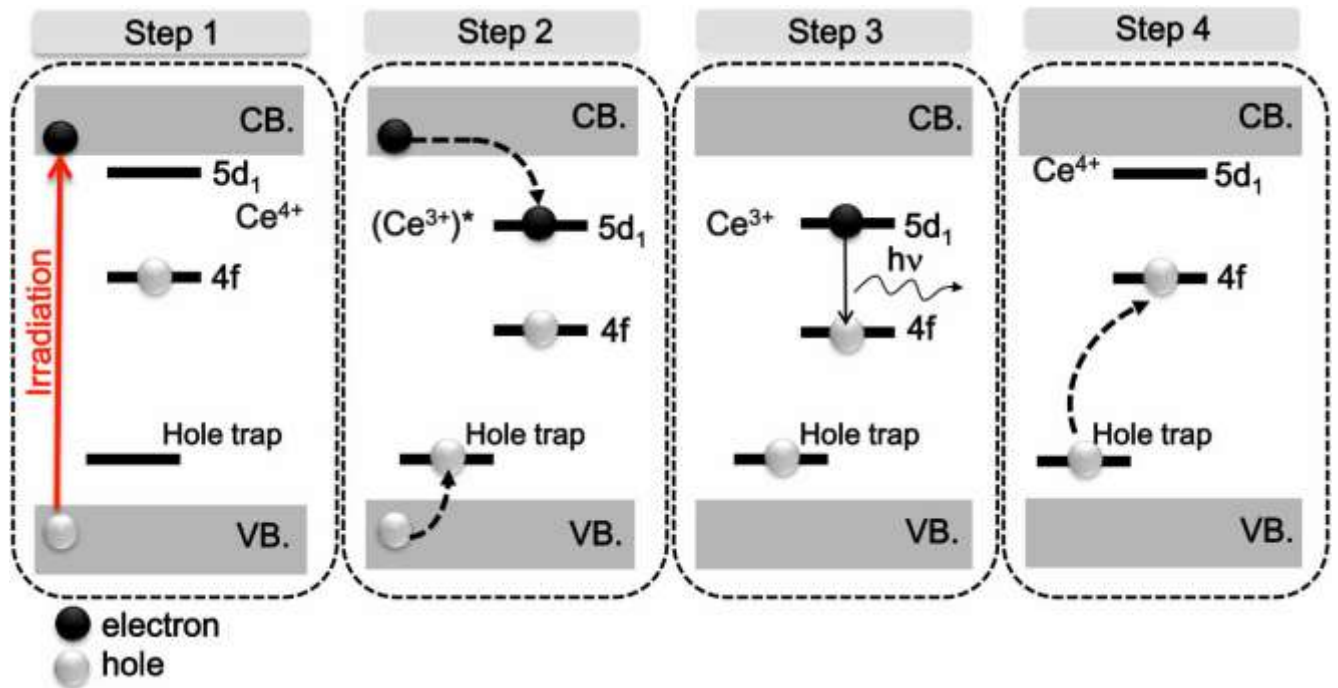


Рисунок 1.28. Схематическая диаграмма роли стабильного  $\text{Ce}^{4+}$  в сцинтилляционном механизме в GGAG:Ce [70].

Таким образом, время затухания иона  $\text{Ce}^{3+}$  не может быть меньше 15-17 нс или 25-30 нс, наивысший квантовый выход и относительно высокий сцинтилляционный световой выход имеет керамика состава  $\text{Ce}_{0.015}:\text{Gd}_{2.985}\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ , т.е. при 40 % замещении галлием алюминия. Эпитаксиальные пленки GAGG:Ce, выращенные из PbO – содержащего раствора-расплава, обладают быстрым временем затухания, но низким световыходом из-за передачи энергии от возбужденных состояний ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на центры  $\text{Pb}^{2+}$ . Центры  $\text{Ce}^{4+}$  в гранатах уменьшают сцинтилляционные времена затухания при незначительном уменьшении световыхода.

## 1.6 Схемы уровней энергии ионов $\text{Ce}^{3+}$ в свободном состоянии и в кристалле

Электронная конфигурация атома церия – Ce ( $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^64f^15d^16s^2$ ) [72]. Электроны 4f-оболочки расположены ближе к ядру по сравнению с электронами двух заполненных оболочек,  $5s^25p^6$ , которые надежно экранируют f-электроны от внешних воздействий, например, кристаллического поля лигандов. Для свободных редкоземельных ионов ( $\text{RE}^{3+}$ -ионов) оптические f-f переходы, запрещенные по четности, могут быть дополнительно запрещены ещё и по спину, а f-d переходы разрешены по четности и характеризуются короткими наносекундными временами затухания.

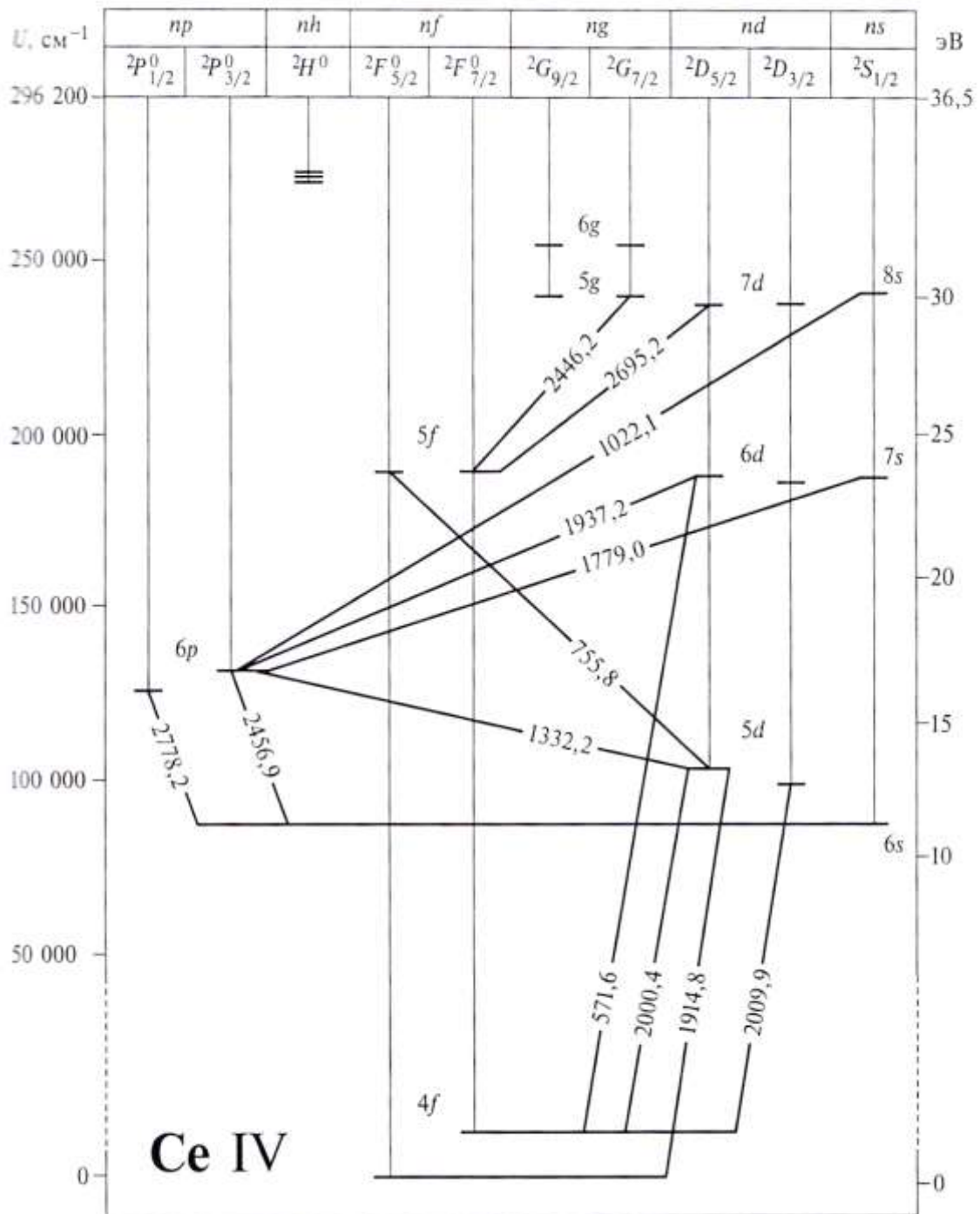
Ион  $\text{Ce}^{3+}$  (Ce IV) характеризуется 4f – оболочкой с одним электроном (электронная конфигурация  $4f^1$ , основное состояние  $^2F_{5/2}$ ), который теоретически может находиться в основном состоянии  $^2F_{5/2}$  или в состоянии  $^2F_{7/2}$  [73]. Полосы поглощения и люминесценции, соответствующие переходам 4f-5d, расположены в ультрафиолетовой и видимой области спектра. У иона  $\text{Ce}^{3+}$  порядок прочности связи электронов следующий: 4f, 5d и 6s, при этом электрон 4f связан прочнее электрона 5d, а электрон 5d – прочнее электрона 6s [74].

На рисунке 1.29 представлена диаграмма Гротриана для иона  $\text{Ce}^{3+}$  в свободном состоянии [75]. Значения длин волн даны в ангстремах. Видно, что  $^2F$  – основной, а  $^2D$  и  $^2S$  – возбужденные термы. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет термы  $^2F$  и  $^2D$  на две пары уровней  $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$  и  $^2D_{5/2}$ ,  $^2D_{3/2}$ . Величина дублетного расщепления терма  $^2F$  составляет  $2250 \text{ см}^{-1}$  [74].

Схематическая диаграмма уровней энергии для иона  $\text{Ce}^{3+}$  в гранатах показана на рисунке 1.30 [76]. Очевидно, что длина волны излучения зависит как от общего разделения 4f-5d, так и от расщепления полем лигандов d- уровней [77]. В пределах одной группы материалов, таких как гранаты, разделение 4f-5d приблизительно постоянно, поэтому эффект поля лигандов доминирует. Искаженный куб, в котором располагаются ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , сильно сжат вдоль одной



## Трехкратный ион церия

Рисунок 1.29. Диаграмма Гротриана для иона Ce<sup>3+</sup> [75].

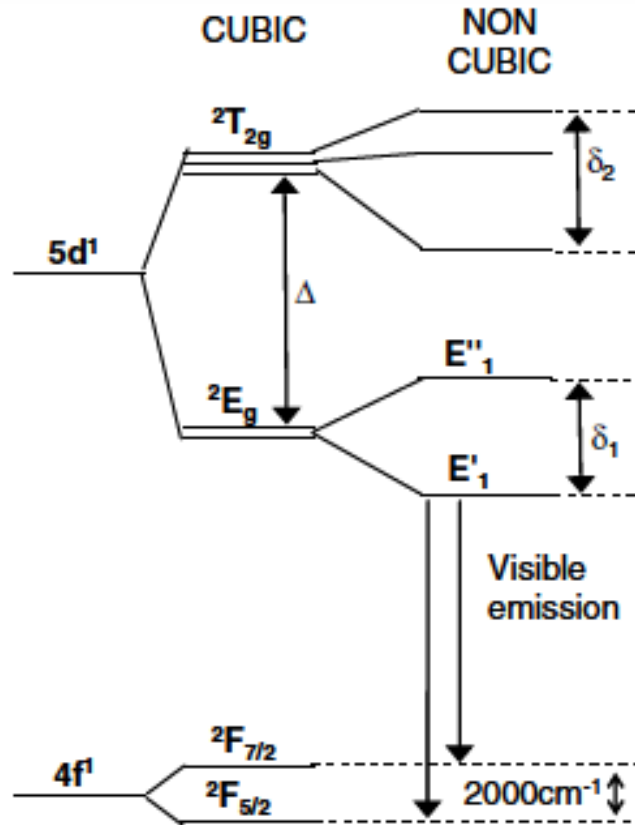


Рисунок 1.30. Диаграмма уровней энергии, показывающая компоненты основного состояния с наименьшей энергией и первые возбужденные 5d-состояния иона  $Ce^{3+}$  в гранатах. Расщепление кубического кристаллического поля обозначено  $\Delta$  и некубического -  $\delta$  [76].

оси, что приводит приблизительно к тетрагональному полю для редкоземельной подрешетки [78].

Степень тетрагонального искажения редкоземельной подрешетки влияет на энергию поглощения церия и излучения в гранате [76]. При увеличении сжатия в искаженном кубе увеличивается  $\delta_1$  и происходит сдвиг нижнего уровня энергии возбужденного состояния ( $E'_1$ ) до еще более низких энергий, а второй уровень нижнего возбужденного состояния ( $E''_1$ ) сдвигается в сторону более высоких энергий.

На рисунке 1.31 представлена диаграмма энергетических уровней, которая была определена на основе спектров возбуждения и изучения образцов

$\text{Gd}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) [23]. Рисунок 1.31 объединяет положения краев кристаллической решетки (валентная зона, VB и зона проводимости, CB) вместе с основным состоянием  $4f^1$  и  $5d$  полос возбуждения и излучения иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Положение основного состояния  $\text{Ce}^{3+}$  взято из результатов, сообщенных J. Ueda и др. в статье [79]. Положение основного состояния  $\text{Ce}^{3+}$  относительно валентной зоны одинаково для всех композиций. Это разумно, поскольку композиции являются скорее ионными, а валентная зона состоит из состояний кислорода. Когда содержание  $\text{Ga}^{3+}$  увеличивается, расщепление уровней в кристаллическом поле уменьшается. В результате, более высокая  $5d$  полоса возбуждения сдвигается по направлению к низкой энергии и, в то же время, низшая  $5d$  полоса возбуждения и излучения движутся в сторону более высоких энергий. Уменьшение расщепления кристаллического поля с увеличением количества  $\text{Ga}^{3+}$  в этом материале происходит из-за замены  $\text{Al}^{3+}$  большим ионом  $\text{Ga}^{3+}$  и в результате получается синий сдвиг  $5d-4f$  люминесценции иона  $\text{Ce}^{3+}$ , хорошо известный для гранатов [80, 81]. Положение поглощения кристаллической решетки (края фундаментального поглощения) взято из результатов, представленных на рисунке 1.32, и показано на рисунке 1.31 для определения положения зоны проводимости [23]. Для композиций  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Gd}_3\text{GaAl}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  зона проводимости остается на том же уровне энергии, и незначительное красное смещение наблюдается при замене  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Ga}^{3+}$ . Если, однако, содержание  $\text{Ga}^{3+}$  в дальнейшем увеличивать, то ширина запрещенной зоны постепенно уменьшается в энергии. Это можно объяснить, если структура граната написана как  $\text{Gd}_3\text{Al}_2^{\text{oct}}\text{Al}_3^{\text{tet}}\text{O}_{12}$  или  $\text{Gd}_3\text{Al}_2^{\text{oct}}(\text{Al}^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$ , где различают октаэдрические и тетраэдрические места. Экспериментальные исследования показали, что в  $\text{YAG}:\text{Ce}$  ион  $\text{Ga}^{3+}$  замещает сначала октаэдрические места и только потом, когда они становятся недоступными, замещение происходит в тетраэдрических местах. Это также было подтверждено теоретически. Предполагается, что такое преимущественное замещение алюминиевых октаэдрических мест справедливо и для исследованного материала  $\text{GAG}:\text{Ce}$ . По-видимому, если  $\text{Ga}^{3+}$  замещает только октаэдрические места, то ширина запрещенной зоны не изменяется, но как только октаэдрические

места полностью заполняются  $\text{Ga}^{3+}$  и ион начинает замещать тетраэдрические места в кластере  $\text{Al}^{\text{tet}}\text{O}_4$ , тогда и наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны.

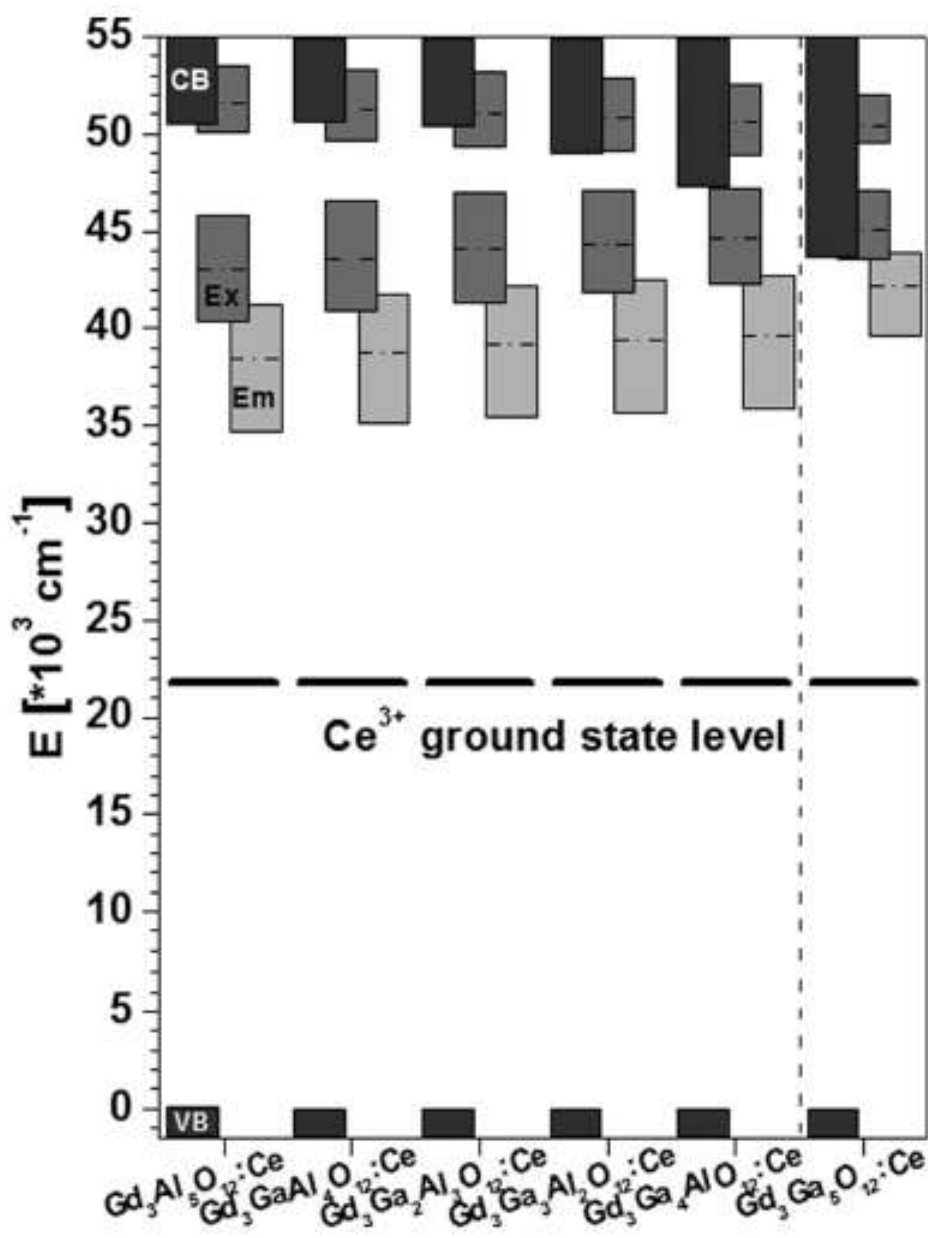


Рисунок 1.31. Диаграмма энергетических уровней, изображающая положение валентной зоны ( $E = 0$ ), зоны проводимости, 4f-5d полос поглощения и 5d-4f полосы излучения для исследованных  $\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) образцов. Также указывается основное состояние  $\text{Ce}^{3+}$ . Эта энергетическая диаграмма может объяснить поведение термического тушения в  $\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  [23].

Это позволяет предположить, что ширина запрещенной зоны связана с возбуждениями с участием состояний алюминатных тетраэдрических групп. Интересно отметить, что  $\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  со всеми занятыми октаэдрическими местами показывает наивысшую интенсивность излучения.

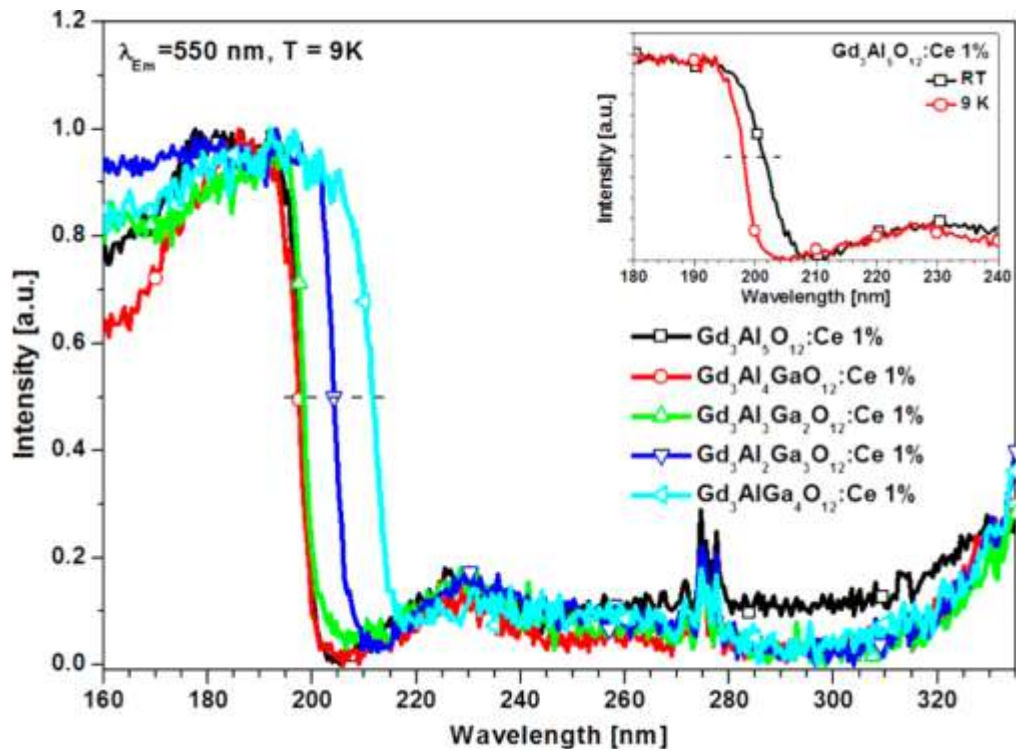


Рисунок 1.32. Спектры возбуждения, измеренные при 9 К на длине волны излучения иона  $\text{Ce}^{3+}$  550 нм (образцы указаны на рисунке). На вставке показан сдвиг края поглощения между 9 К и RT в спектрах возбуждения  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) [23].

Важнейший момент в применении RE-ионов в качестве активаторов в детекторах ионизирующего излучения (сцинтилляторах) заключается в том, что до акта излучения полезных фотонов примесными RE-ионами всегда имеет место перенос энергии возбуждения от кристалла непосредственно к самому примесному RE-иону (рисунок 1.33) [65]. Известный в спектроскопии примесных органических кристаллов эффект Рашбы заключается в следующем: при приближении возбуждённого примесного уровня к дну экситонной зоны

кристалла (или дну зоны проводимости) электронное состояние примесной молекулы приобретает некоторые коллективные свойства, подобные зонным состояниям. При этом меняется его степень локализации и возрастает сила осциллятора. В результате передача энергии электронного возбуждения от зонных состояний к примеси становится более эффективной. Условия эффекта Рашбы могут быть выполнены в кристаллах оксидов, в которых обеспечивается более сильная ковалентность связей «RE-ион-лиганды». Если между возбужденным d-состоянием примесного иона и дном зоны проводимости энергетический зазор слишком мал, то происходит ионизация ионов активатора и захват ионизированных электронов на долгоживущие ловушки. В этом случае кристалл способен обладать значительным послесвечением и термолюминесценцией.



Рисунок 1.33. Схема преобразования энергии в активированном кристалле [65].

Из представленного литературного обзора можно сформулировать следующие выводы:

1. Выращивание сцинтилляционных гранатовых пленок в основном осуществлялось из двух растворов-расплавов:  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ . Наилучшего кристаллографического качества были получены сцинтилляционные пленки, выращенные из  $\text{PbO}$  - содержащего раствора-расплава при малом переохлаждении. Пленки, выращенные из  $\text{BaO}$  – содержащего раствора-расплава имели макроскопические дефекты.
2. В спектрах поглощения эпитаксиальных пленок  $\text{GGG:Ce}$  и  $\text{GAGG:Ce}$ , выращенных из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ , наблюдались полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  (при малом переохлаждении) и ещё пары  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{4+}$  (при большом переохлаждении). Наблюдаемый сдвиг полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с увеличением  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в шихте обусловлен изменением расщепления уровней иона  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллическом поле и увеличением ширины запрещенной зоны. Отмечено, что с увеличением содержания  $\text{Ga}^{3+}$ , уменьшается расщепление уровней в кристаллическом поле. Активирование двух- и одновалентными ионами в монокристаллах  $\text{GAGG:Ce}$  привело к образованию центров  $\text{Ce}^{4+}$ , которые увеличивают интенсивности полосы поглощения для длин волн меньше 350 нм, а активирование четырехвалентными ионами привело к уменьшению этих центров.
3. Люминесцентные исследования эпитаксиальных пленок  $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x=2.7, 3.0, 3.3, 3.6$  и  $\text{Gd}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 0.00, 0.22, 0.31, 0.38$  (концентрация Ga – 5, 3.9, 3.45, 3.1), а также монокристаллов  $\text{GAGG:Ce}$  показали наличие хорошо известной  $5d-4f$  полосы излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в интервале длин волн от 460 до 750 нм. При увеличении содержания  $\text{Ga}^{3+}$  от 0 до 4 в структуре гранатовой пленки (от  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) до  $\text{Gd}_3\text{Ga}_4\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %)) наблюдали сдвиг максимума излучения в коротковолновую часть спектра с 600 до 561 нм. Отмечено, что максимальную интенсивность излучения имеет образец с содержанием 40 % Ga ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  1 ат. %). Замечено, что в сцинтилляционных оксидах ионы  $\text{Pb}^{2+}$  гасят излучение ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . При введении

одно-, двух- и четырехвалентных ионов в структуру монокристалла GAGG:Ce интенсивность полосы излучения иона  $\text{Ce}^{3+}$  уменьшалась, что объясняется возникновением центров  $\text{Ce}^{4+}$ . С увеличением концентрации ионов  $\text{Ga}^{3+}$  наблюдалось уменьшение сцинтилляционного затухания. Также наблюдалось увеличение ширины запрещенной зоны с введением ионов  $\text{Al}^{3+}$  в структуру гранатовой пленки. Исследование спектров возбуждения люминесценции пленки  $\text{Pb}_{0,01}\text{Ce}_{0,06}\text{Gd}_{2,91}(\text{Al}_{0,38}\text{Ga}_{0,62})_5\text{O}_{12}$  показало эффективное преобразование излучения высокой энергии в люминесценцию, что является важным для потенциальных применений эпитаксиальных пленок в детекторах для излучения высокой энергии.

