

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**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

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

Официальные оппоненты:

Горелик Владимир Семёнович, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки, Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН), лаборатория «Комбинационное рассеяние света», главный научный сотрудник

Рыбалтовский Андрей Алексеевич, кандидат физико-математических наук, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН), лаборатория «Оптоэлектронных и волоконно-оптических систем», научный сотрудник

Ведущая организация ФГАОУВО Санкт-петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

Защита состоится 29 апреля 2019 г. в 15 часов

на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 ФГБУН Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, ул. Вавилова, 38, корп 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук. <http://www.gpi.ru/disser/compet.php>

Автореферат разослан 26 февраля 2019 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета

Макаров Вячеслав Петрович



Тел. 8-499-503-87-77 доб. 3-94

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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. Среди кристаллов гранатов наиболее перспективным считается монокристалл $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (1 ат. %) (GAGG:Ce), световой выход сцинтилляций которого составляет 74000 фотонов/МэВ [8]. В настоящее время 2-х дюймовый монокристалл $Gd_3Al_{2,3}Ga_{2,7}O_{12}:Ce$ (1 ат. %), выращенный методом Чохральского, продемонстрировал световой выход около 58 000 фотонов/МэВ [9]. Сцинтилляционное время затухания люминесценции быстрой компоненты в этом кристалле составляло 172 нс (88% доли выхода излучения). Длина волны излучения 516 нм. Наряду с объемными монокристаллами находят свое применение монокристаллические пленки в качестве сцинтилляционных экранов [10, 11]. Исследования эпитаксиальных гранатовых пленок $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$ при $x = 2.3, 2.0, 1.7, 1.4$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из переохлажденных растворов-расплавов $BaO-B_2O_3-BaF_2$, показали перспективность применения их в качестве сцинтиллятора в детекторе электронов в сканирующем электронном микроскопе (SEM) [12]. Сцинтилляционное время затухания люминесценции быстрой компоненты в пленке $Gd_3Al_{2,3}Ga_{2,7}O_{12}:Ce_{0,02}$ составило 51 ± 3 нс при высокой эффективности излучения и низким послесвечением. В работе [13] показано влияние состава раствора-расплава $PbO-B_2O_3$ на оптические и люминесцентные свойства гранатовых пленок $(Pb,Gd)_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$ при $x = 0, 1.1, 1.55, 1.9$, выращенных методом ЖФЭ. Был обнаружен устойчивый рост интенсивности люминесценции пленки $(Pb,Gd)_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$ 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 $(Pb,Gd)_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$ при $2 < x < 5$, выращенных методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов $PbO-B_2O_3$, в литературе отсутствует. В связи с этим для практического применения пленок $(Pb,Gd)_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$ 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 катодолуминесценции 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 Ce^{3+} и максимальным значением световыхода катодолуминесценции.

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 Ce^{3+} и максимальным значением световыхода катодолуминесценции.
3. Анализ спектров оптического поглощения, фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания катодолуминесценции, а также определение световыхода катодолуминесценции выращенных пленок в зависимости от замещения ионов галлия ионами алюминия.
4. Определение влияния центров Ce^{4+} на оптическое поглощение, интенсивность фотолюминесценции ионов Ce^{3+} , кинетику затухания и световыход катодолуминесценции 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 Ce^{3+} и Pb^{2+} . Смещение полосы поглощения уровня $5d_1$ ионов 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 фотолюминесценции ионов Ce^{3+} , времени затухания и световыхода катодолуминесценции.
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 фотолюминесценции ионов Ce^{3+} на длине волны излучения 532 нм и максимальным значением световыхода катодолуминесценции около 51500 фотонов/МэВ при времени затухания медленной компоненты 61.0 нс (доля выхода излучения 68 %).
5. Впервые 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.

Практическая значимость работы

Результаты исследования оптических и люминесцентных свойств эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 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 фотолюминесценции ионов Ce^{3+} на длине волны излучения 532 нм и максимальным значением световыхода катодолуминесценции 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.

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 Ce^{3+} и Pb^{2+} , возникновению фотолюминесценции ионов Ce^{3+} . Образующиеся центры 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 Ce^{3+} и увеличению поглощения в области до 360 нм, а также к уменьшению интенсивности фотолюминесценции ионов Ce^{3+} , времени затухания и световыхода катодолуминесценции.
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 Ce^{3+} на длине волны излучения 532 нм при возбуждении на 165 нм и максимальное значение световыхода катодолуминесценции 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^{ая} 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);
- 13th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT 2015), 2015 (Berkeley, California, USA);
- 9th 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);
- 5th International Conference “Engineering of scintillation materials and radiation technologies” (ISMART – 2016), 2016 (Minsk, Belarus);
- 14th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT 2017), 2017 (Chamonix, France);
- 10th 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, входящем в базу данных Web of Science и 9 – тезисы докладов на международных конференциях. Список публикаций приведен в конце автореферата.

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи. Отмечена научная новизна и практическая значимость работы, а также изложены основные научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава, являющаяся литературным обзором, посвящена исследованиям гранатовых монокристаллов, керамики и плёнок, активированных ионами церия. В ней проанализированы работы по исследованию кристаллической структуры гранатов, росту монокристаллических гранатовых плёнок методом жидкофазной эпитаксии, их оптическому поглощению и люминесцентным свойствам. Представлены данные по временам затухания и световому выходу в кристаллах и пленках $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$, активированных ионами Се, схемы уровней энергии ионов Se^{3+} в свободном состоянии и в кристалле граната.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследований и методик измерений, а также установок, на которых были выполнены измерения. 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 фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции в видимой и ультрафиолетовой областях использовался метод люминесцентной спектроскопии, спектроскопическая установка на основе спектрографа LOT_Oriel MS_257. Для исследования кинетики затухания катодолуминесценции в выращенных пленках использовался метод импульсной катодолуминесцентной спектроскопии в диапазоне 400 – 700 нм при 300 К, установка импульсной катодолуминесценции 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 также параметров элементарных ячеек пленок использовался метод рентгеноструктурного анализа, установка рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Discover A25 Da Vinci Design