4. Время затухания иона  $\text{Ce}^{3+}$  не может быть меньше 15-17 нс или 25-30 нс, наивысший квантовый выход и относительно высокий сцинтилляционный световой выход имеет керамика состава  $\text{Ce}_{0,015}:\text{Gd}_{2,985}\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ , т.е. при 40 % замещении галлия алюминием. Эпитаксиальные пленки GAGG:Ce, выращенные из  $\text{PbO}$  – содержащего раствора-расплава, обладают быстрым временем затухания, но низким световыходом из-за переноса энергии от возбужденных состояний ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на центры  $\text{Pb}^{2+}$ . Центры  $\text{Ce}^{4+}$  в гранатах уменьшают сцинтилляционное время затухания при незначительном уменьшении световыхода.



## ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Вторая глава посвящена описанию объектов исследований и методик измерений, а также установок, на которых были выполнены измерения.

### 2.1 Методика и установка для роста эпитаксиальных пленок

Объектами исследования в данной работе являлись образцы монокристаллических эпитаксиальных гранатовых пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенных методом жидкофазной эпитаксии из переохлаждённых растворов-расплавов  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  на установке эпитаксиального роста УЭР-3. Схема установки показана на рисунке 2.1.

Установка состоит из нагревательной печи I, в которую устанавливается тигель с раствором-расплавом, блока для перемещения и вращения штока II, элементов и блоков регулирования, стабилизации и контроля температуры III-IV. Печь состоит из основного нагревателя представляющего собой корундовую трубу с диаметром 80 мм и длиной 500 мм, на внешнюю поверхность которой намотан проволочный нагревательный элемент 3 (сплав X23Ю5Т). Печь теплоизолирована при помощи шамотного кирпича и низкоплотной керамической ваты 2. Платиновый тигель 5 с шихтой (рисунок 2.2) помещается на верхнюю поверхность шамотной подставки для тигля 4. Для регулировки и стабилизации температуры используются термопары Ле Шателье (Pt/Pt10Rh) 1 и блок регулировки, контроля и стабилизации III-IV. Одна из термопар соединена с вольтметром В7-37, а другая с контролером. Во время роста плёнок соблюдалась точность поддержания температуры - 1 °С.

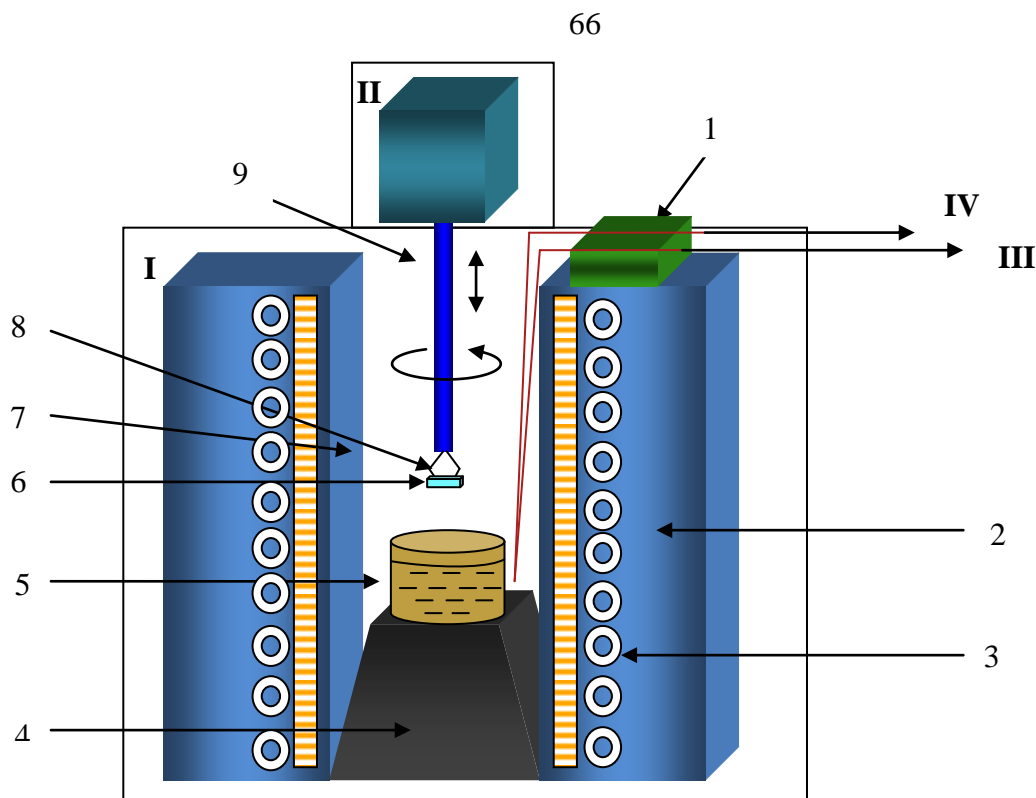


Рисунок 2.1. Схема установки эпитаксиального роста плёнок УЭР-3.

I - нагревательная печь, II - блок перемещения и вращения штока, III - блок регулирования, стабилизации и контроля температуры нагревателя печи с помощью контролера Digital Temperature Controller E5CN фирмы OMRON, IV - блок контроля температуры раствора-расплава.

1 - термопары, 2 - теплоизоляция, 3 - нагреватель сопротивления, 4 - шамотная подставка для тигля, 5 - платиновый тигель с раствором-расплавом, 6- подложка, 7- корундовая труба, 8 - платиновый держатель, 9- шток.



Рисунок 2.2. Тигель размера 40x2x40 с шихтой.

Методика роста эпитаксиальных плёнок состояла в следующем. Производилось взвешивание оксидов как гранатообразующих так и растворителя в необходимом отношении с использованием весов ВЛА-200-г-М и ВЛР-1кг. В работе были использованы оксиды следующих квалификаций: РbО Д/СПА — ХЧ, В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> — ОСЧ 11-3, Gd<sub>2</sub>О<sub>3</sub> — ГдО-1, СеО<sub>2</sub> — ЦеО-СС, Ga<sub>2</sub>О<sub>3</sub> — ОСЧ 15-2, Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub> — ЧДА. Взвешенные оксиды помещали в платиновый тигель, который опускали в нагревательную печь, где происходил процесс наплавления. Процесс гомогенизации составлял не менее 4 часов при температуре 1100 °С. Затем температуру раствора-расплава снижали до температуры роста плёнок и вращающуюся на скорости 50 об/мин подложку опускали в печь и выдерживали в течении 2 минут над поверхностью раствора-расплава для прогрева. Далее подложка погружалась в раствор-расплав на глубину 5 – 7 мм, при глубине раствора-расплава 15-20 мм. Если температура раствора-расплава выше температуры насыщения  $t_s$ , то происходит травление подложки. Если температура раствора-расплава ниже  $t_s$ , то происходит эпитаксиальный рост плёнки на обеих сторонах подложки (рост пленок осуществлялся на скорости 132 об/мин). По окончании роста подложку с выращенными эпитаксиальными плёнками извлекали из раствора-расплава, приводили в ускоренное вращение до 150 об/мин (с целью удаления его остатков с поверхности плёнок) и медленно извлекали из печи. Остатки раствора-расплава удалялись с образца при помощи 25%-ной кислоты HNO<sub>3</sub> при температуре 60 °С.

Толщина подложек определялась при помощи микрометра. Для определения толщины выращенной плёнки производилось взвешивание подложки, перед погружением в раствор-расплав, а затем выращенного образца (плёнка-подложка-плёнка), что позволяло определить суммарную толщину плёнок (2h). При расчете толщины пренебрегали разницей в плотностях выращенной пленки и подложки.

## 2.2 Методика измерения спектров оптического пропускания

Спектры пропускания образцов измеряли на двулучевом спектрофотометре Lambda 900 фирмы Perkin-Elmer<sup>1</sup> при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 186 до 860 нм (рисунок 2.3).

Образцы располагали после монохроматора, что позволяло избежать избыточной засветки от источника излучения, и облучались уже выделенным монохроматическим излучением, что важно, когда необходимо избежать избыточной засветки.

Сканирование осуществлялось от длинноволнового к коротковолновому излучению, что позволяло устранить наведённые потери в образце, вызванные высокоэнергетичным излучением.



Рисунок 2.3. Фотография спектрофотометра Lambda 900 фирмы Perkin-Elmer.

Прибор является двулучевым, что позволяет устранить ошибки связанные с нестабильностью мощности источников излучения и чувствительностью

---

<sup>1</sup> Исследования спектров поглощения проводили в Научном центре волоконной оптики РАН.

приёмников. В спектрофотометре используются два фотоприемника в диапазоне длин волн  $\lambda = 3300 \text{ нм} - 860 \text{ нм}$  – охлаждаемый элементами Пельтье PbS-фотодиод и в диапазоне  $\lambda = 860 \text{ нм} - 186 \text{ нм}$  – фотоэлектронный умножитель.

Монохроматор является двулучевым и реализован на голографических сменных решетках. Решётки меняются при переходе через  $\lambda = 860 \text{ нм}$ . Фильтры в измеряемом диапазоне меняются на длинах волн 319,2; 379,2; 562,4; 690,4; 810,4 нм. Источники излучения: в диапазоне  $\lambda = 3300 \text{ нм} - 320 \text{ нм}$  – галогеновая лампа, в диапазоне  $\lambda = 320 \text{ нм} - 186 \text{ нм}$  – дейтериевая газоразрядная лампа.

Шаг сканирования обеспечивается от 0,01 до 10 нм, время накопления от 0,04 до 10 сек, спектральное разрешение от 0,05 до 5 нм. Нормальное соотношение сигнал/шум -  $10^4$ .

Методика измерения заключалась в следующем: образец (пленка-подложка-пленка), предварительно обезжиренный спиртом, помещали на поверхность диафрагмы с прямоугольным отверстием размера 8 на 4 мм, так что образец полностью перекрывал это отверстие. Диафрагма с образцом устанавливалась в держатель измерительного канала спектрофотометра. Такая же пустая диафрагма устанавливалась в опорный канал. Спектрофотометр калибровался (устанавливалась нулевая и 100% линии) и производились измерения спектров пропускания образцов и подложек. Такие измерения позволили выделить поглощение пленок из общего поглощения плёнок с подложкой. Далее производилась математическая обработка полученных спектров. Спектры оптической плотности пленок  $D$  рассчитывали из спектров пропускания по формуле:

$$D = [\ln(T_{\text{под}}/T_{\text{обр}})], \quad (2.1)$$

где  $D$  – оптическая плотность,  $T_{\text{под}}$  - спектр пропускания подложки и  $T_{\text{обр}}$  - спектр пропускания образца. Этот расчет основывается на законе Бугера-Ламберта:

$$I(\lambda) = I_0 e^{-k\lambda}, \quad (2.2)$$

где  $k$  – показатель поглощения,  $I(\lambda)$  – интенсивность света, прошедшего слой вещества толщиной  $h$ ,  $I_0$  – интенсивность источника излучения на входе в вещество.

Нормализованная оптическая плотность плёнок  $D/2h$  позволяет сравнивать интенсивности полос поглощения ионов в плёнках разной толщины.

### **2.3 Методики измерения спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции**

Измерения спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции производились на трех установках:

1) Эпитаксиальные пленки исследовались на лабораторной установке отдела ФПКЭ НИИЯФ МГУ при комнатной температуре (рисунок 2.4). На этой установке, которая содержит спектрограф LOT\_Oriel MS\_257 и CCD-детектор Marconi, были проведены измерения спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции. Спектры фотолюминесценции образцов измеряли в области 350–850 нм, а спектры возбуждения фотолюминесценции - в области 300–500 нм. При измерении спектров фотолюминесценции при возбуждении длиной волны 440 нм перед входной щелью спектрографа устанавливался фильтр ОС\_11, поглощающий излучение короче 510 нм. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа (150 Вт), рабочий диапазон которой от 2.5 до 6 эВ. Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения фотолюминесценции нормировались на аппаратную функцию установки.

а)



б)

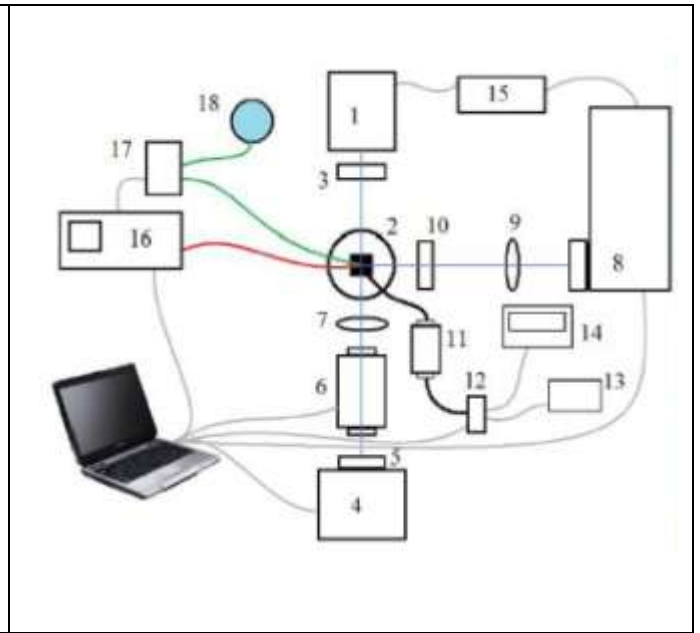


Рисунок 2.4. а) Фотография и б) схема установки: 1 – азотный лазер АИЛ-3, 2 – азотный криостат с образцом, 3 – фильтр УФС 2, 4 – люминатор Oriel Instr., 5 – блок фильтров люминатора, 6 – первичный монохроматор МДР-206, 7 – фокусирующая линза, 8 – спектрограф LOT-Oriel MS-257, 9 – фокусирующая линза, 10 – блок фильтров, 11 – вторичный монохроматор Люмэкс ЛМ-3, 12 – сборка Hamamatsu 7732-11P (ФЭУ + высоковольтный блок питания), 13 – блок питания ФЭУ (5В), 14 – осциллограф Tektronix TDS 2022B, 15 – генератор импульсов, 16 – термоконтроллер Omron E5СК, 17 – блок усиления термопары, 18 – термостат с температурой 0 °С, хромель-алюмелевая термопара нарисована зеленым цветом, управляющий выход термоконтроллера нарисован красным цветом.

2) Эпитаксиальные плёнки исследовались на установке для измерения фотолюминесценции в НЦВО РАН. Измерения производили при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения фотолюминесценции использовались 2 вида лазеров: аргоновый лазер Spectra - Physics Stabilite 2017 с длиной волны излучения 451 нм и лазерный диод с длиной волны 405 нм. В

данной установке использовался монохроматор МДР-2 и Hamamatsu. Измерения производились в диапазоне 400-650 нм.

3) Эпитаксиальные плёнки исследовались в ВУФ области на экспериментальной установке по люминесцентной спектроскопии в лаборатории ионных кристаллов в Институте физики Тартуского университета (г. Тарту, Эстония). Фотография установки представлена на рисунке 2.5. Измерения спектров фотолюминесценции пленок проводились при комнатной температуре в области 400–700 нм при возбуждении дейтериевой лампой Heraeus D 200 VUV на длине волны 165 нм (7.5 эВ) с использованием ФЭУ Hamamatsu H8259.

Измерения спектров возбуждения фотолюминесценции проводились при комнатной температуре с помощью той же лампы в области 260–500 нм на длине волны регистрации 540 нм (2.29 эВ). Измерения люминесцентных характеристик проводились с использованием двух монохроматоров: первичного — McPherson Model 234/302 и вторичного — Andor Shamrock 303i.

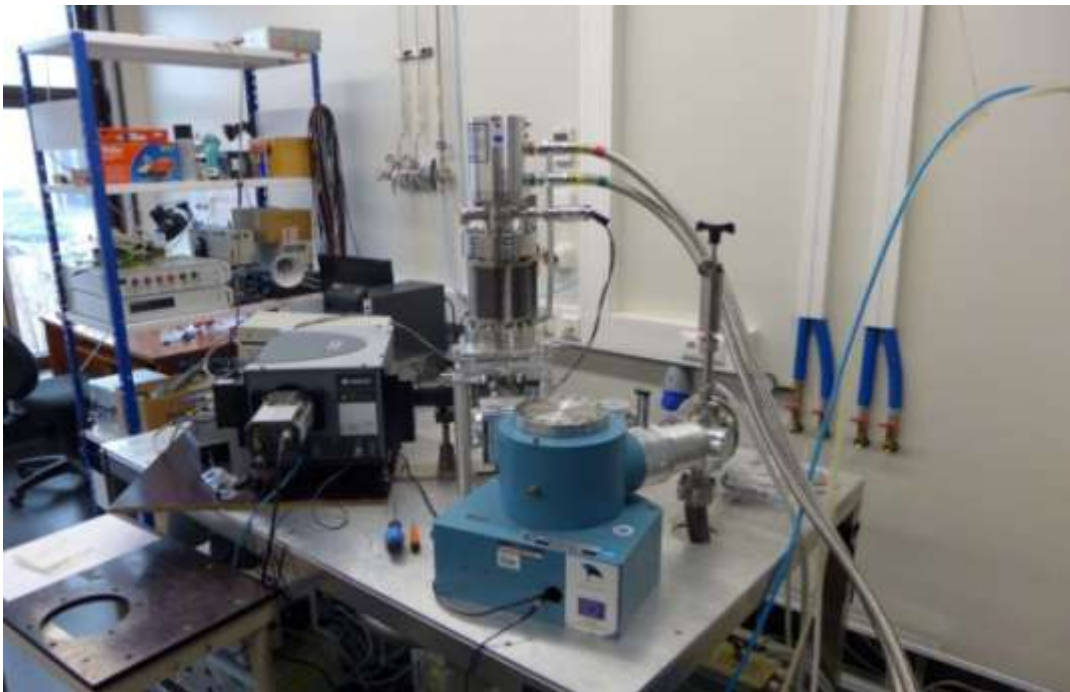


Рисунок 2.5. Фотография экспериментальной установки для ВУФ люминесцентной спектроскопии.



## 2.4 Методики измерения кинетики затухания катодолюминесценции

Измерения катодолюминесценции производились на двух установках:

1) На установке в ИОФ РАН. Для измерения кинетики затухания люминесценции ионов церия был выбран образец  $\text{Pb}_{0,02}\text{Ce}_{0,05}\text{Gd}_{2,93}\text{Al}_{4,29}\text{Ga}_{0,71}\text{O}_{12}$  с максимальной толщиной 49.9 мкм, у которого с одной стороны была сошлифована эпитаксиальная пленка. Этот образец приклеивался с помощью серебряной пасты на внутреннюю часть волоконно-оптического диска экранного узла ЭОП типа ПИФ-01, имеющего серебряно-кислородно-цезиевый фотокатод (S1). При облучении сверхкоротким световым импульсом фотокатод ЭОП эмитировал электронный пучок такой же длительности и формы, который ускорялся напряжением до 12 кВ (напряженность электрического поля у поверхности фотокатода  $\sim 2,6$  кВ/мм), и который при попадании на исследуемую пленку вызывал ее люминесценцию. Световое излучение с выходного экрана преобразователя регистрировалось фотоумножителем с фотокатодом S20 (модель СНФТ-3), имеющим временное разрешение  $\sim 4$  нс. Электрический сигнал с фотоумножителя записывался и анализировался с помощью 500-МГц-осциллографа (LeCroy, модель Wavesurfer 3054). Временное разрешение всей регистрирующей системы позволяло проводить измерения времени затухания люминофора с точностью до единиц наносекунд. В качестве источника импульсного излучения на входе ЭОП использовался  $\text{YAP:Nd}^{3+}$  - лазер, работающий в режиме самосинхронизации мод и генерирующий цуг пикосекундных импульсов на длине волны 1,08 мкм. С помощью электрооптической ячейки Поккельса выделялся одиночный импульс длительностью  $\sim 8$  пс с энергией  $\sim 3$  мкДж. Нейтральными светофильтрами энергия импульса уменьшалась до уровня, соответствующего линейному по входу режиму работы ЭОП и ФЭУ. Интенсивность падающего электронного импульса оценивалась исходя из измеренных величин энергии лазерного импульса и

спектральной чувствительности фотокатода ЭОП. Измеренные кривые затухания катодолюминесценции пленок аппроксимировались суммой двух экспонент  $I(t) = A \exp(-t/\tau_f) + B \exp(-t/\tau_s)$ , где  $A$  и  $B$  - амплитуды кривых,  $\tau_f$  - быстрая компонента времени затухания и  $\tau_s$  - медленная. Доля каждой компоненты в общем выходе излучения рассчитывалась из соотношения площадей под соответствующими экспонентами.

2) Измерения кинетики затухания катодолюминесценции ионов церия проводили с интервалом 5 нм в диапазоне 400-700 нм при комнатной температуре на установке импульсной катодолюминесценции [82] физического факультета Тартуского университета с использованием электронной пушки Радан-303А с полихроматическим пучком  $80 < E_e < 120$  кэВ (де-Бройлевская длина волны от 3.5 до 4.2 пм) и длительностью одиночного импульса 300 пс. Регистрация осуществлялась фотоумножителем Hamamatsu R3809U-50 и осциллографом LeCroy WavePro760Zi-A. Измеренные кривые затухания катодолюминесценции пленок аппроксимировались суммой трех экспонент  $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3)$ , где  $A_i$  - амплитуды кривых,  $\tau_i$  - компоненты времени затухания,  $i = 1, 2, 3$ , причем  $\tau_1$  - быстрая компонента,  $\tau_2$  - средняя, а  $\tau_3$  - медленная. Предполагается, что  $\tau_3$  - время задержанной рекомбинации в результате освобождения мелких ловушек,  $\tau_2$  - время внутрицентрального затухания ионов Се,  $\tau_1$  - время тушения части центров. Доля каждой компоненты в общем выходе излучения рассчитывалась по формуле  $A_i \tau_i / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3) \times 100\%$ .

## 2.5 Методика измерения относительного световыхода

Значения относительного световыхода для выращенных плёнок при электронном возбуждении оценивали в сравнении с монокристаллическими образцами  $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5:\text{Ce}$  (LYSO:Ce) или  $\text{CeF}_3$ , обладающими световыходом порядка 27000

фотонов/МэВ [83] и 4500 фотонов/МэВ [84] соответственно, при возбуждении гамма-квантами 662 кэВ. Такой метод вероятнее всего дает несколько завышенные значения световыхода, так как не учитывает его непропорциональность при изменении энергии и типа излучения, однако позволяет достоверно сравнить пленки друг с другом. Для оценки световыхода выбраны пленки толщиной больше 40 мкм, превышающей глубину проникновения электронного пучка, что обеспечивает полное поглощение энергии электронов в пленке аналогично монокристаллу. В то же время световыход пленок при рентгеновском возбуждении может быть меньше из-за большей глубины проникновения последнего.

## 2.6 Методика проведения рентгеноструктурных исследований пленок

Запись дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A 25 Da Vinci Design (рисунок 2.6), расположенном в Научном центре лазерных материалов и технологий ИОФ РАН. Радиус гониометра - 280 мм. Источник излучения - керамическая рентгеновская трубка Siemens KFL, размеры фокуса: 0.4 мм x 12 мм.



Рисунок 2.6. Фотография рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Discover A 25 Da Vinci Design.

Режимы съемки:

излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\text{K}\beta$ -фильтр,  $U=40$  кВ,  $I=40$  мА,

геометрия Брэгг-Брентано, коллиматоры Соллера  $2.5^\circ$ , щель – 0.638 мм, детектор LYNXEYE.

Спектры обрабатывались программой EVA версия 2.1.

Расшифровка спектров проводится с использованием базы данных PDF-2 версия 2011 года.

При изучении структуры пленок применялись следующие методики:

1. Запись дифрактограмм в режиме  $\theta/2\theta$  сканирования - позволяет по набору отражений определить является ли пленка - аморфной, поликристаллической или монокристаллической, а также рассчитать параметры элементарной ячейки пленки и подложки.
2. Запись дифрактограмм в режиме  $\varphi$  сканирования - поворот в плоскости образца при настройке на асимметричное отражение. Это позволяет отличить монокристаллическую пленку от аксиальной текстуры и определить эпитаксиальные соответствия, т.е соответствие кристаллографических направлений пленки и подложки.

## **2.7 Методика проведения количественного анализа элементного состава эпитаксиальных пленок**

Исследование химического состава выращенных эпитаксиальных плёнок проводилось с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 3D FEG фирмы FEI с использованием энергодисперсионной спектрометрии. Микроскоп поддерживает технологию сфокусированного ионного пучка (FIB) и работает с использованием электронной пушки с полевой эмиссией (FEG). Quanta 3D FEG - многофункциональный растровый электронный микроскоп (SEM)

высокого разрешения для 2D и 3D исследования материала и анализа (рисунок 2.7). Он обладает возможностью трех режимов съёмки - высокого вакуума, низкого вакуума и режима "естественной среды" ESEM. Он вмещает широкий спектр образцов любой системы SEM.



Рисунок 2.7. Фотография электронно-ионного сканирующего микроскопа фирмы Quanta 3D FEG.

В качестве источника электронов используется электронная пушка с автоэмиссионным катодом.

Разрешающая способность электронного пучка:

1,2 нм при 30 кВ (высокий SE)

1,5 нм при 30 кВ (низкий SE)

При режиме естественной среды - 1,5 нм при 30 кВ (SE)

Ускоряющее напряжение - от 200 В до 30 кВ

Разрешающая способность ионного пучка: 7 нм при 30 кВ

Образцы, обезжиренные спиртом, наклеивали на подложки микроскопа, которые устанавливались на столик (рисунок 2.8). Исследования химического состава проводились при низком вакууме в режиме "естественной среды". Для определения химического состава плёнок и монокристаллов гранатов использовали эталон в виде подложки из гадолиний-галлиевого граната и были введены значения вес. % для элементов Gd-47,19; Ga-34,86 и O-19, 20. Тем самым

были заданы соотношения между элементами Gd, Ga и O. Количественный состав элементов измеряли по следующим линиям: Oxygen - K\_series, Ga - K\_series, Gd - L\_series, Al - K\_series, Pb - M\_series, Ce - L\_series. Для определения правильности исследуемого состава были взяты 3 точки на поверхности каждой плёнки. В результате исследований был рассчитан химический состав выращенных плёнок и монокристаллов граната.

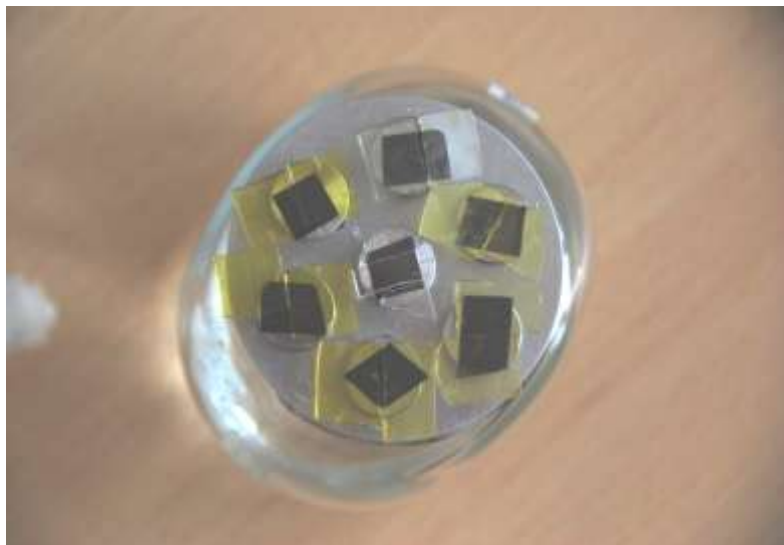


Рисунок 2.8. Фотография столика микроскопа с наклеенными образцами на подложки.

## ГЛАВА 3. РОСТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

### (Pb,Gd)<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>:Ce при 2 < x < 5

В настоящей главе диссертации представлены результаты комплексных исследований эпитаксиальных плёнок (Pb,Gd)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce, которые включают в себя ростовые исследования, исследования структуры и поверхности, а также исследования оптического поглощения.

### 3.1 Ростовые характеристики эпитаксиальных пленок

#### (Pb,Gd)<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>:Ce при 2 < x < 5

Объектами исследования являлись образцы монокристаллических эпитаксиальных гранатовых плёнок (Pb,Gd)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce, выращенные методом жидкофазной эпитаксии из переохлаждённых растворов-расплавов на основе PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на монокристаллических гранатовых подложках: Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (GGG) с ориентацией (111) и Gd<sub>3</sub>Al<sub>2.26</sub>Ga<sub>2.74</sub>O<sub>12</sub> (GAGG) с ориентацией (320), при концентрациях оксидов  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2, 0.3, 0.4$  и  $0.5$  мол. %,  $C(\text{CeO}_2) = 0.03, 0.2$  и  $0.3$  мол. % и  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2 до 5 мол. % в шихте (таблица 3.1). Состав шихты для эпитаксиальных пленок характеризовался следующими мольными отношениями компонентов  $R_1$  и  $R_2$  (таблица 3.1):  $R_1 = ([\text{Ga}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3])/([\text{Gd}_2\text{O}_3] + [2\text{CeO}_2])$ ,  $R_2 = [\text{PbO}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ .

За время выполнения диссертационной работы было выращено 106 образцов монокристаллических плёнок со средним размером  $10 \times 15$  мм из 19 серий раствор-расплавных систем на основе PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 3.1). Для проведения люминесцентных измерений желательно использовать пленки толщиной > 40 мкм, которые позволяют поглотить электронный пучок и альфа-лучи. В связи с этим перспективными являются растворы-расплавы позволяющие выращивать пленки (Pb,Gd)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce с толщиной > 40 мкм.

Таблица 3.1. Состав шихты и ростовые параметры эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ .

Номер состава раствора-расплава	$C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ , мол. %	$C(\text{CeO}_2)$ , мол. %	$C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , мол. %	$R_1$	$R_2$	$\delta t, ^\circ\text{C}$	$h_{\text{max}}$ , МКМ	$f_g^{\text{max}}$ , МКМ/МИН
I	0.2	0.2	2.0	15.35	15.68	939-934	17.0	0.28
II	0.2	0.2	2.1	15.52	15.66	956-937	20.9	0.34
III	0.2	0.2	2.2	15.68	15.64	957-946	19.6	0.51
IV	0.2	0.2	2.3	15.85	15.62	969-962	25.9	0.4
V	0.2	0.03	2.0	35.42	15.71	985-962	15.9	0.37
VI	0.2	0.03	2.1	35.81	15.69	968-964	30.4	0.34
VII	0.2	0.03	2.2	36.19	15.67	969-964	17.0	0.24
VIII	0.2	0.2	2.5	16.18	15.58	985-978	24.1	0.29
IX	0.2	0.2	2.7	16.52	15.55	992-988	16.4	0.47
X	0.2	0.2	2.9	16.85	15.51	996-986	32.22	0.29
XI	0.3	0.2	3.1	14.73	15.52	1035-1029	41.3	2.33
XII	0.2	0.2	3.3	17.52	15.44	1015-1006	21.1	0.42
XIII	0.2	0.2	5	20.35	16.45	–	–	–
XIV	0.2	0.2	4.0	18.68	15.31	1013-1010	43.0	0.54
XV	0.2	0.2	3.1	17.18	15.47	975-967	47.6	0.21
XVI	0.3	0.2	4.5	16.73	15.20	1057-1049	51.6	0.52
XVII	0.4	0.2	4.5	14.64	15.18	1093-1063	90.8	1.44
XVIII	0.4	0.3	4.5	11.71	15.16	1075-1065	67.7	0.80
XIX	0.5	0.2	4.5	13.01	15.16	1083-1076	73	1.22

Примечание.  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ ,  $C(\text{CeO}_2)$ ,  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  – концентрации оксидов в шихте;  $\delta t$  – диапазон температур, в котором определялась температура насыщения  $t_s$ .



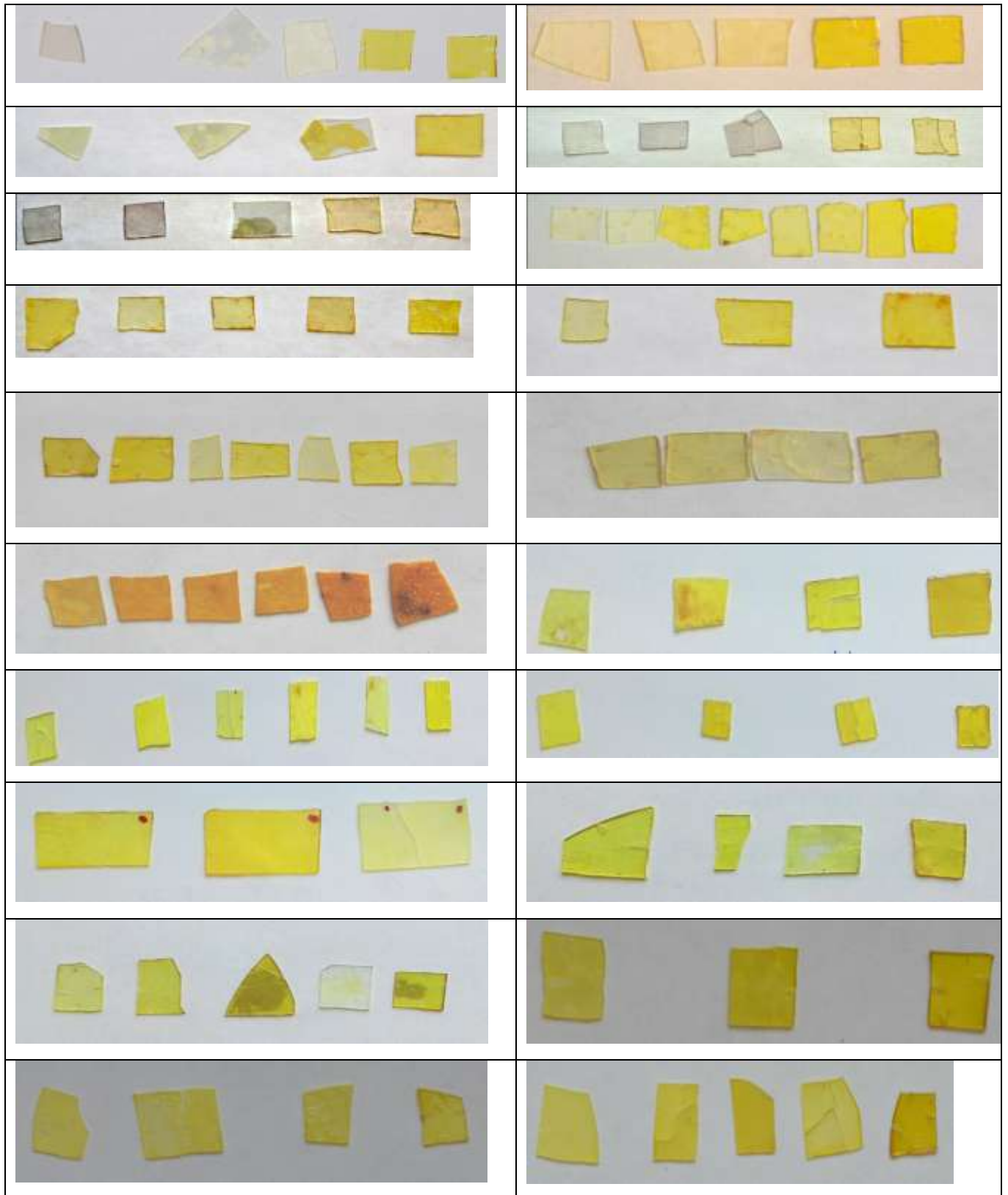


Рисунок 3.1. Фотографии образцов выращенных плёнок из 17 серий растворов-расплавов.

В проведенных экспериментах время роста эпитаксиальных плёнок варьировалось от 5 до 350 минут. Скорость вращения подложки изменялась от 50 до 132 об/мин. Для каждой серии растворов-расплавов были определены максимальная толщина  $h_{\max}$  пленок и максимальная скорость роста  $f_g^{\max}$ , наблюдавшаяся в экспериментах (таблица. 3.1).

Особое внимание в работе было уделено исследованию растворимости граната в раствор-расплавных системах на основе PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследование растворимости – это исследование положения поверхности ликвидуса в координатах состав-температура. Исследования растворимости граната приведены на рисунках 3.2-3.4, на которых изображены вертикальные сечения политермического разреза с кривыми ликвидуса (1) и неравновесного солидуса (2), а также значения температур, при которых осуществлялся рост гранатовых плёнок. Исследования растворов-расплавов V, VI и VII серий с  $C(\text{CeO}_2) = 0.03$  мол. % показали, что с увеличением  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в шихте от 2.0 до 2.2 мол. % температура насыщения раствора-расплава оставалась постоянной (рисунок 3.2а), а скорость роста пленок уменьшалась от 0.37 до 0.24 мкм/мин (таблица 3.1), при этом максимальная толщина пленок была < 40 мкм. Поэтому, не перспективно было проводить исследования роста эпитаксиальных пленок из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.03$  мол. % при дальнейшем увеличении  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в шихте. Исследования растворов-расплавов I, II, III серий с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % при увеличении  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.0 до 2.2 мол. % в шихте показали рост температуры насыщения (рисунок 3.2б) и скорости роста эпитаксиальных пленок от 0.28 до 0.51 мкм/мин (таблица. 3.1), что свидетельствовало о перспективности дальнейших исследований растворов-расплавов при увеличении  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в шихте от 2.3 до 5 мол. % [85-87].

Увеличение концентрации  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в шихте от 2.3 до 4 мол. % при  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % и  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$  мол. % (серии IV, VIII - X, XII, XIV, XV растворов-расплавов в таблице 3.1) привело к росту температур насыщения и кристаллизации растворов-расплавов (рисунок 3.3). Максимальное значение

скорости роста пленок в этом эксперименте составило 0.54 мкм/мин, а максимальная толщина пленок достигла значения 47.6 мкм.

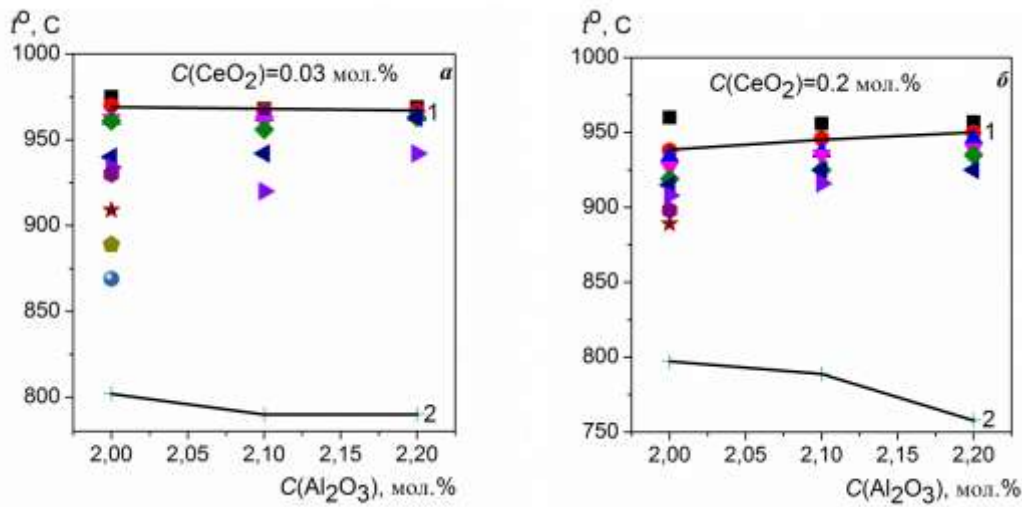


Рисунок 3.2. Вертикальное сечение политермического разреза псевдотройной системы  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(PbO + V}_2\text{O}_3)$  с кривыми ликвидуса (1) и неравновесного солидуса (2) с а)  $C(\text{CeO}_2) = 0.03 \text{ мол.}\%$  и б)  $C(\text{CeO}_2) = 0.2 \text{ мол.}\%$  [85].

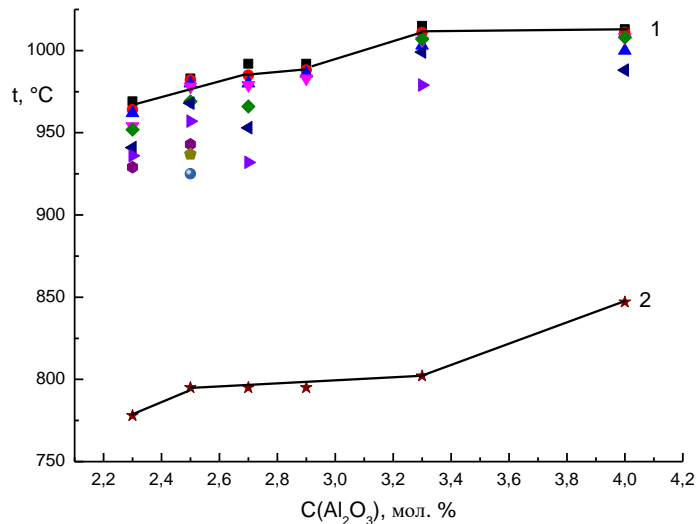


Рисунок 3.3. Вертикальное сечение политермического разреза псевдотройной системы  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(PbO + V}_2\text{O}_3)$  с кривыми ликвидуса (1) и неравновесного солидуса (2) при концентрациях  $C(\text{CeO}_2) = 0.2 \text{ мол.}\%$  и  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2 \text{ мол.}\%$ .

Исследования растворимости граната в раствор-расплавных системах серий XVI, XVII и XIX показали, что при увеличении концентрации  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$  от 0.3 до 0.5 мол. % при  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % и  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. % максимальное значение скорости роста пленок достигло 1.44 мкм/мин, и максимальная толщина пленок составила 90.8 мкм. Температура насыщения растворов-расплавов достигла максимума при  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.4$  мол. % (рисунок 3.4). Увеличение концентрации  $C(\text{CeO}_2)$  до 0.3 мол. % (серия XVIII) не привело к дальнейшему увеличению скорости роста и толщины пленок по сравнению с пленками, выращенными из серии XVII. Было установлено, что при увеличении концентрации  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$  с 0.2 до 0.5 мол. % в растворах-расплавах (серии II, XIX) наблюдалось увеличение температуры насыщения на 134 °С и скорости роста пленок на 0.88 мкм/мин [87, 88].

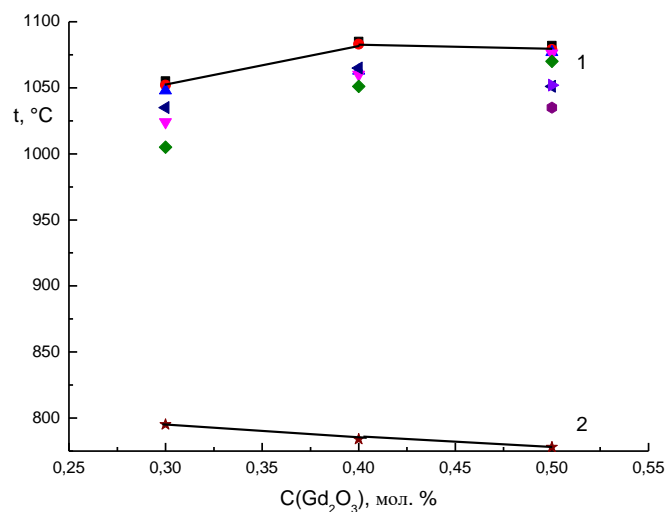


Рисунок 3.4. Вертикальное сечение политермического разреза псевдотройной системы  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(PbO + V}_2\text{O}_3)$  с кривыми ликвидуса (1) и неравновесного солидуса (2) при концентрациях  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % и  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. %.

Из всех исследованных 19 серий растворов-расплавов максимальное значение скорости роста пленок наблюдалось в пленках, выращенных из XI серии, и составляло 2.33 мкм/мин. Наибольшая толщина пленок наблюдалась при выращивании из XVII серии и составляла 90.8 мкм. Для проведения

люминесцентных измерений перспективны пленки, выращенные из XI, XIV - XIX серий растворов-расплавов.

При выращивании пленок из V, VI, VII серий растворов - расплавов, как и в работе [24], обнаружены две области роста. В первой области с относительно малым переохлаждением ( $\Delta t < 25^\circ\text{C}$ ) пленки выросли бледно-желтые, а во второй области с большим переохлаждением ( $\Delta t > 25^\circ\text{C}$ ) – бледно – фиолетового цвета [85]. Исследования оптического поглощения показали, что в пленках бледно-фиолетового цвета не обнаружены полосы поглощения ионов Се, а, следовательно, такие пленки не представляют интереса для люминесцентных измерений [24]. Все пленки, выращенные из остальных растворов–расплавов, кроме XIII, были желтовато - зеленого цвета и представляют интерес для люминесцентных измерений. Пленки, выращенные из XIII серии, были оранжево-красными, люминесцентные измерения которых были тоже проведены.

Выращивание эпитаксиальных пленок используемым методом ЖФЭ при определенных переохлаждениях сопровождалось ростом спонтанных кристаллов на поверхности раствора-расплава, на стенках платинового тигля и на поверхности платинового держателя, при этом росли кристаллы граната в форме тетрагонтриоктаэдра с гранями  $\{211\}$ , как в работе [24], с длинами ребер тетрагона не менее 4 и 2.5 мкм (рисунок 3.5а) [82]. Приведенные на рисунке 3.5а кристаллы росли 2 ч вместе с пленкой П–1 (таблица 3.2). Обнаружено, что концентрация ионов Рb в этих кристаллах примерно в 20 раз превосходит их концентрацию в пленке.

Таким образом, были проведены исследования растворимости граната в 19 сериях переохлажденных растворов-расплавов на основе  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при различных концентрациях оксидов гадолиния, церия и алюминия в шихте. Определены режимы синтеза гранатовых пленок и выращено 106 образцов эпитаксиальных плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  со средним размером  $10 \times 15$  мм. Из анализа растворимости гранатовой фазы и ростовых параметров были определены перспективные растворы-расплавы для выращивания эпитаксиальных пленок, а именно: серии XI, XIV-XIX, в которых толщина пленок  $> 40$  мкм.

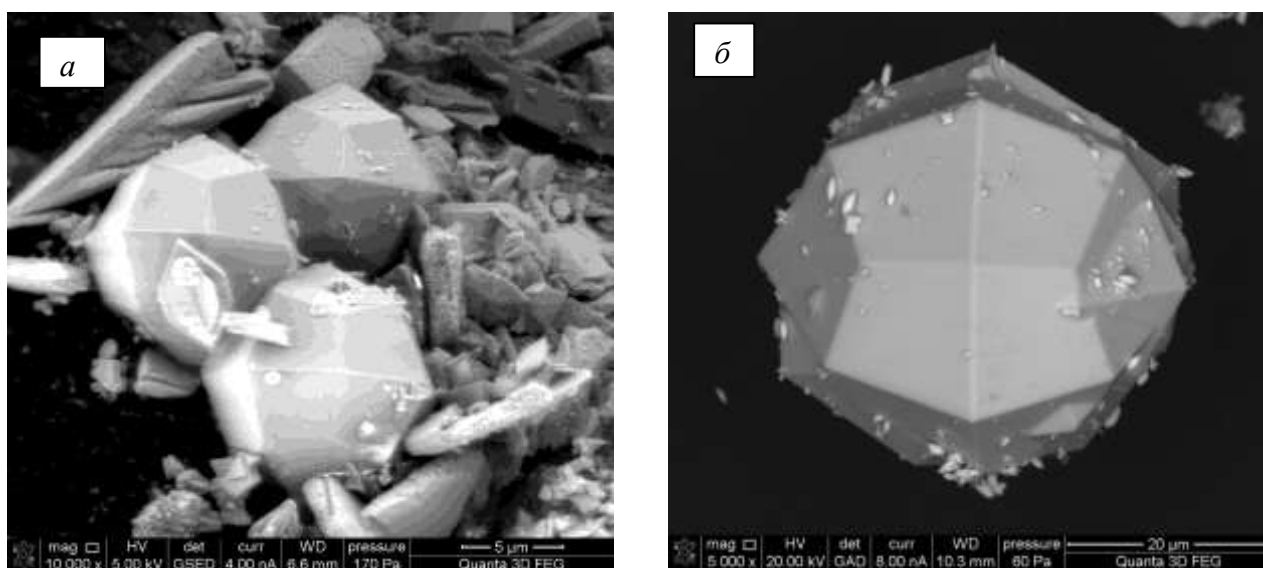


Рисунок 3.5. а) Микрофотографии спонтанно выросших на поверхности раствора - расплава кристаллов граната состава  $Pb_{0.40}Ce_{0.03}Gd_{2.57}Al_{2.4}Ga_{2.60}O_{12}$  (левый),  $Pb_{0.49}Ce_{0.03}Gd_{2.48}Al_{2.65}Ga_{2.35}O_{12}$  (верхний правый),  $Pb_{0.44}Ce_{0.05}Gd_{2.51}Al_{1.93}Ga_{3.07}O_{12}$  (нижний правый) при росте эпитаксиальной пленки  $Pb_{0.02}Ce_{0.02}Gd_{2.96}Al_{2.17}Ga_{2.83}O_{12}$  (II-1) (таблица 3.2) [85].

б) микрофотография спонтанно выросшего на поверхности раствора - расплава XI серии (таблица 3.1) кристалла граната  $Pb_{0.23}Ce_{0.10}Gd_{2.67}Al_{2.76}Ga_{2.24}O_{12}$ .

Таблица 3.2. Ростовые характеристики эпитаксиальных плёнок  $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ .

Номер образца	$C(Al_2O_3)$ , мол. %	$C(CeO_2)$ , мол. %	Состав пленки	$t_g, ^\circ C$	$\Delta t, ^\circ C$	$h$ , мкм	$\lambda_{Ce}$ , нм	
							$5d_1$	$5d_2$
I-1	2.0	0.03	$Pb_{0.02}Ce_{0.02}Gd_{2.96}Al_{2.13}Ga_{2.87}O_{12}$	962	8	15.9	435.8	340.9
II-1	2.1	0.03	$Pb_{0.02}Ce_{0.02}Gd_{2.96}Al_{2.17}Ga_{2.83}O_{12}$	964	3	30.4	437	342.5
III-1	2.2	0.03	$Pb_{0.01}Ce_{0.02}Gd_{2.97}Al_{2.02}Ga_{2.98}O_{12}$	963	4	17.0	434.7	325.9
IV-1	2.0	0.2	$Pb_{0.02}Ce_{0.06}Gd_{2.92}Al_{2.09}Ga_{2.91}O_{12}$	934	4	17.0	437.9	340.4
V-1	2.1	0.2	$Pb_{0.04}Ce_{0.07}Gd_{2.89}Al_{2.13}Ga_{2.87}O_{12}$	925	21	20.9	438.2	341.7
VI-1	2.2	0.2	$Pb_{0.02}Ce_{0.06}Gd_{2.92}Al_{2.22}Ga_{2.78}O_{12}$	925	25	18.2	438.6	341.9

Примечание.  $t_g$  – температура роста,  $\Delta t$  – переохлаждение,  $\Delta t = t_s - t_g$ .

### 3.2 Исследование поверхности и структуры эпитаксиальных пленок

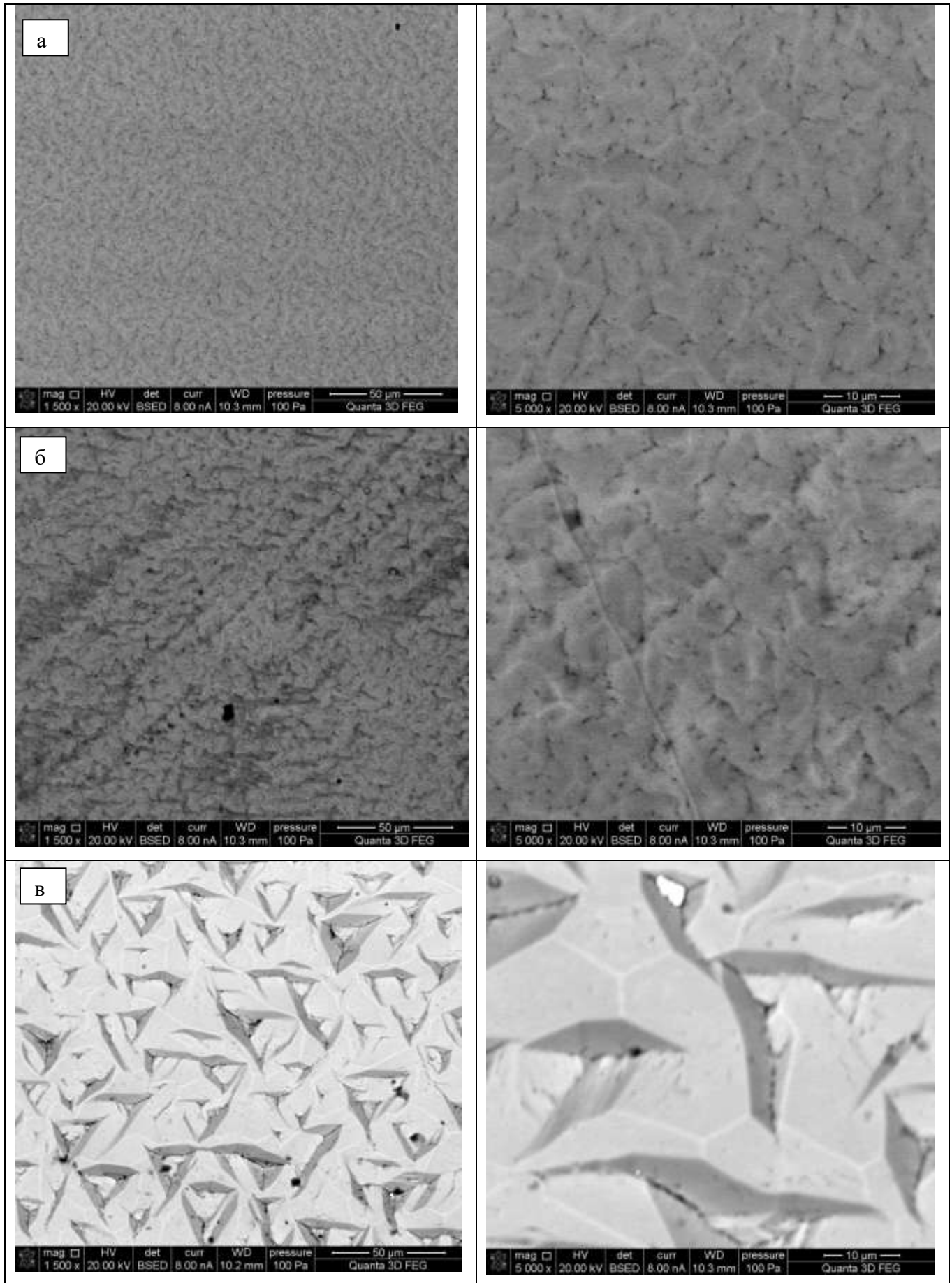
#### $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ при $2 < x < 5$

Поверхность эпитаксиальных пленок, выросших из растворов-расплавов серий II – IV, VIII – X, XII – XIV, XV с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$  мол. % и  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.1 до 4.0 мол. % в шихте (таблица 3.1) на подложках GGG, не гладкая и состоит из сростков монокристаллических зерен, ориентированных как по направлению оси [111], так и в плоскости подложки (рисунок 3.6). Размер зерна увеличивается с ростом концентрации  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в шихте и поверхность пленок становится близкой к гладкой. Такое же различие наблюдается в поверхности пленок II-1 и VI-1 (таблица 3.2), выросших из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2)$  0.03 и 0.2 мол. % в шихте [85].

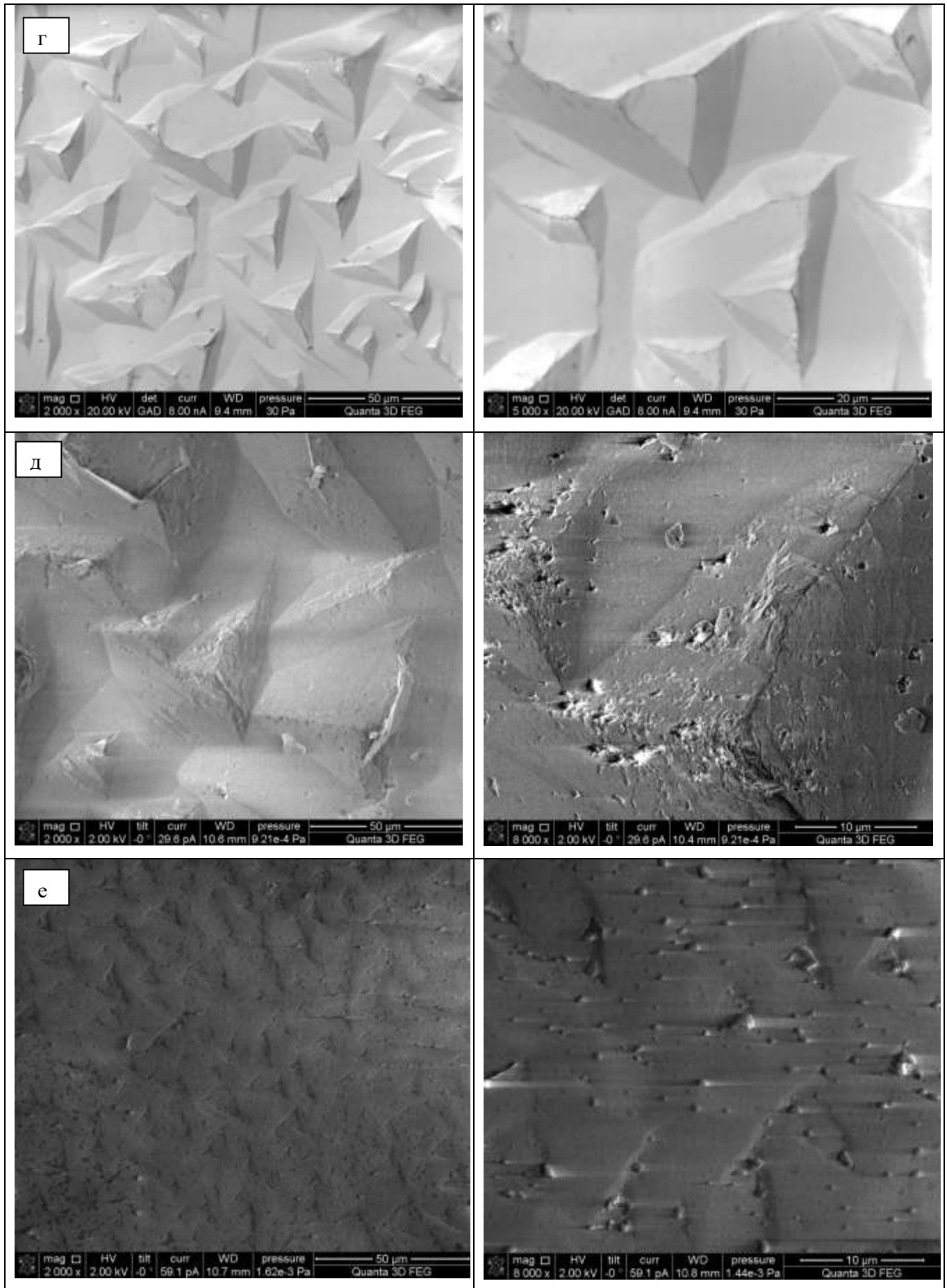
Как видно из рисунка 3.7, поверхность не гладкая и состоит из тех же сростков монокристаллических зерен с длиной ребра не более 6 мкм (рисунок 3.7а) и не более 4 мкм (рисунок 3.7б), ориентированных как по направлению оси [111], так и в плоскости подложки.

Поверхность пленок, выращенных из XIII серии (таблица 3.1) с концентрацией  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5.0$  мол. % показана на рисунке 3.8 и представляет собой сростки хорошо ограненных монокристаллов граната в форме тетрагонтриоктаэдра с гранями  $\{211\}$ .

На рентгеновских дифрактограммах, записанных в режиме  $\theta/2\theta$  сканирования, наблюдались только сильные отражения 444 и 888 от пленки VI-1 (Таблица 3.2) и такие же слабые отражения от подложки, экранированной пленкой (Рисунок 3.9) [85]. По положению пиков были определены параметры элементарных ячеек GGG подложки  $a_s = 12.3829 \text{ \AA}$  и VI-1 пленки  $a_f = 12.269 \text{ \AA}$  (относительное рассогласование параметров решеток  $(\Delta a_s - a_f)/a_f$  составляет 0.9%). Значение параметра для подложки соответствует известным значениям параметра для GGG по базе данных JCPDS № 76\_2290.







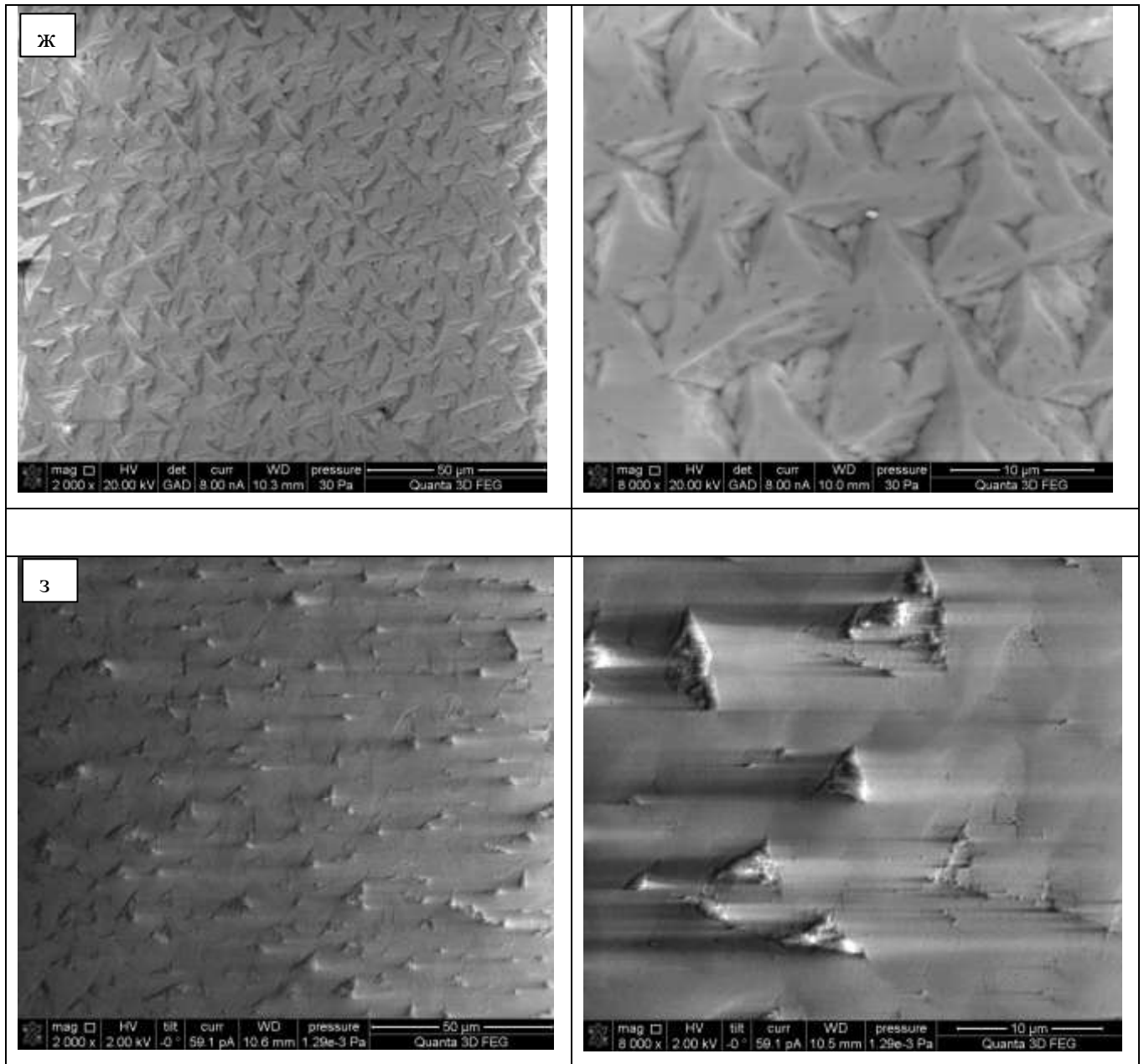


Рисунок 3.6 - Микрофотографии поверхности пленок:

- а)  $\text{Pb}_{0.04}\text{Ce}_{0.07}\text{Gd}_{2.89}\text{Al}_{2.13}\text{Ga}_{2.87}\text{O}_{12}$   $h = 20.9$  мкм (V-1 в таблице 3.2), увеличение  $1500^{\times}$  (слева) и  $5000^{\times}$  (справа); б)  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.20}\text{Ga}_{2.80}\text{O}_{12}$   $h = 25.86$  мкм (IV раствор-расплав в таблице 3.1), увеличение  $1500^{\times}$  (слева) и  $5000^{\times}$  (справа); в)  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{2.20}\text{Ga}_{2.80}\text{O}_{12}$   $h = 17.6$  мкм (VIII раствор-расплав в таблице 3.1), увеличение  $1500^{\times}$  (слева) и  $5000^{\times}$  (справа); г)  $\text{Pb}_{0.03}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.79}\text{Ga}_{2.21}\text{O}_{12}$   $h = 16.4$  мкм (IX раствор-расплав в таблице 3.1), увеличение  $2000^{\times}$  (слева) и  $5000^{\times}$  (справа); д)  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.58}\text{Ga}_{2.42}\text{O}_{12}$   $h = 17.9$  мкм (X раствор-расплав в таблице 3.1), увеличение  $2000^{\times}$  (слева) и  $8000^{\times}$  (справа); е)  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{3.06}\text{Ga}_{1.94}\text{O}_{12}$   $h = 33.8$  мкм (XV раствор-расплав в таблице 3.1), увеличение  $2000^{\times}$  (слева) и  $8000^{\times}$  (справа); ж)  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{2.96}\text{Ga}_{2.04}\text{O}_{12}$   $h = 4.6$  мкм (XII раствор-расплав в таблице 3.1), увеличение  $2000^{\times}$  (слева) и  $8000^{\times}$  (справа); з)  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.09}\text{Gd}_{2.90}\text{Al}_{3.30}\text{Ga}_{1.70}\text{O}_{12}$   $h = 19.9$  мкм (XIV раствор-расплав в таблице 3.1), увеличение  $2000^{\times}$  (слева) и  $8000^{\times}$  (справа).

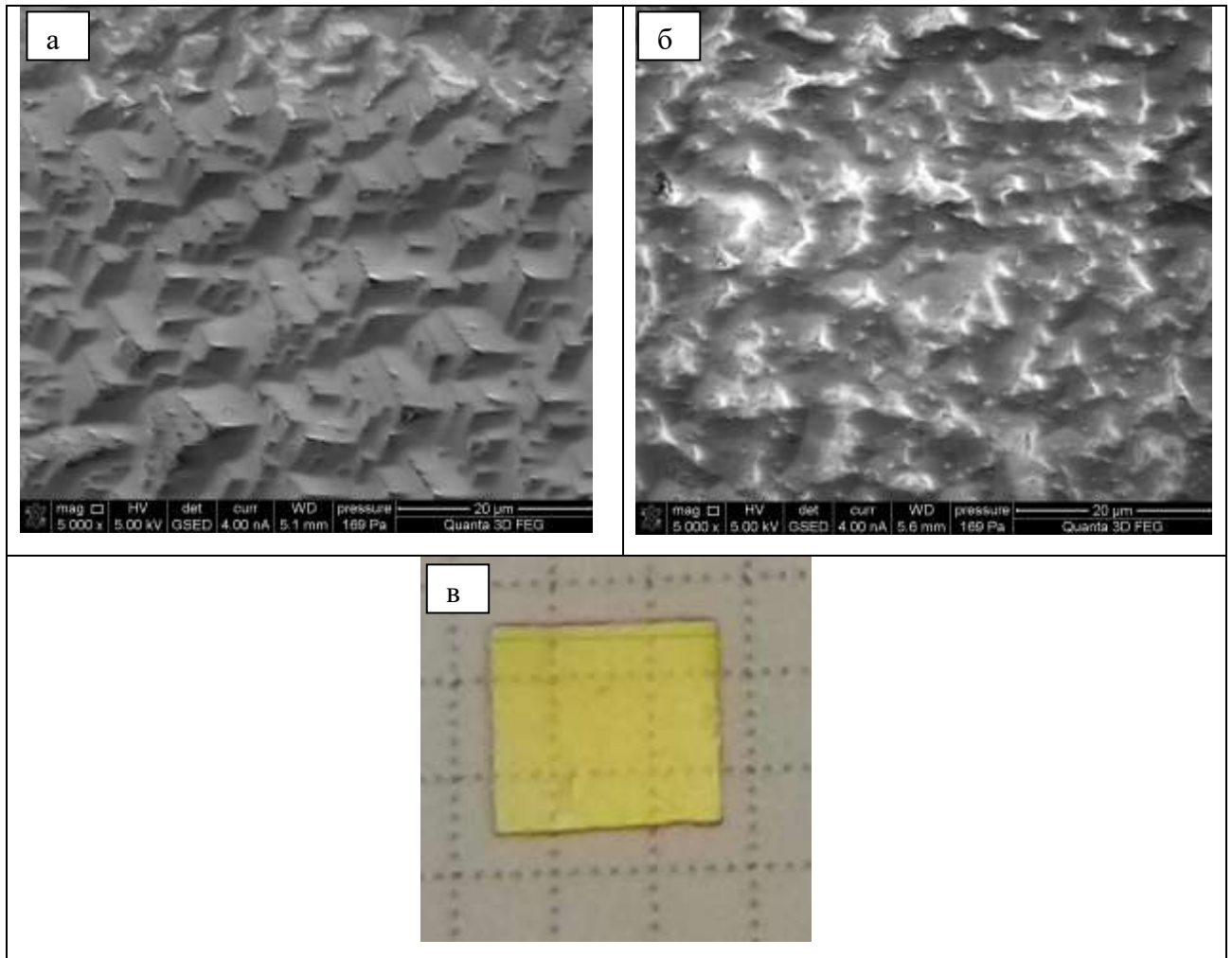


Рисунок 3.7. Микрофотографии поверхности пленок: а)  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.02}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{2.17}\text{Ga}_{2.83}\text{O}_{12}$  (II-1) увеличение  $5000^{\times}$  и б)  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.92}\text{Al}_{2.22}\text{Ga}_{2.78}\text{O}_{12}$  (VI-1) увеличение  $5000^{\times}$  [85].  
в) фотография пленки VI-1 (таблица 3.2).

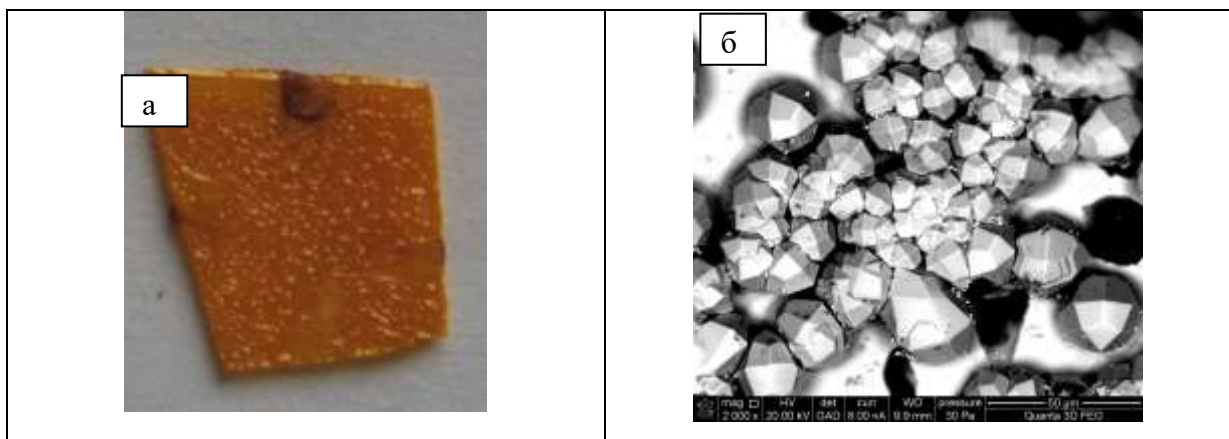


Рисунок 3.8. а) Фотография  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{4.98}\text{Ga}_{0.02}\text{O}_{12}$  пленки, выросшей на подложке GGG и б) микрофотография этой пленки при увеличении  $2000^{\times}$ .

Присутствие отражений только одного типа указывает на то, что пленки или являются монокристаллическими, или обладают совершенной аксиальной текстурой. Запись асимметричных отражений типа 880 и 12.60, приведенных на рисунке 3.9, свидетельствует о том, что у пленки VI-1 и подложки GGG совпадают не только кристаллографические направления [111], но и все другие. Это означает, что пленка VI-1 эпитаксиально наложена на подложку и является монокристаллической.

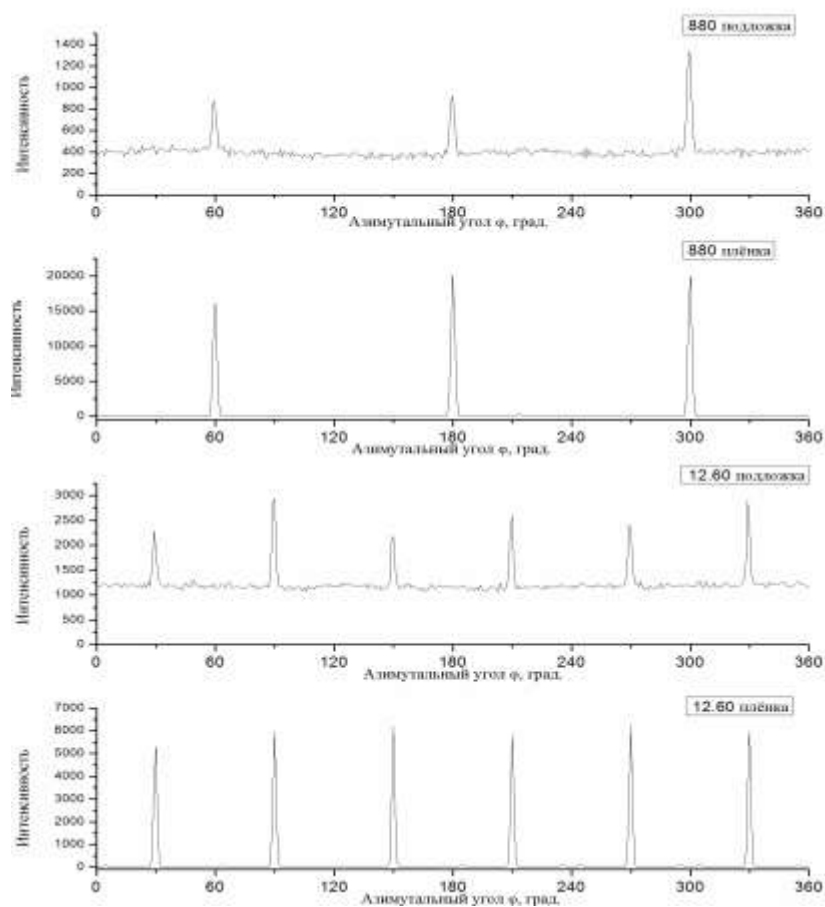


Рисунок 3.9. Асимметричные отражения 880 и 12.60 при азимутальном сканировании подложки GGG и пленки  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.92}\text{Al}_{2.22}\text{Ga}_{2.78}\text{O}_{12}$  (VI-1) [85].

Таким образом, выращенные пленки, анализируемые в диссертации, являются монокристаллическими за исключением пленок, выращенных из XIII серии.

### 3.3 Исследование спектров пропускания эпитаксиальных пленок

#### $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ при $2 < x < 5$

Исследование влияния замещения ионов галлия ионами алюминия на оптическое поглощение ионов церия в пленках  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  проводилось с помощью измерений спектров пропускания. На рисунке 3.10 приведены спектры пропускания подложек GGG и образцов, выращенных из растворов-расплавов с концентрациями  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.1 до 5.0 мол. %,  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % и  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$  мол. %. В спектрах пропускания подложек GGG видны узкие полосы поглощения ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в диапазоне от 240 до 313 нм.

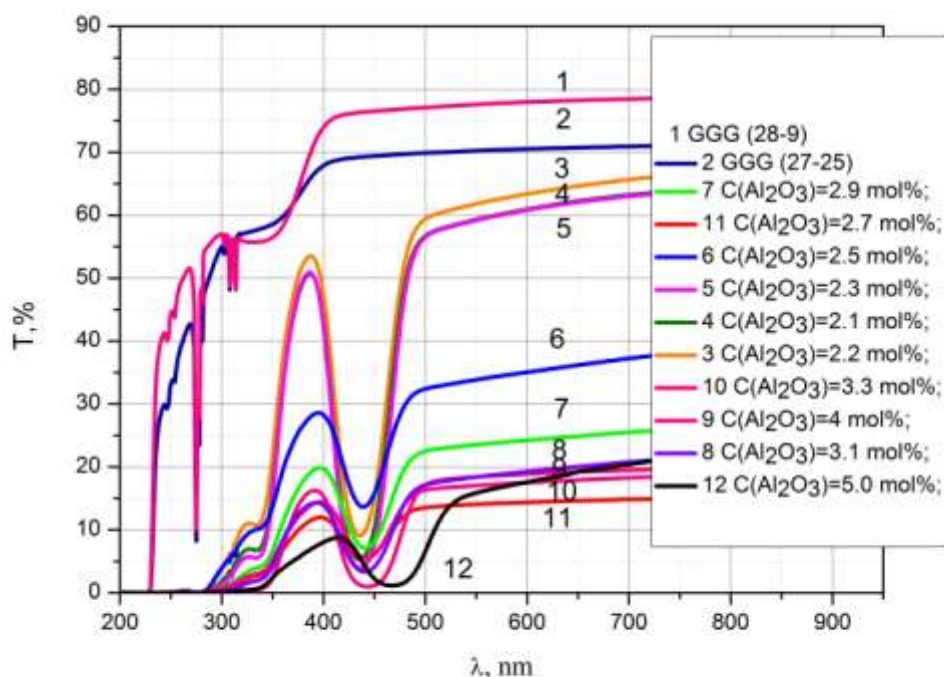


Рисунок 3.10. Спектры пропускания подложек GGG (кривые 1 и 2) и образцов эпитаксиальных пленок, выращенных из растворов - расплавов с концентрациями в шихте  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$  мол. % и различными концентрациями  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.1 до 5.0 мол. %, указанными на рисунке.

В спектрах пропускания образцов пленок наблюдаются две полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в диапазонах от 300 до 360 нм (уровень  $5d_2$ ) и от 390 до 550 нм (уровень  $5d_1$ ), соответствующие электронным переходам  $4f ({}^2F_{5/2, 7/2}) - 5d_{1,2}$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

На рисунке 3.11 приведены спектральные зависимости нормализованной оптической плотности  $D/2h$  от длины волны этих же эпитаксиальных пленок, где  $D$  – оптическая плотность, которая рассчитывалась по формуле 2.1. В спектрах поглощения плёнок с толщиной  $\leq 32$  мкм, выращенных из растворов-расплавов серий VIII, IX и X (таблица 3.1), наблюдается полоса поглощения в диапазоне от 250 до 300 нм соответствующая, согласно [52], электронному переходу  ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$  ( $6s^2$ ) ( $\text{Pb}^{2+} (6s^2, {}^1S_0) \rightarrow \text{Pb}^{2+} (6s^1 6p^1, {}^3P_1)$ ) ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . В спектрах поглощения всех плёнок наблюдаются две широкие полосы поглощения, соответствующие электронному переходу  $4f ({}^2F_{5/2, 7/2}) - 5d_{1,2}$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Обнаружено, что с увеличением  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.1 до 5.0 мол. % в шихте при  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % и  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$  мол. % в выращенных пленках наблюдаются сдвиги максимумов этих полос поглощения.

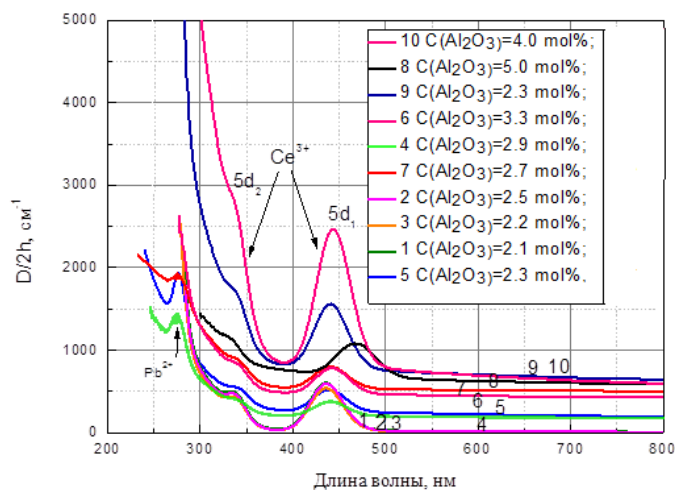
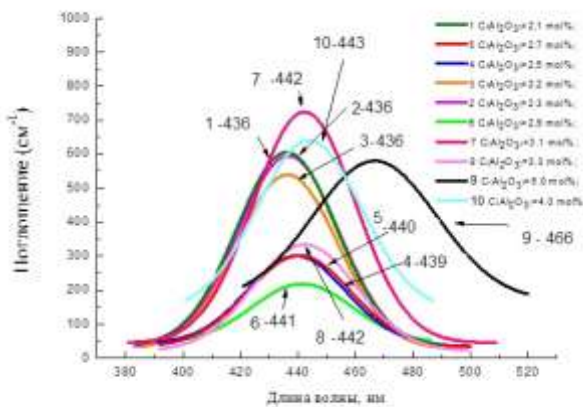


Рисунок 3.11. Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности  $D/2h$  от длины волны образцов эпитаксиальных пленок, выращенных из растворов-расплавов с концентрациями в шихте  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$  мол. % и различными концентрациями  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.1 до 5.0 мол. %, указанными на рисунке.

На рисунке 3.12а приведены положения максимумов полосы поглощения уровня  $5d_1$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в эпитаксиальных пленках, выращенных из растворов-расплавов с концентрациями в шихте  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$  мол. % и различными концентрациями  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.1 до 5.0 мол. %. Исходя из данных химического анализа составов пленок, можно утверждать, что с увеличением концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе-расплаве при постоянных концентрациях  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  увеличивается концентрация ионов  $\text{Al}^{3+}$  в составе пленки (таблица 3.3). При увеличении отношения концентраций  $\text{Al}/\text{Ga}$  в пленке с 0.74 до 98.8 ( $2.13 < x < 4.94$ ) сдвиг максимума полосы поглощения уровня  $5d_1$  в длинноволновую область спектра составил 30 нм (от 436 до 466 нм) (рисунок 3.12б).

а)



б)

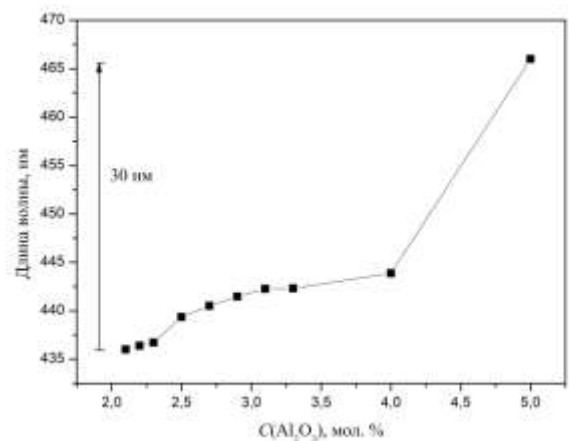


Рисунок 3.12. а) Спектры поглощения эпитаксиальных пленок, выращенных из растворов-расплавов с концентрациями в шихте  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$  мол. % и различными концентрациями  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.1 до 5.0 мол. %, указанными на рисунке; б) график зависимости положения максимума полосы поглощения уровня  $5d_1$  в пленках от концентрации  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в шихте.

Таблица 3.3. Химический состав эпитаксиальных плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ .

Номер образца	$C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , мол. %	Состав пленки	Al/Ga	$\lambda_{\text{Ce}}$ , нм $5d_1$
II -1	2.1	$\text{Pb}_{0.04}\text{Ce}_{0.07}\text{Gd}_{2.89}\text{Al}_{2.13}\text{Ga}_{2.87}\text{O}_{12}$	0.74	436
III -1	2.2	$\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.92}\text{Al}_{2.22}\text{Ga}_{2.78}\text{O}_{12}$	0.80	436.4
VI-1	2.3	$\text{Pb}_{0.03}\text{Ce}_{0.07}\text{Gd}_{2.9}\text{Al}_{2.18}\text{Ga}_{2.82}\text{O}_{12}$	0.77	436.7
VIII-1	2.5	$\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.04}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.28}\text{Ga}_{2.72}\text{O}_{12}$	0.84	439.4
IX-1	2.7	$\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.04}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.48}\text{Ga}_{2.51}\text{O}_{12}$	0.99	440.5
X-1	2.9	$\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.95}\text{Al}_{2.75}\text{Ga}_{2.25}\text{O}_{12}$	1.22	441.5
XI-1	3.1	$\text{Pb}_{0.04}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.93}\text{Al}_{3.06}\text{Ga}_{1.94}\text{O}_{12}$	1.57	442.2
XII-1	3.3	$\text{Pb}_{0.03}\text{Ce}_{0.04}\text{Gd}_{2.93}\text{Al}_{3.15}\text{Ga}_{1.85}\text{O}_{12}$	1.70	442.3
XIV-1	4.0	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.09}\text{Gd}_{2.90}\text{Al}_{3.30}\text{Ga}_{1.70}\text{O}_{12}$	1.94	443.9
XIII-1	5	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.93}\text{Al}_{4.94}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{12}$	98.8	466

На рисунке 3.13 показаны сдвиги полос поглощения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в пленках, выращенных из раствора-расплава с концентрациями в шихте  $C(\text{CeO}_2) = 0.3$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.4$  мол. % и  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. % по сравнению с их положением в пленке не содержащей Al (таблица 3.4) [90]. Наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  с 282 до 275 нм (сдвиг составляет 7 нм в коротковолновую часть спектра) для пленки  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 3.43$ . Также сдвигаются другие две полосы поглощения, соответствующие электронным переходам  $4f-5d$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Сдвиг первой полосы (уровень  $5d_1$ ) происходит в длинноволновую часть спектра на 17 нм с 426 до 443 нм и второй полосы (уровень  $5d_2$ ) в коротковолновую область на 6 нм с 346 до 340 нм. Сдвиг полос поглощения, связанных с ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , с увеличением концентрации Al в пленке согласуется с тенденцией, наблюдаемой в монокристаллах, и обусловлен увеличением расщепления уровней в кристаллическом поле [22]. Увеличение расщепления уровней в кристаллическом поле в этом материале происходит из-за замещения в октаэдрической подрешетке крупных ионов  $\text{Ga}^{3+}$  ( $0.62 \text{ \AA}$ ) ионами  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.54 \text{ \AA}$ ) меньшего размера.



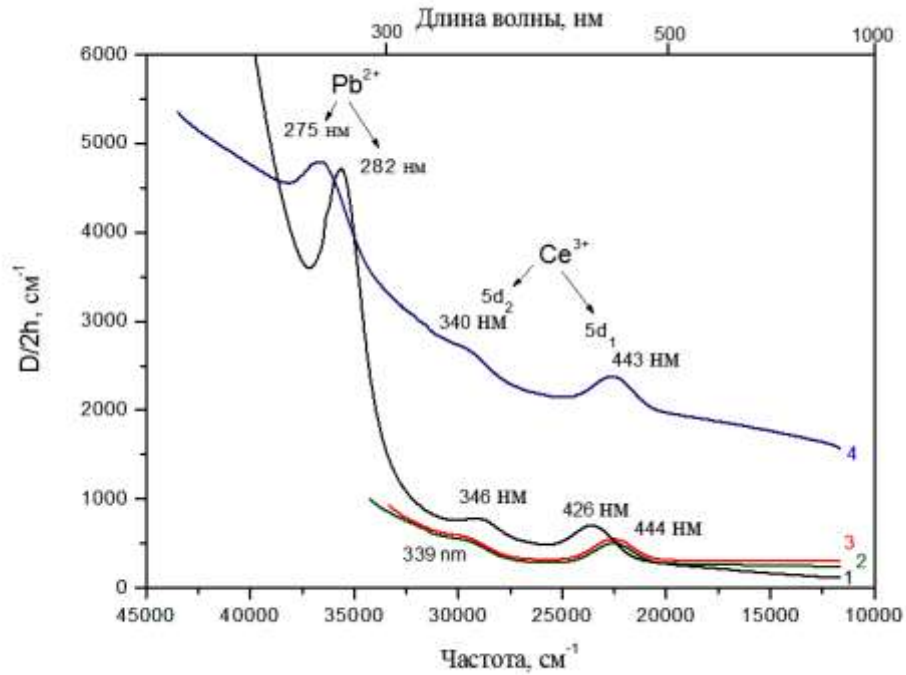


Рисунок 3.13. Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности  $D/2h$  от частоты для эпитаксиальных пленок: I-1 (1), II-1 (2), II-2 (3), II-3 (4) [90]. Нумерация пленок соответствует таблице 3.4.

Таблица 3.4. Ростовые параметры эпитаксиальных плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ .

№ серии № пленки	$C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ , мол. %	$C(\text{CeO}_2)$ , мол. %	$C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , мол. %	Состав пленки	$t_g$ , $^\circ\text{C}$	$h$ , мкм	$\lambda_{\text{Pb}}$ , нм	$\lambda_{\text{Ce}}$ , нм	
								5d <sub>1</sub>	5d <sub>2</sub>
I-1	0.2	0.2	-	$\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.95}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	917	3.6	282	426	346
II-1	0.4	0.3	4.5	$\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.93}\text{Al}_{4.29}\text{Ga}_{0.71}\text{O}_{12}$	1062	23.1	-	444	339
II-2	0.4	0.3	4.5	$\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.93}\text{Al}_{4.29}\text{Ga}_{0.71}\text{O}_{12}$	1066	49.9	-	444	339
II-3	0.4	0.3	4.5	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.43}\text{Ga}_{1.57}\text{O}_{12}$	1066	5.0	275	443	340

Следует отметить уменьшение интенсивности полосы поглощения уровня 5d<sub>2</sub> в спектрах пленок № II-1 и № II-2 по сравнению с интенсивностью этой полосы в пленке № I-1 (таблица 3.4) (рисунок 3.14).

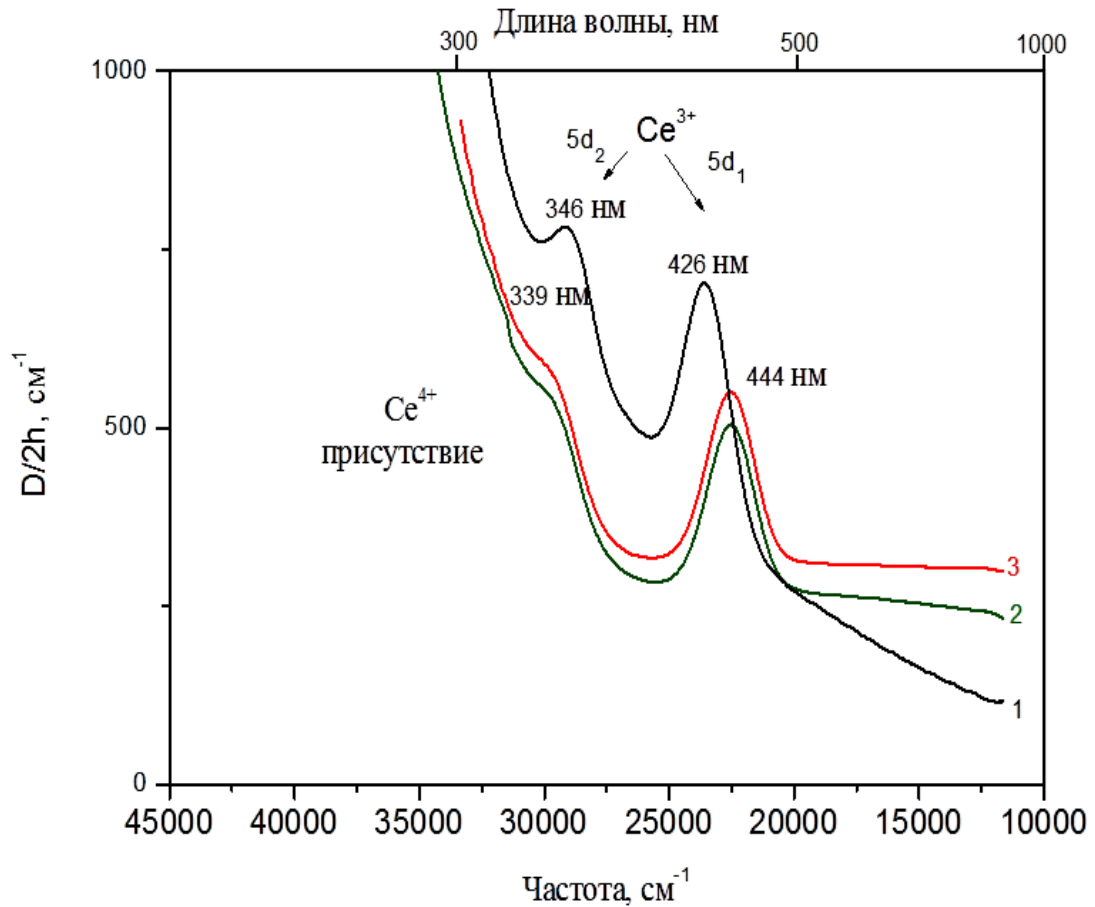


Рисунок 3.14. Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности  $D/2h$  от частоты для эпитаксиальных пленок: I-1 (1), II-1 (2), II-2 (3) [90]. Нумерация пленок соответствует таблице 3.4.

Такое же уменьшение интенсивности полосы поглощения уровня  $5d_2$  наблюдалось и в пленках, выращенных из растворов-расплавов V и VI серий, по сравнению с пленками из IV серии (таблица 3.5) [88]. Кроме того, в этих пленках наблюдается увеличение поглощения в области до 360 нм (рисунки 3.15 и 3.16) (таблица 3.6). Спектры поглощения пленок рассчитаны из спектров нормализованной оптической плотности после вычитания постоянной составляющей.

Таблица 3.5. Состав шихты и ростовые характеристики эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ .

№ Раствора-расплава	$C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ , мол. %	$C(\text{CeO}_2)$ , мол. %	$C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , мол. %	$\delta t$ , °C	$\Delta t$ , °C	$h_{\text{max}}$ , МКМ	$f_g^{\text{max}}$ , МКМ/МИН
I	0.2	0.2	2.1	956-935	11-30	20.9	0.34
II	0.2	0.2	4.0	1013-1010	2-24	43.0	0.54
III	0.3	0.2	4.5	1057-1049	3-50	51.6	0.52
IV	0.4	0.2	4.5	1093-1065	17-76	90.8	1.44
V	0.4	0.3	4.5	1075-1065	5-25	67.7	0.80
VI	0.5	0.2	4.5	1083-1076	4-45	73.0	1.22

Примечание.  $\delta t$  – диапазон температур, в котором находится температура насыщения ( $t_s$ ).  
 $\Delta t$  – переохладение,  $\Delta t = t_s - t_g$ , где  $t_g$  – температура роста.

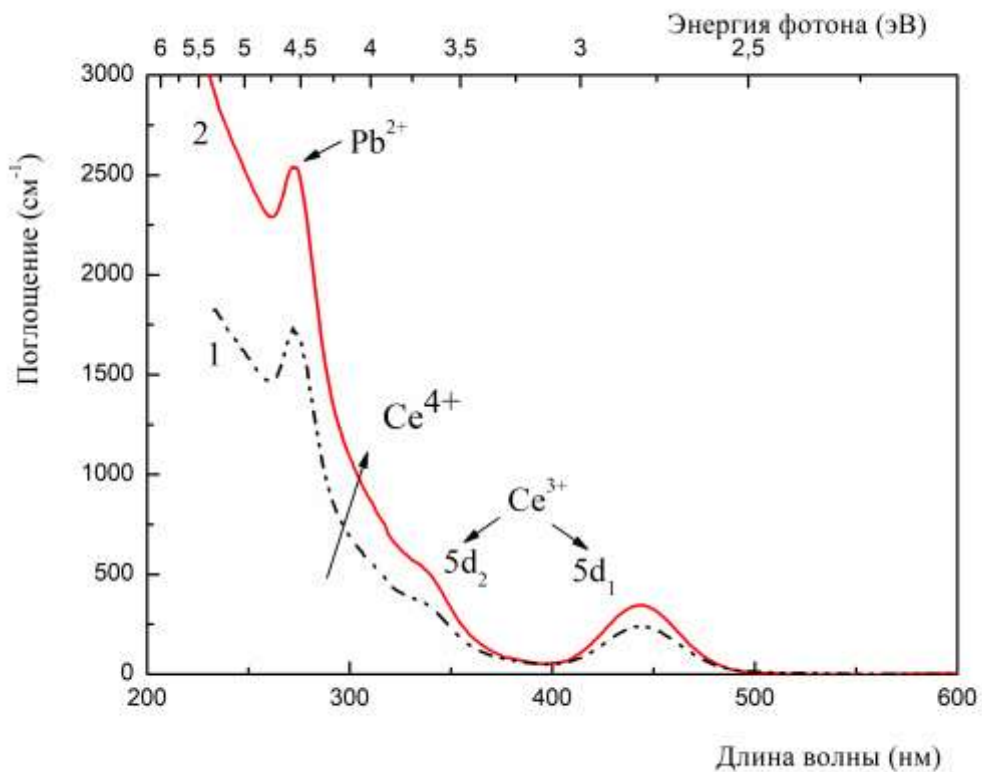


Рисунок 3.15. Спектры поглощения эпитаксиальных пленок: IV-4 (1) и V-2 (2) [88]. Нумерация пленок соответствует таблице 3.6.

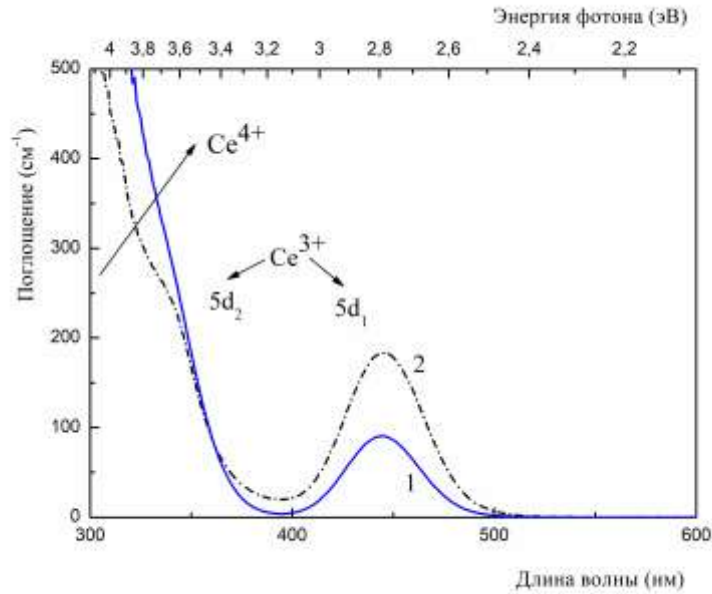


Рисунок 3.16. Спектры поглощения эпитаксиальных пленок: VI-2 (1) и IV-2 (2) [88]. Нумерация пленок соответствует таблице 3.6.

Таблица 3.6. Параметры роста эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ : Ce и их катодолуминесценции.

Номер образца	Состав пленки	$h$ (мкм)	$\Delta t$ (°C)	$\lambda_{\text{Ce}}$ ( $5d_1$ ) (нм)	$\tau_1/\eta$ (нс/%)	$\tau_2/\eta$ (нс/%)	$\tau_3/\eta$ (нс/%)	Световыход относительно $\text{LYSO:Ce}$ (фотон./МэВ)
I-1	$\text{Pb}_{0.04}\text{Ce}_{0.07}\text{Gd}_{2.89}\text{Al}_{2.13}\text{Ga}_{2.87}\text{O}_{12}$	20.9	21	438.7	-	-	-	-
II-1	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	43.0	4	444.5	-	-	-	-
II-2	$\text{Pb}_{0.06}\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{2.84}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	5.2	2	444.5	-	-	-	-
III-1	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	51.6	47	444.5	2.5 / 3	22.3/42	57.1/55	~19500
IV-1	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.02}\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{3.13}\text{Ga}_{1.87}\text{O}_{12}$	43.3	20	443.5	-	-	-	-
IV-2	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	40.7	31	444.5	2.1/ 2	24.9/30	61.0/68	~51500
IV-3	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.93}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	90.8	44	444.5	2.7/ 2	27.9/38	63.4/60	-
IV-4	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	14.3	22	444.5	-	-	-	-
V-1	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Gd}_{2.95}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	67.7	25	444.5	1.7/11	11.1/47	38.7/42	~27000
V-2	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Gd}_{2.95}\text{Al}_{3.13}\text{Ga}_{1.87}\text{O}_{12}$	5.0	5	443.5	-	-	-	-
VI-1	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.13}\text{Ga}_{1.87}\text{O}_{12}$	50.7	45	443.5	-	-	-	-
VI-2	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.12}\text{Ga}_{1.88}\text{O}_{12}$	73.0	28	443.3	1.7/ 11	11.2/47	39.1/42	~5700

Увеличение поглощения в этой области с ростом концентрации легирующих двухвалентных ионов наблюдалось в различных матрицах, например в монокристаллах  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) при легировании  $\text{Mg}^{2+}$  [55], в оптической керамике  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при легировании  $\text{Mg}^{2+}$  [56] и в поликристаллических порошках  $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{VO}_3:\text{Ce}$  (1 ат. %) при легировании ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  [57]. Это явление объясняется возникновением  $\text{Ce}^{4+}$ -центров, которые компенсируют двухвалентные ионы в этих матрицах для выполнения зарядовой компенсации, поэтому возникает электронный переход с переносом заряда с уровней  $\text{O}^{2-}$ , расположенных у потолка валентной зоны, на уровни основного состояния  $\text{Ce}^{4+}$  [56, 70]. Следовательно, основываясь на выше изложенном, увеличение поглощения в области до 360 нм в исследуемых пленках, выращенных из растворов-расплавов V и VI серий, говорит об образовании  $\text{Ce}^{4+}$ -центров [88-94].

Таким образом, основываясь на исследованиях спектральных зависимостей нормализованной оптической плотности эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb},\text{Gd})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , установлено, что наблюдаются две полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в диапазонах от 300 до 360 нм (уровень  $5d_2$ ) и от 390 до 550 нм (уровень  $5d_1$ ), соответствующие электронным переходам  $4f (^2F_{5/2, 7/2}) - 5d$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и полоса поглощения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в диапазоне от 270 до 285 нм, соответствующая электронному переходу  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ .

Замещение крупных ионов галлия ионами алюминия меньшего размера в составе эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb},\text{Gd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  приводит к изменению положения максимумов полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Смещение полосы уровня  $5d_1$  происходит в длинноволновую часть спектра на 17 нм и полосы уровня  $5d_2$  в коротковолновую область на 6 нм при введении в состав пленки ионов Al в количестве 3.43. При этом наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на 7 нм в коротковолновую часть спектра. При увеличении отношения концентраций Al/Ga в пленке с 0.74 до 98.8 сдвиг максимума полосы поглощения уровня  $5d_1$  в длинноволновую область спектра составил 30 нм (от 436

до 466 нм), что объясняется увеличением расщепления уровней в кристаллическом поле.

Исходя из уменьшения интенсивности полосы поглощения уровня  $5d_2$  и увеличения поглощения в области до 360 нм, сделан вывод, как и в работах [22, 55-57, 70], об образовании центров  $\text{Ce}^{4+}$  в структуре  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ .

### Выводы к главе 3

1. Проведены исследования растворимости граната в различных раствор-расплавных системах на основе  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  и режимов синтеза эпитаксиальных гранатовых пленок из 19 серий переохлажденных растворов-расплавов на основе  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при различных концентрациях оксидов гадолиния, церия и алюминия в шихте. Выращено 106 образцов монокристаллических плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  со средним размером  $10 \times 15$  мм. Установлено, что перспективными растворами-расплавами для выращивания эпитаксиальных пленок являются серии XI, XIV-XIX, в которых толщина пленок  $> 40$  мкм.
2. На основе данных рентгеноструктурного анализа выращенные пленки  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  из растворов-расплавов  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния от 0.2 до 0.5 мол. %, церия от 0.03 до 0.3 мол. % и алюминия от 2.1 до 4.5 мол. % являются монокристаллическими.
3. Установлено, что в спектральных зависимостях нормализованной оптической плотности эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  наблюдаются две полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в диапазонах от 300 до 360 нм (уровень  $5d_2$ ) и от 390 до 550 нм (уровень  $5d_1$ ), соответствующие электронным переходам  $4f ({}^2F_{5/2, 7/2}) - 5d$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и полоса поглощения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в диапазоне от 270 до 285 нм, соответствующая электронному переходу  ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ . Показано, что замещение в октаэдрической подрешетке крупных ионов галлия ( $0.62 \text{ \AA}$ ) ионами алюминия ( $0.54 \text{ \AA}$ ) меньшего размера в составе эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  приводит к изменению положения максимумов полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Смещение полосы уровня  $5d_1$  происходит в длинноволновую часть спектра на 17 нм (от 426 до 443 нм) и полосы уровня  $5d_2$  в коротковолновую область на 6

нм (от 346 до 340 нм) для пленки  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 3.43$ . При этом наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на 7 нм с 282 до 275 нм в коротковолновую часть спектра. При увеличении отношения концентраций Al/Ga в пленке от 0.74 до 98.8 ( $2.13 < x < 4.94$ ) сдвиг максимума полосы поглощения уровня  $5d_1$  в длинноволновую область спектра составил 30 нм (от 436 до 466 нм), что объясняется увеличением расщепления уровней в кристаллическом поле.

Исходя из уменьшения интенсивности полосы поглощения уровня  $5d_2$  и увеличения поглощения в области до 360 нм, можно сделан вывод, как и в работах [22, 55-57, 70], об образовании центров  $\text{Ce}^{4+}$  в структуре  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ .

## ГЛАВА 4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ при $2 < x < 5$

В четвертой главе диссертации представлены результаты люминесцентных исследований эпитаксиальных плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ , которые позволили выявить состав раствора-расплава, из которого выращенные пленки имели максимальную интенсивность фотолюминесценции и максимальное значение световыхода катодлюминесценции.

### 4.1 Исследование фотолюминесцентных характеристик эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ при $2 < x < 5$

#### 4.1.1 Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ при $2 < x < 5$

Фотолюминесценция ионов  $\text{Ce}^{3+}$  наблюдалась во всех пленках  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенных из растворов-расплавов серий I – VI (таблица 3.2). Для сравнения спектров фотолюминесценции из каждой серии была выбрана пленка, которая имела максимальную интенсивность. Спектры фотолюминесценции пленок, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2)$  от 0.03 до 0.2 мол. % и с  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.0 до 2.2 мол. % (см таблицу 3.2), показаны на рисунках 4.1 и 4.2 [85]. Они представляют собой широкую неэлементарную полосу с максимумом при 550 нм, вызванную излучательными переходами  $5d_{1,2} - {}^2F_{7/2, 5/2}$  в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ . Интенсивность фотолюминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в пленках, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.03$  мол. %, возрастала по мере увеличения концентрации Al в пленке от 2.02 до 2.17 при возбуждении на 340 нм в 2.5 раза и при возбуждении на 440 нм в 3 раза.



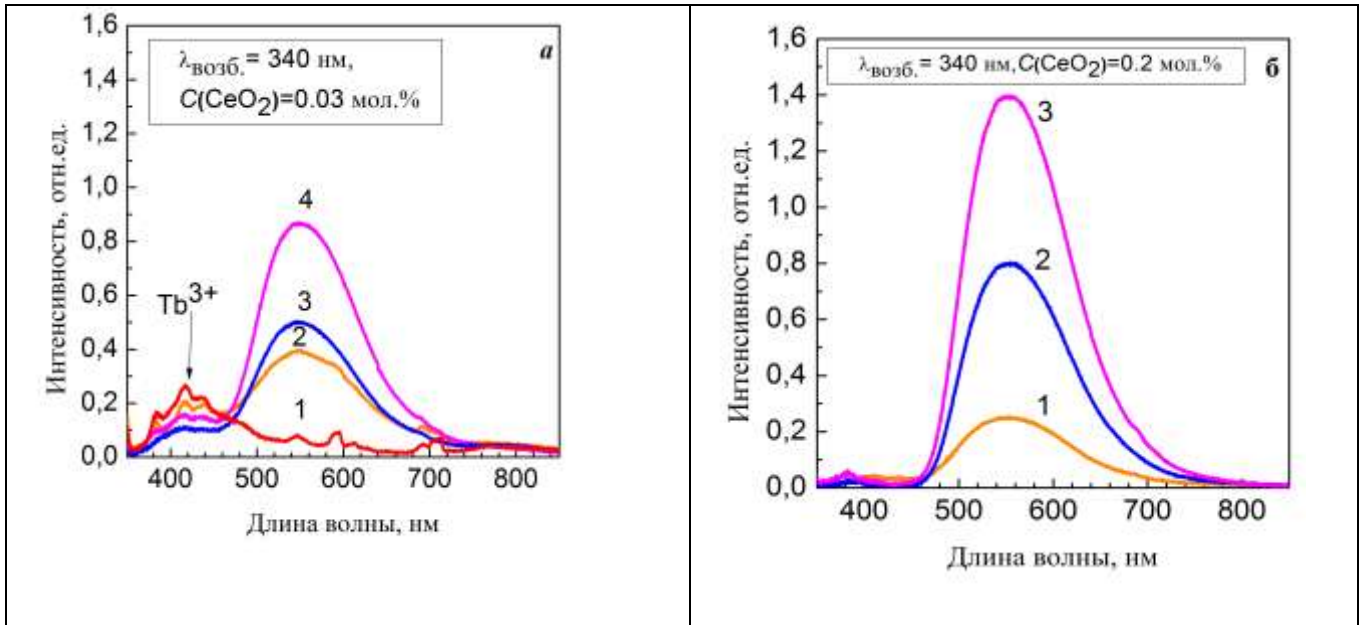


Рисунок 4.1. Спектры фотолюминесценции при возбуждении на 340 нм подложки GGG (1) и а) пленок, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.03$  мол. %, III-1 (2), I-1 (3), II-1 (4); б) пленок, выращенных из растворов - расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %, IV-1 (1), V-1 (2) и VI-1 (3) (см. таблицу 3.2). Спектры были измерены при комнатной температуре [85].

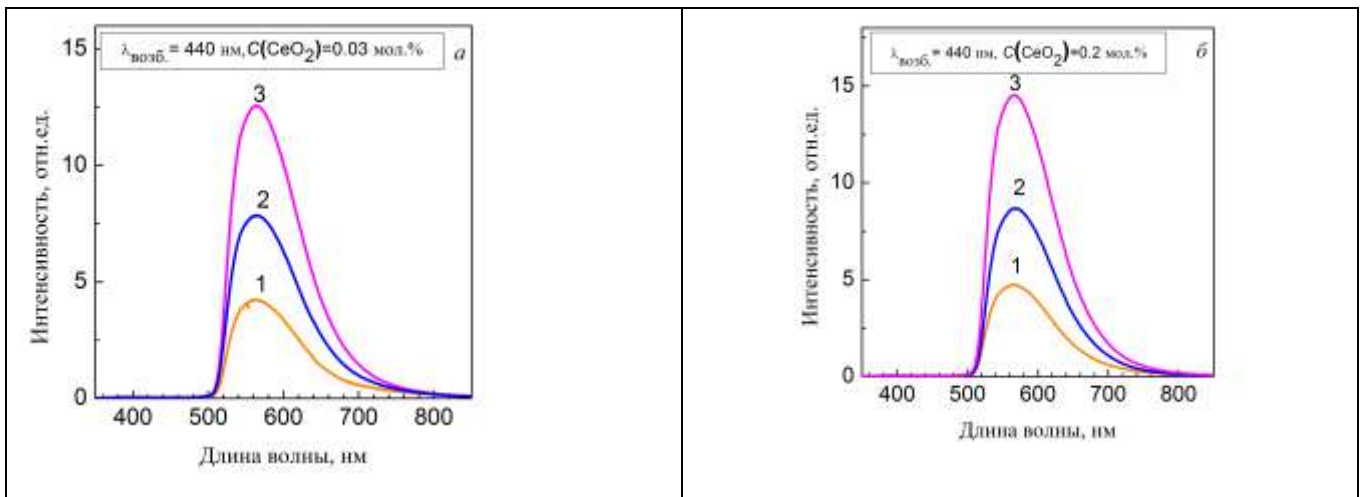


Рисунок 4.2. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных пленок при возбуждении на 440 нм, а) выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.03$  мол. %, III-1 (1), I-1 (2), II-1 (3); б) пленок, выращенных из растворов- расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %, IV-1 (1), V-1 (2), VI-1 (3) (см. таблицу 3.2). Спектры были измерены при комнатной температуре [85].

Максимальной интенсивностью фотолюминесценции при возбуждении на 340 нм (рисунок 4.1а) и на 440 нм (рисунок 4.2а) обладала пленка  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.02}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{2.17}\text{Ga}_{2.83}\text{O}_{12}$  (II-1), которая имела максимальную концентрацию ионов Al  $x = 2.17$  ( $\text{Al}/\text{Ga} = 0.77$ ) и 0.7 ат. %  $\text{Ce}^{3+}$ . В спектрах фотолюминесценции пленок III-1 и II-1, представленных на рисунке 4.1а в диапазоне длин волн от 350 до 450 нм, наблюдаются дополнительные полосы фотолюминесценции, которые соответствуют фотолюминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  низкой концентрации [95]. По-видимому, это свечение наблюдается от подложки GGG, содержащей ионы  $\text{Tb}^{3+}$ , спектр которой приведен на рисунке 4.1а кривая 1. Возбуждающее излучение лишь частично поглощается ионами  $\text{Ce}^{3+}$  вследствие их низкой концентрации.

В пленках, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %, свечение  $\text{Tb}^{3+}$  исчезает, поскольку возбуждающее излучение полностью поглощается ионами  $\text{Ce}^{3+}$  из-за их высокой концентрации (рисунок 4.1б). Интенсивность фотолюминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в этих пленках возрастает по мере увеличения концентрации Al от 2.09 до 2.22 при возбуждении на 340 нм в 5 раз (рисунок 4.1б) и при возбуждении на 440 нм в 3 раза (рисунок 4.2б). Максимальной интенсивностью фотолюминесценции при возбуждении на 340 и 440 нм обладала пленка  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.92}\text{Al}_{2.22}\text{Ga}_{2.78}\text{O}_{12}$  (VI-1) с концентрацией ионов Al = 2.22 ( $\text{Al}/\text{Ga} = 0.8$ ), содержащая 2 ат. %  $\text{Ce}^{3+}$ . Эксперименты показали, что интенсивность полос фотолюминесценции пленки  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.92}\text{Al}_{2.22}\text{Ga}_{2.78}\text{O}_{12}$  (VI-1) увеличилась при возбуждении на 340 нм в 1.2 раза и на 440 нм в 1.5 раза по сравнению с интенсивностью фотолюминесценции пленки  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.02}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{2.17}\text{Ga}_{2.83}\text{O}_{12}$  (II-1) ( $\text{Al}/\text{Ga} = 0.77$ ). Этот рост связан с увеличением концентрации ионов Al от 2.17 до 2.22 и ионов  $\text{Ce}^{3+}$  от 0.7 до 2 ат. %. Следовательно, перспективны пленки, выращенные из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % и с  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.2$  мол. % в шихте.

Спектры фотолюминесценции при возбуждении на 451 нм эпитаксиальных пленок, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % и изменением концентрации  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от 2.1 до 4 мол. % в шихте (составы II, IV, VIII-X, XII, XIV и XV, таблицы 3.1 и 4.1), представлены на рисунке 4.3.

Максимальной интенсивностью фотолюминесценции обладают пленки, выросшие из растворов-расплавов X, XIV и XV серий при  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.9, 3.1$  и  $4.0$  мол. % в шихте. Наблюдался сдвиг в коротковолновую часть спектра максимума полосы излучения с  $555$  до  $550$  нм при уменьшении концентрации иона  $\text{Al}^{3+}$  с  $3.14$  до  $2.13$  в составе пленки или уменьшении отношения  $\text{Al}/\text{Ga}$  от  $1.69$  до  $0.74$ , что согласуется с результатами, полученными на монокристаллах  $\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) [23] (таблица 4.1).

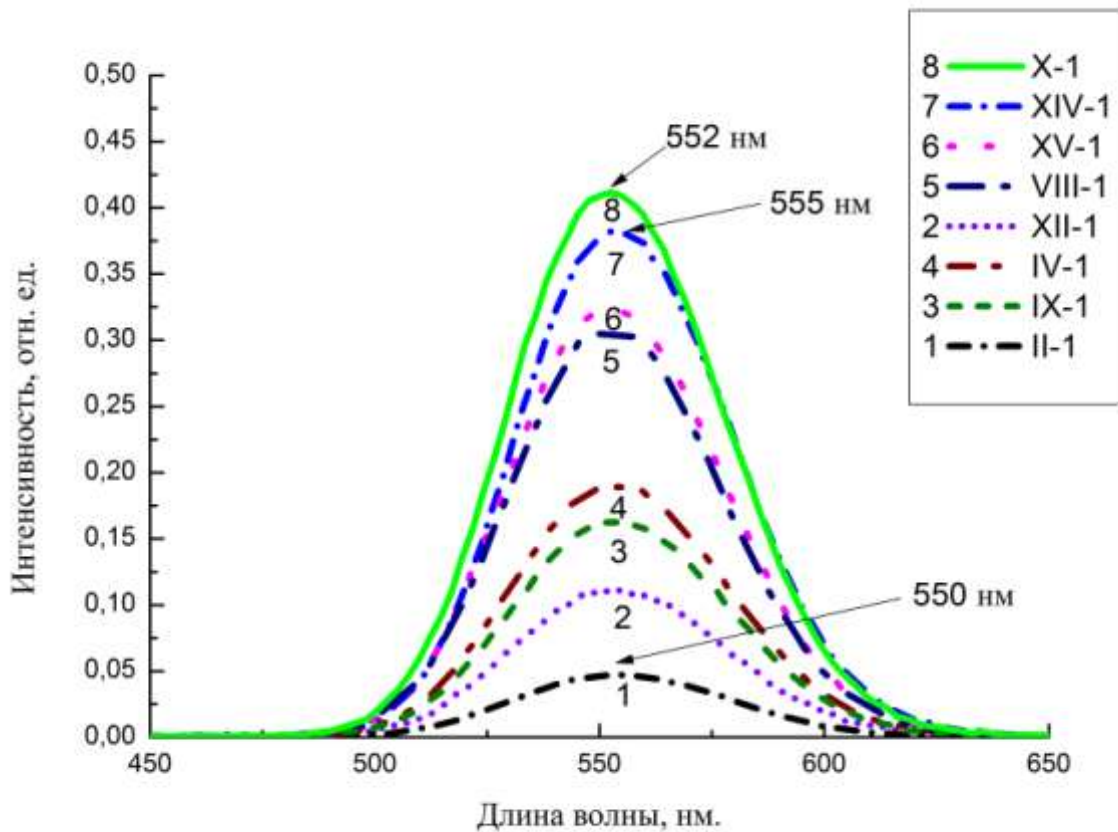


Рисунок 4.3. Спектры фотолюминесценции при возбуждении на  $451$  нм эпитаксиальных пленок, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % и изменением концентрации  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от  $2.1$  до  $4$  мол. % в шихте. Спектры были измерены при комнатной температуре.

Таблица 4.1. Параметры роста эпитаксиальных плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ .

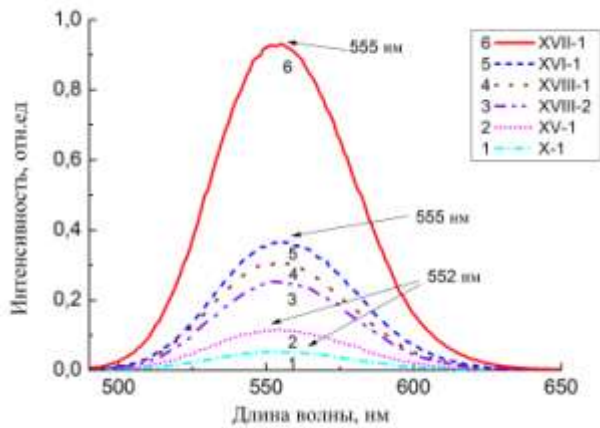
Номер образца	$C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ , мол. %	$C(\text{CeO}_2)$ , мол. %	$C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , мол. %	Состав пленки	$t_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$h$ , МКМ	$\lambda^{\text{излуч. макс.}}$ , нм	Al/Ga
II-1	0.2	0.2	2.1	$\text{Pb}_{0.04}\text{Ce}_{0.07}\text{Gd}_{2.89}\text{Al}_{2.13}\text{Ga}_{2.87}\text{O}_{12}$	925	21	20.9	550	0.74
IV-1	0.2	0.2	2.3	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.20}\text{Ga}_{2.80}\text{O}_{12}$	952	12	25.9	550	0.79
VIII-1	0.2	0.2	2.5	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.49}\text{Ga}_{2.51}\text{O}_{12}$	980	3	17.6	551	0.99
IX-1	0.2	0.2	2.7	$\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.04}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.48}\text{Ga}_{2.52}\text{O}_{12}$	979	7	16.4	551	0.98
X-1	0.2	0.2	2.9	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.58}\text{Ga}_{2.42}\text{O}_{12}$	983	5	17.9	552	1.07
XII-1	0.2	0.2	3.3	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{2.96}\text{Ga}_{2.04}\text{O}_{12}$	1006	8	4.6	553	1.45
XIV-1	0.2	0.2	4.0	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.06}\text{Gd}_{2.93}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	1003	9	34.6	555	1.69
XV -1	0.2	0.2	3.1	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.94}\text{Al}_{2.82}\text{Ga}_{2.18}\text{O}_{12}$	988	8	33.8	552	1.29
XVI-1	0.3	0.2	4.5	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	1048	4	35.3	555	1.69
XVII -1	0.4	0.2	4.5	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	1051	31	40.7	555	1.69
XVII -2	0.4	0.2	4.5	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.02}\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{3.13}\text{Ga}_{1.87}\text{O}_{12}$	1062	20	43.3	555	1.67
XVIII -1	0.4	0.3	4.5	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Gd}_{2.95}\text{Al}_{3.13}\text{Ga}_{1.87}\text{O}_{12}$	1065	5	7.3	555	1.67
XVIII -2	0.4	0.3	4.5	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.04}\text{Gd}_{2.95}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	1045	25	67.7	555	1.69
XIX -1	0.5	0.2	4.5	$\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.02}\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$	1051	29	14.0	555	1.69

Примечание.  $t_g$  – температура роста,  $\Delta t$  – переохлаждение,  $\Delta t = t_s - t_g$ ,  $\lambda^{\text{излуч. макс.}}$  – максимум длины волны излучения иона  $\text{Ce}^{3+}$  при возбуждении на 440 нм.

Спектры фотолюминесценции при возбуждении на 440 эпитаксиальных пленок нм, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  и  $0.3$  мол. %,  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.9, 3.1$  и  $4.5$  мол. % и при изменении концентрации  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$  от  $0.2$  до  $0.4$  мол. % в шихте (составы X, XV, XVI - XVIII, таблица 3.1), представлены на рисунке 4.4. Максимальной интенсивностью фотолюминесценции с максимумом при 555 нм

обладает XVII - 1 пленка (рисунок 4.4, кривая 6), выросшая из раствора-расплава при  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.4$  мол. % и  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. % в шихте (таблица 4.1). Следовательно, интенсивность фотолюминесценции эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  возрастает с увеличением концентрации  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$  до 0.4 мол.% в шихте при  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. % и  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол.%. Увеличение концентрации  $C(\text{CeO}_2)$  до 0.3 мол. % в шихте (состав XVIII) привело к уменьшению интенсивности фотолюминесценции (рисунок 4.4, кривые 3 и 4).

а)



б)

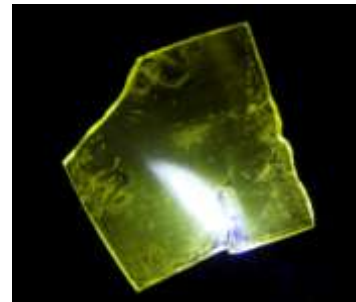


Рисунок 4.4. а) Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных пленок при возбуждении на 440 нм, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  и 0.3 мол. %,  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.9, 3.1$  и 4.5 мол. % и при изменении концентрации  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$  от 0.2 до 0.4 мол. %. Спектры были измерены при комнатной температуре.

б) Фотография фотолюминесценции эпитаксиальной пленки XVII -1 при возбуждении на 405 нм при комнатной температуре.

Фотолюминесцентные измерения пленок XVII – 1 ( кривая 2) и XIX – 2 (кривая 1) показали уменьшение интенсивности фотолюминесценции в 3 раза при изменении концентрации  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$  от 0.4 до 0.5 мол. % в шихте (рисунок 4.5).

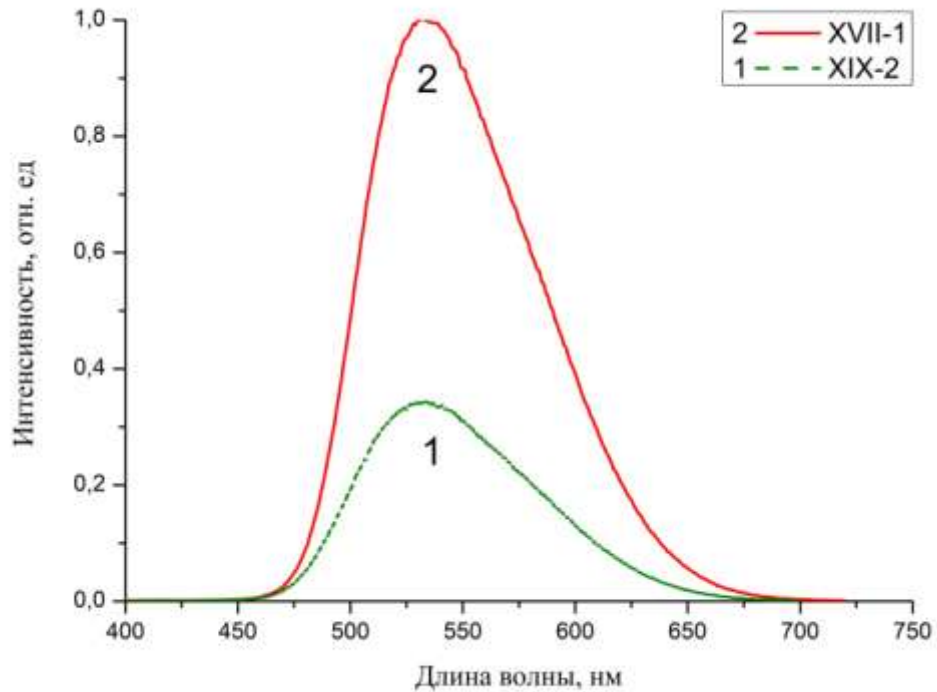


Рисунок 4.5. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных пленок при возбуждении на 168 нм (7.38 эВ), выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. % при изменении концентрации  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$  от 0.4 до 0.5 мол. %.

На рисунке 4.6 представлена диаграмма сравнения максимальной интенсивности фотолюминесценции пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенных из II, XVI - XIX растворов-расплавов при возбуждении на 344 нм (3.6 эВ) при  $T = 300$  К (таблица 3.1). Видно, что максимальной интенсивностью фотолюминесценции обладают образцы, выращенные из раствора-расплава XVII при  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.4$  мол. % и  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. % в шихте.

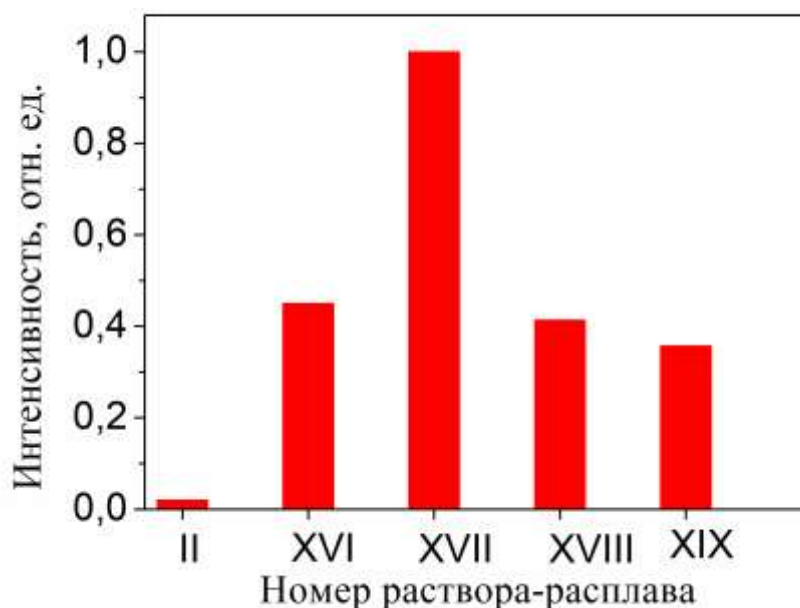


Рисунок 4.6. Диаграмма максимальной интенсивности фотолюминесценции пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенных из II, XVI - XIX растворов-расплавов при возбуждении на 344 нм (3.6 эВ) при  $T = 300 \text{ K}$  [88]. Нумерация растворов-расплавов соответствует таблице 3.1.

Из проведённых люминесцентных исследований можно сделать следующее заключение: из исследуемых растворов-расплавов с  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2 - 0.5$  мол. %,  $C(\text{CeO}_2) = 0.03 - 0.3$  мол. %,  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.1 - 5$  мол. % в шихте определен состав раствора-расплава (XVII серия с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.4$  мол. %,  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. %) при выращивании из которого, пленки обладают максимальной интенсивностью фотолюминесценции. Экспериментально подтвержден факт сдвига в коротковолновую часть спектра максимума полосы излучения с 555 до 550 нм при уменьшении концентрации иона  $\text{Al}^{3+}$  с 3.14 до 2.13 в составе пленки или уменьшении отношения Al/Ga от 1.69 до 0.74, что согласуется с результатами, полученными на монокристаллах  $\text{Gd}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (1 ат. %) [23].

#### 4.1.2 Спектры возбуждения фотолюминесценции эпитаксиальных пленок (Pb,Gd)<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>:Ce при 2 < x < 5

Спектры возбуждения на длине волны фотолюминесценции 530 нм для пленок IV-1, V-1 и VI-1 (см таблицу 3.2) представлены на рисунке 4.7 [85]. Спектры нормированы по интенсивности полосы с максимумом при 450 нм. Наблюдаются две полосы, соответствующие переходам 4f–5d в ионах Ce<sup>3+</sup>, с максимумами 340 и 450 нм.

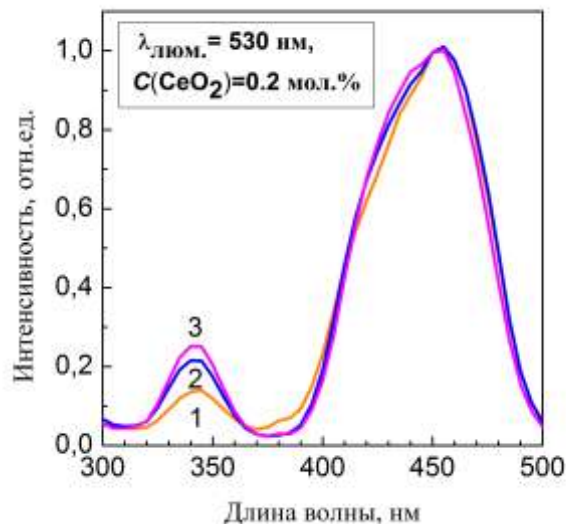


Рисунок 4.7. Спектры возбуждения на длине волны фотолюминесценции 530 нм эпитаксиальных плёнок, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. % в шихте и различной концентрацией  $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ : плёнка IV-1 (1), плёнка V-1 (2), плёнка VI-1 (3). Нумерация пленок соответствует таблице 3.2 [85].

Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции для выращенных пленок из IV - VI серий (таблица 3.6) представлены на рисунке 4.8 [88]. При возбуждении 165 нм (7.5 эВ) наблюдалась широкая полоса фотолюминесценции с максимумом вблизи 532 нм (2.33 эВ), которая



соответствует  $5d-4f$  переходу внутри ионов  $Ce^{3+}$ . В плёнках, выращенных из составов V и VI, наблюдается уменьшение интенсивности фотолюминесценции, которая связана с образованием центров  $Ce^{4+}$  в плёнках. В спектре возбуждения фотолюминесценции пленки IV-2 в области длин волн 260-500 нм наблюдаются две полосы с максимумами при 448 нм (2.77 эВ) и 343 нм (3.61 эВ), которые соответствуют полосам поглощения ионов  $Ce^{3+}$ , и широкая полоса при 278 нм (4.46 эВ), соответствующая полосам поглощения  $Pb^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  ионов (электронные переходы  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  в  $Pb^{2+}$  ионах и  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{15/2-7/2}$  - переходы в  $Gd^{3+}$  ионах) (рисунок 4.8а, кривая 3 и рисунок 4.8б, кривая 4). Наличие последней полосы при 278 нм подтверждает перенос энергии от ионов  $Gd^{3+}$  и/или  $Pb^{2+}$  к иону  $Ce^{3+}$ .

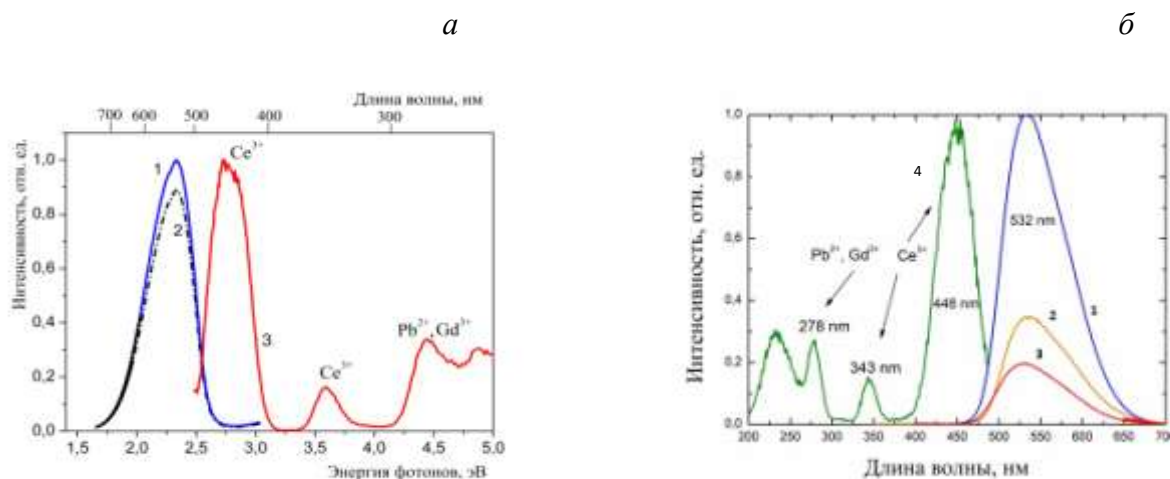


Рисунок 4.8. Спектры фотолюминесценции пленок: а) IV-1(1) и IV-2 (2); б) IV-1(1) и V-1 (2) и VI-2 (3) (см таблицу 4.1) при возбуждении на 165 нм (7.5 эВ) при  $T = 300$  К, а также спектр возбуждения фотолюминесценции на  $\lambda = 540$  нм (2.29 эВ) эпитаксиальной пленки: а) IV-2 (3) и б) IV-2 (4) при  $T = 80$  К [88].

Из положения максимумов полосы поглощения уровня  $5d_1$  и фотолюминесценции для пленки IV-1 был рассчитан стоксов сдвиг при 300 К. Для этой пленки он составил 0.46 эВ, что значительно меньше, чем у монокристалла  $Gd_3Ga_2Al_3O_{12}:Ce$  (1 ат. %), для которого он равен 0.61 эВ [60].

Таким образом, исходя из спектров возбуждения фотолюминесценции, доказано наличие переноса энергии от ионов  $Gd^{3+}$  и/или  $Pb^{2+}$  к иону  $Ce^{3+}$  в пленках  $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$  при возбуждении на  $\lambda = 540$  нм (2.29 эВ).

## 4.2 Время затухания и световой выход катодолюминесценции эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ при $2 < x < 5$

На рисунке 4.9 приведена кинетика затухания люминесценции пленки № П-2  $\text{Pb}_{0,02}\text{Ce}_{0,05}\text{Gd}_{2,93}\text{Al}_{4,29}\text{Ga}_{0,71}\text{O}_{12}$  (таблица 3.4), возбуждённой пикосекундным электронным пучком в трубке ПИФ-01.

Из рисунка 4.9 следует, что постоянная времени быстрой компоненты  $\tau_1 = 22$  нс, а постоянная времени медленной –  $\tau_2 = 67$  нс. Из соотношения площадей под соответствующими экспонентами следует, что ~20 % энергии излучения приходится на быструю компоненту  $\tau_1$ .

Время затухания люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Gd}_3\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$  без введения дополнительных добавок, приводящих к появлению  $\text{Ce}^{4+}$ , составляет  $\tau_1 = 52.8$  (73% найти) и  $\tau_2 = 316$  (100%) нс [96]. Присутствие в составе пленки № П-2 центров  $\text{Ce}^{4+}$  (рисунок 3.14) приводит к уменьшению быстрой составляющей времени затухания люминесценции до 22 нс (20%), что в ~14 раз меньше этой составляющей в монокристалле соответствующего состава. Механизм быстрого излучения заключается в следующем [2]. При наличии только ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в матрице кристалла граната люминесценция связана с электронными переходами в ионе. При возбуждении кристалла высокоэнергетическим излучением, создающим электроны проводимости и дырки в валентной зоне, ионом  $\text{Ce}^{3+}$  захватывается сначала дырка на уровень основного состояния 4f, и только затем происходит заселение верхнего 5d уровня электроном из зоны

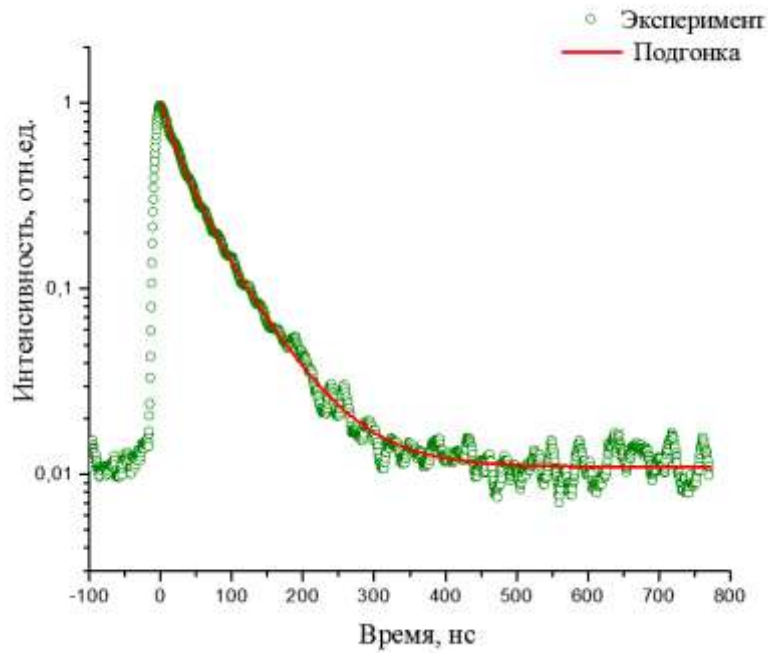


Рисунок 4.9. Кинетика люминесценции пленки П-2 при возбуждении пикосекундным электронным пучком в трубке ПИФ-01.

Кружки — эксперимент, сплошная линия — подгонка двухэкспоненциальной кривой. Постоянная времени быстрой компоненты  $\tau_1 = 22$  нс, постоянная времени медленной компоненты  $\tau_2 = 67$  нс [90].

проводимости с последующей рекомбинацией электрона и дырки с испусканием света. В случае присутствия в матрице ионов  $\text{Ce}^{4+}$ , первая стадия описанной последовательности (захват дырки из валентной зоны) исключается из процесса переноса энергии на ионы церия. Таким образом, начальный этап релаксации для  $\text{Ce}^{4+}$  состоит в захвате электрона из зоны проводимости, что ведёт к образованию возбужденного иона  $\text{Ce}^{3+}$ , который испускает фотон сцинтилляций. Уже после излучательной рекомбинации происходит безызлучательный захват дырки из валентной зоны с образованием вновь иона  $\text{Ce}^{4+}$ . Исключение необходимости захвата дырки способствует уменьшению быстрой составляющей времени затухания.

Из проведенных экспериментов следует, что время затухания люминесценции пленки  $\text{Pb}_{0,02}\text{Ce}_{0,05}\text{Gd}_{2,93}\text{Al}_{4,29}\text{Ga}_{0,71}\text{O}_{12}$ , выращенной из раствора-расплава  $\text{PbO}$ –

$B_2O_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния 0.4 мол. %, церия 0.3 мол. % и алюминия 4.5 мол. %, составляет 22 нс (доля выхода излучения 20 %) для быстрой компоненты и 67 нс (80 %) для медленной компоненты и её можно использовать в качестве быстрого люминофора в конструкции электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01 (рисунок 4.10).



Рисунок 4.10. Фотография электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01 с люминофором в виде эпитаксиальной пленки  $Pb_{0,02}Ce_{0,05}Gd_{2,93}Al_{4,29}Ga_{0,71}O_{12}$ .

На рисунке 4.11 приведена кинетика затухания катодолюминесценции пленок IV-2 и VI-2 (таблица 3.6), показывающая уменьшение времен затухания [88]. Для эпитаксиальной пленки IV-2 с максимальной интенсивностью люминесценции, времена затухания таковы:  $\tau_3 \sim 61$  нс,  $\tau_2 \sim 24.9$  нс и  $\tau_1 \sim 2.1$  нс, причем

максимальная доля выхода излучения, 68 %, приходится на медленную компоненту  $\tau_3$ . Предполагается, что  $\tau_3$  – время задержанной рекомбинации в результате освобождения мелких ловушек,  $\tau_2$  – время внутрицентрального затухания ионов Се,  $\tau_1$  – время тушения части центров. Эпитаксиальные пленки V-1 и VI-2, содержащие центры  $\text{Ce}^{4+}$ , имеют наименьшие времена затухания:  $\tau_3 \sim 39$  нс,  $\tau_2 \sim 11.1$  нс и  $\tau_1 \sim 1.7$  нс (таблица 3.6). При этом доля выхода излучения перераспределяется: в пленках V-1 и VI-2 максимальная доля выхода излучения приходится на среднюю компоненту  $\tau_2$  и составляет 47 %, а в пленках III-1, IV-2 и IV-3 – на  $\tau_3$  и составляет 60 % – 70 %.

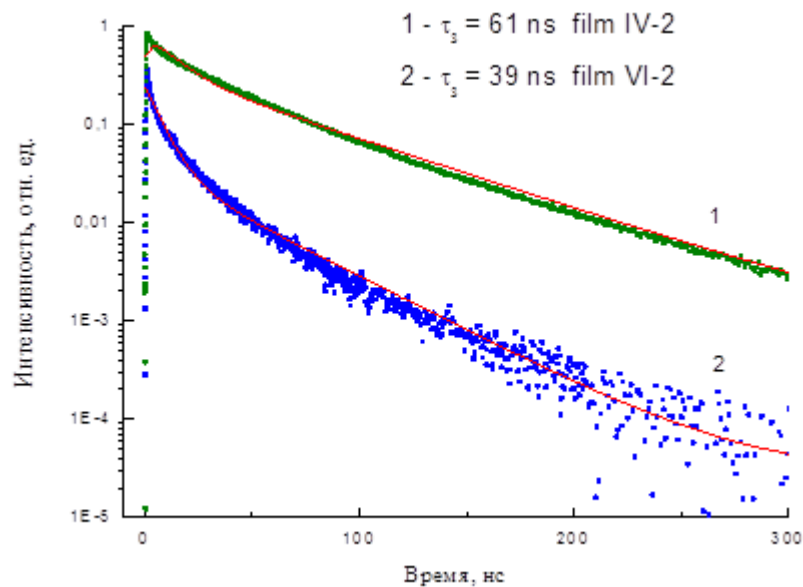


Рисунок 4.11. Кинетика люминесценции пленок IV-2 (1) и VI-2 (2) при импульсном возбуждении электронной пушкой с длительностью одиночного импульса 300 пс. Точки - эксперимент, сплошная линия - подгонка трёхэкспоненциальной кривой. Времена затухания люминесценции медленной компоненты  $\tau_3$  для пленки IV-2 составляет 61 нс, а для пленки VI-2 - 39 нс [88].

Следовательно, экспериментально показано влияние центров  $\text{Ce}^{4+}$  на уменьшение времен затухания люминесценции.

Значения световых выхода катодолюминесценции пленок, определенные относительно монокристалла  $\text{LYSO}:\text{Ce}$ , приведены в таблице 3.6. Видно, что

максимальный световойход  $\sim 51500$  фотонов/МэВ имеет пленка  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$  (IV-2). При сравнении световыхода той же пленки со световыходом монокристаллом  $\text{CeF}_3$  было получено несколько меньшее значение – 46000 фотонов/МэВ, что позволяет оценить погрешность методики. Значения световыхода для пленок, выращенных из растворов-расплавов V и VI, уменьшаются почти в два раза. Кроме того, для пленки IV-2 наблюдается снижение уровня фона, соответствующий, вероятно, более медленным компонентам затухания (рисунок 4.11). Это свидетельствует о том, что наличие в кристалле центров  $\text{Ce}^{4+}$  также уменьшает вклад этих медленных компонент затухания ( $\tau > 200$  нс). Из проведенных измерений следует:

- пленки, выращенных из раствора-расплава с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.4$  мол. %  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. % в шихте, обладают максимальным значением световыхода катодолюминесценции, достигающим 51500 фотонов/МэВ;
- в пленках, выращенных из растворов-расплавов V и VI серий по сравнению с пленками, выращенными из IV серии, происходит уменьшение относительного световыхода ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из-за наличия центров  $\text{Ce}^{4+}$ .

### 4.3 Исследование интенсивности люминесценции пленки

#### $\text{Pb}_{0.01}\text{Gd}_{2.96}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$ в микроскопии на основе подавления вынужденного излучения (STED)

Эпитаксиальная пленка  $\text{Pb}_{0.01}\text{Gd}_{2.96}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$  (GGAG:Ce) толщиной 9 мкм, выращенная методом ЖФЭ на 130 мкм подложке  $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.26}\text{Ga}_{2.74}\text{O}_{12}$  с ориентацией (320), исследовалась в качестве сцинтилляционного экрана в методе подавления спонтанного сцинтилляционного излучения (SSED) рентгеновского изображения, применяемого в микроскопии на основе подавления вынужденного излучения (STED) [97,98]. В этом эксперименте в качестве образцов сравнения также были исследованы следующие экраны:

- 1) эпитаксиальная пленка  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , активированная 0.07 ат.%  $\text{Ce}^{3+}$  (LuAG:Ce), толщиной 2.9 мкм. Пленка была выращена методом ЖФЭ на 150 мкм подложке YAG из раствора-расплава на основе  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  [99];
- 2) монокристалл  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  (LSO:Ce) толщиной 100 мкм, выращенный фирмой Crytur [100];
- 3) эпитаксиальная пленка  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , активированная 12 ат.%  $\text{Tb}^{3+}$  (LSO:Tb), толщиной 1.6 мкм. Пленка была выращена методом ЖФЭ на 170 мкм нелюминесцирующей подложке [101];
- 4) эпитаксиальная пленка  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , активированная 2.5 ат.%  $\text{Eu}^{3+}$  (GGG:Eu), толщиной 2 мкм. Пленка была выращена методом ЖФЭ на 170 мкм подложке GGG [101].

Сцинтилляционные свойства этих экранов, использованных в измерениях подавления люминесценции, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Сцинтилляционные свойства экранов, использованных в измерениях подавления люминесценции. Столбцы слева направо: толщина активного слоя, световыход, выраженный в оптических фотонах на поглощенную энергию рентгеновских лучей и скорректированный на нелинейность рентгеновского отклика при 10-20 кэВ, и время затухания сцинтилляции [97].

Сцинтиллятор	Толщина, мкм	Световой выход, фотонов/КэВ	Время затухания, нс
LuAG:Ce	2.9	20	60
LSO:Ce	100	18	40
GGAG:Ce	9	30...36	90...170
LSO:Tb	1.6	28	$1.7 \cdot 10^6$
GGG:Eu	2	17	$0.8 \cdot 10^6$

Каждый сцинтиллятор исследовался различными STED – лазерами. Возбуждение LuAG:Ce подавлялось с помощью линий 568 нм и 647 нм непрерывного Kr-Ar лазера и с помощью линии 628 нм непрерывного волоконного лазера (компания MPB Communications). Возбуждение GGAG:Ce и

GGG:Eu подавлялось с помощью линии 628 нм непрерывного волоконного лазера. Возбуждение LSO:Ce подавлялось с помощью линий 488 нм Kr-Ar лазера и 532 нм непрерывного лазера (Verdi V10, компания Coherent inc.). Возбуждение LSO:Tb подавлялось с помощью линий 542 нм и 628 нм непрерывного волоконного лазера (компания MPB Communications) и линиями 601 и 621 нм фемтосекундного 76.1 МГц Ti:сапфирового импульсного лазера (Mira-900, компания Coherent inc). В эксперименте измеряли интенсивность люминесценции как функцию мощности STED-лазера для каждого сцинтиллятора. Измерения подавления люминесценции пленки GGAG:Ce показаны на рисунке 4.12.

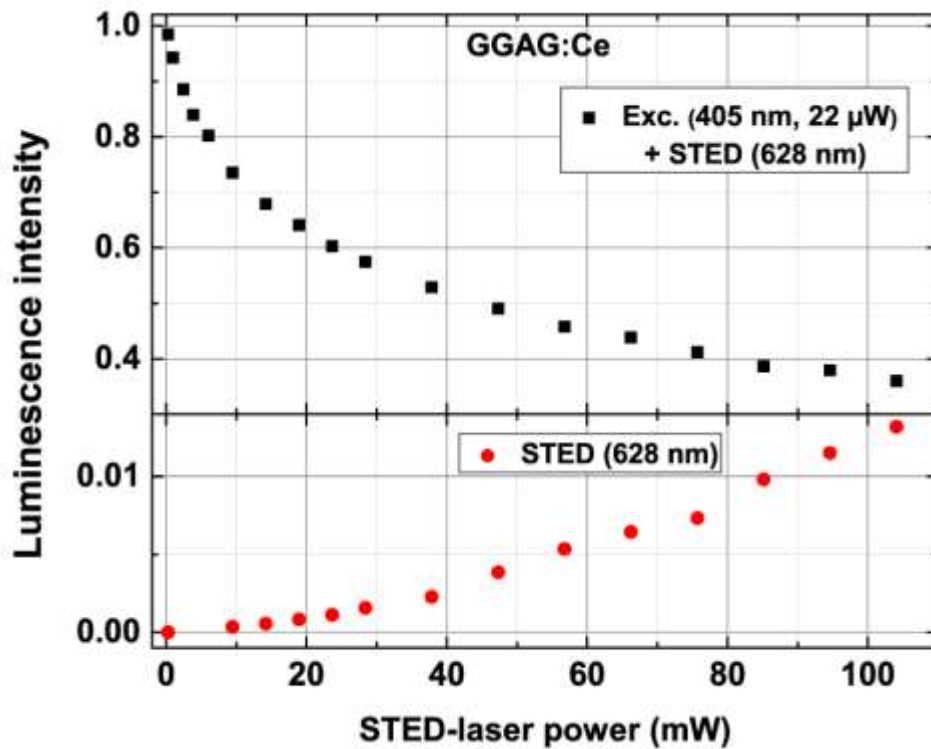


Рисунок 4.12. (Вверху) интенсивность люминесценции пленки GGAG:Ce, возбуждаемая лазером 405 нм в зависимости от мощности 628 нм STED-лазера. (Снизу) интенсивность люминесценции пленки GGAG:Ce, возбуждаемая 628 нм STED- лазером.

Эпитаксиальная пленка  $Gd_{2.96}Ce_{0.03}Al_{3.14}Ga_{1.86}O_{12}$  показала уменьшение интенсивности люминесценции на 64% при совместном возбуждении лазерами на 405 нм и на 628 нм (STED-лазер) при увеличении мощности последнего от 0 до 104 мВт [97]. Подавление люминесценции происходило при мощности STED-



лазера  $P_s \approx 45$  мВт. Наилучшие результаты показала пленка  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ , для которой подавление люминесценции происходило при  $P_s \approx 8 - 19$  мВт.

#### Выводы к главе 4

1. Определен состав раствора-расплава с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол. %,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.4$  мол. %,  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. % в шихте при выращивании из которого, пленки обладают максимальной интенсивностью фотолюминесценции. Наблюдался сдвиг в коротковолновую часть спектра максимума полосы излучения с 555 до 550 нм при уменьшении концентрации иона  $\text{Al}^{3+}$  с 3.14 до 2.13 в составе пленки или уменьшении отношения Al/Ga от 1.69 до 0.74.
2. Экспериментально доказано наличие переноса энергии от ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и/или  $\text{Pb}^{2+}$  к иону  $\text{Ce}^{3+}$  в пленках  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при возбуждении на  $\lambda = 540$  нм (2.29 эВ).
3. Определено, что образуемые в пленках центры  $\text{Ce}^{4+}$  приводят к уменьшению интенсивности фотолюминесценции, времени затухания и световыхода катодолюминесценции.
4. Пленки, выращенные из раствора-расплава с  $C(\text{CeO}_2) = 0.2$  мол,  $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.4$  мол. %  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$  мол. % в шихте, обладают максимальным значением световыхода катодолюминесценции достигающим 51500 фотонов/МэВ.
5. В качестве быстрого люминофора в конструкции электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01 можно использовать эпитаксиальные пленки  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенные из раствора-расплава  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния 0.4 мол. %, церия 0.3 мол. % и алюминия 4.5 мол. % с временами затухания люминесценции 22 нс (доля выхода излучения 20 %) для быстрой компоненты и 67 нс (80 %) для медленной компоненты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом диссертационной работы является синтез эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$  и результаты исследования их оптических и люминесцентных свойств. Основными методами исследования являлись спектроскопия оптического пропускания света и люминесцентная спектроскопия при возбуждении излучением УФ- и ВУФ-диапазонов, а также электронами с энергией  $80 < E_e < 120$  кэВ и длительностью одиночного импульса 300 пс. При проведении исследований автором получены следующие основные результаты.

1. Получены результаты исследований положения поверхности ликвидуса и режимов синтеза эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ , выращенных из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния от 0.2 до 0.5 мол. %, церия от 0.03 до 0.3 мол. % и алюминия от 2 до 5 мол. %.

2. Показано, что в структуре  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  замещение ионов галлия ионами алюминия приводит к изменению положения максимумов полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , возникновению фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Образующиеся центры  $\text{Ce}^{4+}$  в структуре  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  приводят к уменьшению интенсивности полосы поглощения уровня  $5d_2$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и увеличению поглощения в области до 360 нм, а также к уменьшению интенсивности фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , времени затухания и световыхода катодолюминесценции.

3. Показано, что эпитаксиальная пленка  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$ , выращенная из переохлажденного раствора-расплава  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния 0.4 мол. %, алюминия 4.5 мол. % и церия 0.2 мол. % имеет максимальную интенсивность фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на длине волны излучения 532 нм при возбуждении на 165 нм и

максимальное значение световыхода катодолюминесценции около 51500 фотонов/МэВ при времени затухания медленной компоненты 61.0 нс (68 %).

4. Показано, что эпитаксиальная пленка  $\text{Pb}_{0,02}\text{Ce}_{0,05}\text{Gd}_{2,93}\text{Al}_{4,29}\text{Ga}_{0,71}\text{O}_{12}$  с временами затухания 22 нс (20 %) для быстрой компоненты и 67 нс (80 %) для медленной пригодна для использования в качестве люминофора в конструкции электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01.

В заключении автор выражает признательность научному руководителю Плотниченко Виктору Геннадиевичу, Васильевой Наталье Владимировне, Спасскому Дмитрию Андреевичу, Омелькову Сергею Ивановичу, Воронову Валерию Вениаминовичу, с которыми ему приходилось сотрудничать в разное время и которые имели отношение к настоящей работе.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ВУФ	вакуумный ультрафиолет
ЖФЭ	жидкофазная эпитаксия
РЗЭ	редкоземельный элемент
РЗИ	редкоземельный ион
УФ	ультрафиолет
RT	комнатная температура
SCF	монокристаллическая пленка
YAG (ИАГ)	иттрий-алюминиевый гранат
GGG (ГГГ)	гадолиний-галлиевый гранат
GAGG (ГАГГ)	гадолиний-алюминий-галлиевый гранат
PET томография	позитронно-эмиссионная томография
LED	светодиод

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikl M. Scintillation detectors for x-rays. - Meas. Sci. Technol. – 2006. – V. 17. – P. 37–54.
2. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillators. Materials for Radiation Detection. – Adv. Optical Mater. – 2013. – V. 3. – P. 463-481.
3. Осико В., Щербаков И. Твердотельные лазеры. Часть I Фотоника. – 2013. – № 3. – Т. 39. – С.14-33.
4. Kaminskii A. A. Laser crystals and ceramics: recent advances. – Laser Photonics Rev. – 2007. – V. 1. – № 2. – P. 93-177.
5. Tous J., Horodysky P., Blazek K., Nikl M., Mares J. A. High resolution low energy X-ray microradiography using a CCD camera. – J. Instrum. – 2011. – V. 6. – № 1. C01048 (5).
6. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Okumura S., Yamamoto S., Nagura A., Yeom J. Y., Kurosawa Sh., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshikawa A. Growth and scintillation properties of 3 in. diameter Ce doped  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$  scintillation single crystal. - Journal of Crystal Growth - 2016. – V. 452. – P. 81-84.
7. Iwanowska J., Swiderski L., Szczesniak T., Sibczynski P., Moszynski M., Grodzicka M., Kamada K., Tsutsumi K., Usuki Y., Yanagida T., Yoshikawa A. Performance of cerium-doped  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  (GAGG:Ce) scintillator in gamma-ray spectrometry. – Nucl. Instrum. Meth. – 2013. – A 712. – P. 34–40.
8. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow  $Ce^{3+}$  luminescence in YAG:Ce. – Chem. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 2077-2084.
9. Коржик М. В. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов. – Мн.: БГУ. – 2003. – С. 263.
10. Kim H.-L., Kim H.-J., Janga E.-J., Leeb W.-G., Kib M.-K., Kimb H.-D., Junb G.-S., Kochurikhin V. Scintillation properties of the  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ :Ce crystal. – J. Ceramic Processing Research. – 2015. – V. 16. – № 1. – P. 124-128.
11. Takeda T., Miyata T., Muramatsu F., Tomiki T. – Fast decay UV phosphor- $YAlO_3$ :Ce -J. Electrochem. Soc. – 1980. – V. 127. – P. 438-444 .

12. Lyu L.J., Hamilton D. S. – Radiative and nonradiative relaxation measurements in  $\text{Ce}^{3+}$  doped crystals. - *Journal of Luminescence*. – 1991. –V. 48-49. – P. 251–254.
13. Kucera M., Prusa P. Chapter 5 LPE-Grown Thin-Film. – *Nanocomposite, Ceramic and Thin Film Scintillators*. Pan Stanford. – 2017. – P. 155-226.
14. Koch A., Raven C., Spanne P. and Snigirev A. - X-ray imaging with submicrometer resolution employing transparent luminescent screens. – *J. Opt. Soc. Am.* –1998. – A 15. – P. 1940–1951.
15. Douissard P.-A., Cecilia A., Martin Th. Chevalier V., Couchaud M., Baumbach T., Dupre K., Kuehbacher M., Rack A. A novel epitaxially grown LSO-based thin-film scintillator for micro-imaging using hard synchrotron radiation. –*J. Synchrotron Rad.* – 2010. – V. 17 (5). – P. 571-583.
16. Alekhin M.S., Patton G., Dujardin C., Douissard P.-A., Lebugle M., Novotny L., Stampanoni M. Stimulated scintillation emission depletion X-ray imaging. – *J. Optics express*. –2017. – V. 25. – P. 654-669.
17. S. Witkiewicz-Lukaszek, V. Gorbenko, T. Zorenko, O. Sidletskiy, I. Gerasymov, A. Fedorov, A. Yoshikawa, J. A. Mares, M. Nikl, and Yu. Zorenko Development of Composite Scintillators Based on Single Crystalline Films and Crystals of  $\text{Ce}^{3+}$ -Doped  $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$  Mixed Garnet Compounds, *Cryst. Growth Des.* 2018. – 18. - P. 1834–1842.
18. Bok J., Lalinský O., Hanuš M., Onderišinová Z., Kelar J., Kučera M. GAGG:Ce single crystalline films: New perspective scintillators for electron detection in SEM Ultramicroscopy 163. – 2016. – P. 1–5.
19. Дорошенко М. Е., Иванов М. А., Сигачев В. Б., Тимошечкин М. И. Влияние ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на спектроскопические и генерационные свойства кристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ . – *Квантовая электроника*. – 1992. – Т. 19. – № 7. – С. 638-640.
20. Kamińska A., Duzynska A., Berkowski M., Trushkin S., Suchocki A. Pressure-induced luminescence of cerium-doped gadolinium gallium garnet crystal. – *Phys. Rev. B*. – 2012. – V. 85. – P. 155111(10)

21. I.I. Syvorotka, D.Sugak, A.Wierzbicka, A.Wittlin, H.Przybylińska, J. Barzowska, A.Barcz, M.Berkowski, J.Domagała, S.Mahlik, M.Grinberg, Chong-Geng Ma, M.G.Brik, A.Kamińska, Z.R.Zytkiewicz, A.Suchocki. Optical properties of pure and  $Ce^{3+}$  doped gadolinium gallium garnet crystals and epitaxial layers. –*Journal of Luminescence*. – August 2015. – V. 164. – P. 31–37.
22. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A. 2 inch diameter single crystal growth and scintillation properties of  $Ce:Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ . – *Journal of Crystal Growth*. – 2012. – V. 352. – Issue 1. – P. 88-90.
23. Ogiegło J. M., Katelnikovas A., Zych A., Justel Th., Meijerink A., Ronda C.R. Luminescence and Luminescence Quenching in  $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$  Scintillators Doped with  $Ce^{3+}$ . – *J. Phys. Chem.* – 2013. – A, 117. – P. 2479-2484.
24. Kamada K., Kurosawa Sh., Prusa P., Nikl M., Kochurikhin V. V., Endo T., Tsutumi K., Sato H., Yokota Y., Sugiyama K., Yoshikawa A. Cz grown 2-in. size  $Ce:Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$  single crystal; relationship between Al, Ga site occupancy and scintillation properties. – *Optical Materials*. – 2014. – V. 36. – P. 1942–1945.
25. Vasil'eva N.V., Spassky D.A., Randoshkin I.V. Aleksanyan E.M., Vielhauer S., Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Kolobanov V.N., Khakhalin A.V. Optical spectroscopy of  $Ce^{3+}$  ions in  $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$  epitaxial films. – *Mater. Res. Bull.* – 2013. – V. 48. – P. 4687-4692.
26. Menzer G. Die kristallstruktur der granate. – *Z.fur kriticallographie*. – 1929. – V. 29. - № 3/4. - P. 300-396.
27. Geller S. Crystal chemistry of the garnets //*Z. Kristallographic*, 1967. - V. 125. - № 1-6. - P. 1-47.
28. Бетехтин А. Г. Минералогия, М.: Издательство геологической литературы, 1950. - 956 с.
29. А.А. Каминский, Л.К. Аминов, В.Л. Ермолаева и др. – Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. – М.: Наука. – 1986. – 272 с.

30. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – Учебное пособие для вузов. – М: «МИСИС» . – 2007. – 432 с.
31. Ахметов С.Ф. Искусственные кристаллы граната. – М.: Наука. – 1982. – 99 с.
32. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М., "Наука". – 1976. – 266 с.
33. Эшенфельдер А. Физика и техника цилиндрических магнитных доменов. – М.: Наука. – 1983. – 496 с. (Пер. с англ. Eschenfelder А.Н. Magnetic Bubble Technology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1981).
34. Шаскольская М.П. Кристаллография . – М.: «Высшая школа», - 1984. – 376 с.
35. Kamada K., Endo T., Tsutumi K., Yanagida T., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A., Composition Engineering in Cerium-Doped (Lu,Gd)<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Single-Crystal Scintillators. – Cryst. Growth Des. – 2011. – V. 11. – P. 4484–4490.
36. Nakatsuka A., Yoshiase A., Yamanaka T. Cation distribution and crystal chemistry of Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (0≤x≤5) garnet solid solution . –Acta Crystallogr. B. – 1999. – V. 55. - № 3. - P. 266-272.
37. Н.В. Васильева, В.В. Рандошкин, В.Г. Плотниченко, Ю.Н. Пырков, В.В. Воронов, А.М. Галстян, Н.Н. Сысоев. Влияние примесного иона свинца на оптическое поглощение эпитаксиальных пленок Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Pb. – Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 1. – С. 82-87.
38. Ferrand B., Chamdaz B., and Couchaud M., Liquid Phase Epitaxy: A Versatile Technique for the Development of Miniature Optical Components in Single Crystal Dielectric Media. – *J. Opt. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 101–114.
39. Zorenko Yu., Gorbenko V., Savchyn V., Zorenko T., Fedorov A., Sidletskiy O. Development of scintillating screens based on the single crystalline films of Ce doped (Gd,Y)<sub>3</sub>(Al,Ga,Sc)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> multi-component garnets. – 1 September 2014. –Journal of Crystal Growth. – V. 401. – P. 532-536.
40. Brown K.R. Segregation in Yttrium Aluminum garnet: I. Experimental determination . – *J.Am.Ceram.Soc.* – 1999. - V. 82. - № 9. - P. 2423-2430.
41. Недилько О.А. Изоморфное замещение в иттриево-алюминиевом гранате. – Украинский химический журнал. – 1985. – Т. 51. - № 9. – С. 899- 901.



42. Балбашов А. М., Червоненкис А.Я. Магнитные материалы для микроэлектроники. –М., Энергия. – 1979. - 217 с.
43. Звездин А.К., Котов В.А. Магнитооптика тонких пленок. – М., Наука. – 1988. – 192 с.
44. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика.– М., Энергоатомиздат. – 1990. – 320 с.
45. Van der Ziel J.P., Bonner W.A., Kopf L., Van Uitert L.G. Coherent emission from  $\text{Ho}^{3+}$  ions in epitaxially grown thin aluminum garnet films . – Physics Letters. – 1972. – V. 42A. – № 1. – P. 105-106.
46. Van der Ziel J.P., Bonner W.A., Kopf L., Singh S., Van Uitert L.G. Laser oscillation from  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in epitaxially grown thin aluminum garnet films. – Appl. Phys. Lett. – 1973. – V. 22. – № 12. – P. 656-657.
47. Магнитооптические пленки феррит-гранатов и их применение. – М., Наука Тр. ИОФ РАН. – 1992. – Т.35. – 166 с.
48. A. Krasnikov, A. Luchechko, E. Mihokova, M. Nikl, I.I. Syvorotka, S. Zazubovich, Ya. Zhydachevskii Origin of  $\text{Bi}^{3+}$ -related luminescence in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  epitaxial films. – Journal of Luminescence. – October 2017. – V. 190 . – P. 81-88.
49. Prusa, P.; Kucera, M.; Mares, J.A.; Onderisinova, Z.; Hanus, M.; Babin, V.; Beitlerova, A.; Nikl, M. (). Composition Tailoring in Ce-Doped Multicomponent Garnet Epitaxial Film Scintillators. – Crystal Growth & Design. – 2015. – V. 15 (8). – P. 3715–3723.
50. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. –М., Наука. – 1978. – 268 с.
51. Yu. Zorenko, V. Gorbenk, T. Zorenko, O. Sidletskiy, A. Fedorov, P. Bilski, and A. Twardak High-performance Ce-doped multicomponent garnet single crystalline film scintillators. – Phys. Status Solidi RRL. – 2015. – V. 9. – № 8. – P. 489–493.
52. P. Dorenbos, Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated  $\text{RE}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}$  (RE=Gd, Y, Lu) garnet compounds. – J. Lumin. – 2013. – V. 134. – P. 310–318.

53. Scott G.B., Page J.L. Pb valence in iron garnets. – J. Appl. Phys. – 1977. – V. 48. – P. 1342-1349.
54. В.В. Рандошкин, Н.В. Васильева, А.В. Васильев, В.Г. Плотниченко, С.В. Лаврищев, А.М. Салецкий, К.В. Сташун, Н.Н. Сысоев, А.Н. Чуркин Рост и оптическое поглощение эпитаксиальных пленок, выращенных из раствора-расплава  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  на подложках  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . – Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – Вып. 9. – С. 1594-1599.
55. Kamada K., Nikl M., Kurosawa Sh., Beitlerova A., Nagura A., Shoji Y., Pejchal J., Ohashi Y., Yokota Y., Yoshikawa A. Alkali earth co-doping effects on luminescence and scintillation properties of Ce doped  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  scintillator. – Optical Materials. – 2015. – V. 41. – P. 63–66.
56. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V.V., Nagura A., Okumura S., Yamamoto S., Yeom J.Y., Kurosawa S., Pejchal J., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshino M., Yoshikawa A. Large Size Czochralski Growth and Scintillation Properties of  $\text{Mg}^{2+}$  Co-doped Ce : $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ . – IEEE Transactions on nuclear science. – 2016. – V. 63. – 2. – P. 443 - 447.
57. Liu Sh., Feng X., Zhou Zh., Nikl M., Shi Yu., Pan Yu. Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  co-doping on the scintillation performance of LuAG:Ce ceramics. – J. Phys. Status Solidi RRL. – 2014. – V. 8. – 1. – P. 105 - 109.
58. Wu Yu., Ren G., Ding D., Zhang G., Shang Sh., Sun D., Pan Sh. – Can divalent ions co-doping strategy make  $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{BO}_3:\text{Ce}$  scintillation materials perform better? J. Opt. Mater. – 2013. – V. 35. – P. 520-525.
59. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Nagura A., Okumura S., Yamamoto S., Yeom J. Y., Kurosawa S., Pejchal J., Yokota Y., Ohashi Y., Nikl M., Yoshino M., Yoshikawa A. Single crystal growth of Ce:  $\text{Gd}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$  with various Mg concentration and their scintillation properties. – Journal of Crystal Growth. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.026>
60. Kamada K., Shoji Y., Kochurikhin V. V., Yoshino M., Okumura S., Yamamoto S., Yeom J. Y., Kurosawa Sh., Yokota Yu., Ohashi Yu., Nikl M., Yoshino M., Yoshikawa

- A. 2 inch size Czochralski growth and scintillation properties of  $\text{Li}^+$  co-doped  $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ . – *Optical Materials*. – 2017. – V. 65. – P. 52-55.
61. Wong C.M., Rotman S.R., and Warde C., Optical studies of cerium doped yttrium aluminum garnet single crystals. – *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – V. 44. – P. 1038-1040.
62. Zorenko Yu., Voloshinovskii A., Savchyn V., Voznyak T., Nikl M., Nejezchleb K., Mikhailin V., Kolobanov V., Spassky D., Exciton and antisite defect-related luminescence in  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  garnets. – *Phys. Stat. Sol.* – 2007. – V. 244. – P. 2180–2189.
63. Raukas M., Basun S. A., van Schaik W., Yen W. M., Happek U., Luminescence efficiency of cerium doped insulators: The role of electron transfer processes. – *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – P. 3300 – 3302.
64. Васильев А. Н., Михайлин В. В. Введение в спектроскопию твердого тела. – Издательство Московского университета Москва. – 1987. – 192 с.
65. Шендрик Р. Ю. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Часть 3. Введение в физику сцинтилляторов - 1 - Учебное пособие. – Иркутск: изд-во Иркут. гос. ун-та. – 2013. – 110 с.
66. Dorenbos P. Fundamental Limitations in the Performance of  $\text{Ce}^{3+}$  -,  $\text{Pr}^{3+}$  -, and  $\text{Eu}^{2+}$  - Activated Scintillators. – *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*. – 2010. – V. 57. – № 3. – P. 1162-1167.
67. [Electronic resource] / Derenzo S.E. Boswell M.S. Scintillation Properties Database. 2017. — URL: <http://scintillator.lbl.gov>.
68. Chen X., Qin H., Zhang Ye, Jiang Jun, Wu Y., Jiang H. Effects of Ga substitution for Al on the fabrication and optical properties of transparent  $\text{Ce}:\text{GAGG}$ -based ceramics. – *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37. – P. 4109–4114.
69. Mares J., Beitlerova A., Nikl M., Solovieva N., Nitsch K., Kucera M., Kubova M., Gorbenko V., and Zorenko Y. – Scintillation and optical properties of  $\text{YAG}:\text{Ce}$  films grown by liquid phase epitaxy. - *Radiat. Meas.* – 2007. – V. 42. – Issues 4–5. - P. 533-536.

70. Wu Yu., Meng F., Li Qi, Koschan M., and L Ch. Melcher Role of  $Ce^{4+}$  in the Scintillation Mechanism of Co-doped  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$  PHYSICAL REVIEW APPLIED – 2014. - 2, 044009 (13).
71. A. J. Wojtowicz, A. Lempicki, D. Wisniewski, M. Balcerzyk, and C. Brecher, The carrier capture and recombination processes in  $Ln^{3+}$ -activated scintillators, IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1996. – V. 43. — Issues 3. - P. 2168-2173.
72. Знаменский Н.В., Малюкин Ю.В. Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2008. – 192 с.
73. Гёрлих П., Каррас Х., Кётити Г., Луман Р. Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. – Серия: «Современные проблемы физики» М. – 1966. – 208 с.
74. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС. – 2001. – 894 с.
75. Яценко А.С. Диаграммы Гроттриана многократных ионов. – Новосибирск: Наука. – 2001. – 200 с.
76. Wu J. L., Gundiah G., Cheetham A.K. Structure–property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting. – Chemical Physics Letters. – 2007. – V. 441. – P. 250–254.
77. Dorenbos P.– The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. –J. Lumin. – 2000. – V. 91. - P. 155-176.
78. Robbins D.J., Electrochem J. The Effects of Crystal Field and Temperature on the Photoluminescence Excitation Efficiency of  $Cd^{3+}$  in YAG – Soc . – 1979. – V. 126. – P. 1550-1555.
79. Ueda J., Tanabe S., Nakanishi, T. Analysis of  $Ce^{3+}$  luminescence quenching in solid solutions between  $Y_3Al_5O_{12}$  and  $Y_3Ga_5O_{12}$  by temperature dependence of photoconductivity measurement. – J. Appl. Phys. – 2011. – V. 110(5). – P. 053102 - 053106.
80. Robertson J.M., Van Tol M.W., Smits W.H., Heynen J.P.H. Colourshift of the  $Ce^{3+}$  emission in monocrystalline epitaxially grown garnet layers Philips . – J. Res. – 1981. – V. 36. – P. 15-30.

81. Holloway W. W. and Kestigian M. Optical properties of Cerium-Activated Garnet Crystals. *Journal of the Optical Society of America*. - 1969. – Vol. 59. – Issues 1.– P. 60-63.
82. Omelkov S. I., Nagirnyi V., Vasi'lev A. N. and Kirm M. New features of hot intraband luminescence for fast timing. *J. Luminescence* – 2016. - V. 176. - P. 309–317.
83. Moszynski M., Kapusta M., Mayhugh M., Wolski D., Flyckt S.O. Absolute light output of scintillators. *IEEE Transact. Nucl. Sci.* – 1997. - V. 44 - Issues 3. - P. 1052-1061.
84. Auffray E., Vaccaro S., Beckers T., Benhammou Y., Belsky A.N., Borgia B., Boutet D., Chipaux R., Dafinei I., de Notaristefani F., Depasse P., Dujardin C., Mamouni H. El, Faure J.L., Fay J., Goyot M., Gupta S.K., Gurtu A., Hillemanns H., Ille B., Kirn T., Lebeau M., Lebrun P., Lecoq P., Mares J.A., Martin J.P., Mikhailin V.V., Moine B., Nelissen J., Nikl M., Pedrini C., Raghavan R. Extensive studies on  $\text{CeF}_3$  crystals, a good candidate for electromagnetic calorimetry at future accelerators. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 1996. - V. 383. - Issues 2. - P. 367-390.
85. **Васильев Д. А.**, Спасский Д. А., Воронов В. В., Соколов В. О., Хахалин А. В., Васильева Н. В., Плотниченко В. Г. Влияние концентрации ионов Al и Ce на поглощение и люминесценцию эпитаксиальных плёнок  $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ . – *Неорганические материалы*. – 2015. – Т. 51. – № 10. – С. 1090-1097.
86. **Васильев Д. А.** Исследование оптического поглощения и люминесценции плёнок  $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенных методом жидкофазной эпитаксии из свинецсодержащих растворов-расплавов XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных (Ломоносов 2014) . – 7 – 11 апреля 2014 (Москва, Россия). – Подсекция «Оптика», №1.
87. **Васильев Д. А.**, Спасский Д. А., Воронов В. В., Соколов В. О., Хахалин А. В., Васильева Н. В., Плотниченко В. Г. Оптические свойства эпитаксиальных плёнок  $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  как возможный новый сцинтилляционный материал. 4<sup>ая</sup> International Conference “Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies” (ISMART 2014). – 2014 (Минск, Беларусь). – С. 38-39.

88. **Васильев Д. А.**, Спасский Д. А., Омельков С. И., Васильева Н. В., Хахалин А. В., Плотниченко В. Г. Исследование оптического поглощения и фотолюминесценции в эпитаксиальных пленках  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , выращенных из содержащих Pb растворов-расплавов. – Квантовая электроника. – 2017. – V. 47. – № 10. – С. 922-926.
89. **Васильев Д. А.** Исследование влияния концентрации оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  на люминесценцию  $\text{Ce}^{3+}$  в плёнках  $\text{GAGG}:\text{Ce}^{3+}$ , выращенных методом жидкофазной эпитаксии XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных (Ломоносов 2015), 13 – 17 апреля 2015 (Москва, Россия). - Подсекция «Оптика», №6.
90. **Васильев Д. А.**, Верещагин К. А., Верещагин А. К., Спасский Д. А., Соколов В. О., Хахалин А. В., Васильева Н. В., Галстян А. М., Плотниченко В. Г. Влияние ионов Al на оптические и кинетические свойства эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . – Прикладная физика. – 2015. – № 4. – С. 5-9.
91. **Vasilev D. A.**, Spassky D. A., Omelkov S. I., Vasileva N. V., Plotnichenko V. G. Influence of the concentration of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the absorption and luminescence of  $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  epitaxial films. - LUMDETR 2015.-Tu-O-6.
92. **Vasilev D. A.**, Plotnichenko V. G., Spassky D. A., Vasileva N. V., Sokolov V. O., Voronov V.V., Khakhalin A. V. Study of the optical properties of cerium doped  $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$  epitaxial films as possible scintillator. SCINT2015, June 7-12. – 2015. Berkeley, California, USA. - P1B.
93. **Васильев Д. А.** Исследование спектроскопических характеристик монокристаллических плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  и  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce,Eu}$  выращенных методом жидкофазной эпитаксии. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных (Ломоносов-2016), 11 – 15 апреля 2016 (Москва, Россия). - Подсекция «Оптика», №3.
94. **Vasil'ev D.A.**, Kurosawa Sh, Spassky D.A., Omelkov S.I., Vasil'eva N.V., Plotnichenko V.G., Khakhalin A.V., Kochurikhin V.V. Optical and scintillation properties of Ce-doped  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$  epitaxial garnet films. Fifth International

Conference on Engineering of scintillation materials and radiation technologies “ISMArt – 2016”, Minsk, Belarus – 2016. – P. 125-126.

95. Van der Weg W.F., Popma Th. J.A., Vink A.T. Concentration Dependence of UV and Electron\_Excited  $Tb^{3+}$  Luminescence in  $Y_3Al_5O_{12}$ . J. Appl. Phys. - 1985. - V. 57. - P. 5450–5456.

96. Nikl M., Yoshikawa A., Kamada K., Nejezchleb K., Stanek C.R., Mares J.A., Blazek K. Development of LuAG-based scintillator crystals – A review. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. - 2013. - V. 59. - P. 47-72.

97. Alekhin M. S., Renger J., Kasperczyk M., Douissard P.-A., Martin T., Zorenko Y., **Vasil’ev D. A.**, Stiefel M., Novotny L. and Stampanoni M. STED properties of  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ , and  $Eu^{3+}$  doped inorganic scintillators. Optics Express. – 2017. - V. 25, Issue 2. - P. 1251-1261.

98. **Vasil’ev D. A.**, Kurosawa Sh ., Spassky D. A., Omelkov S. I., Vasil’eva N. V., Plotnichenko V. G., Khakhalin A. V., Kochurikhin V. V. Epitaxial Growth of Ce-doped  $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}$ . Films and Their Optical, Photoluminescence and Scintillation Properties" SCINT2017. – 2017.

99. Zorenko Y., Gorbenko V., Konstankevych I., Grinev B. and Globus M., Scintillation properties of  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$  single-crystalline films. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. – 2002. - 486(1-2). – P. 309–314.

100. [www.crytur.cz](http://www.crytur.cz)

101. Martin T., Douissard P. A., Couchaud M., Cecilia A., Baumbach T., Dupre K. and Rack A. LSO-based single crystal film scintillator for synchrotron-based hard X-ray micro-imaging. IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2009. - 56(3). – P. 1412–1418.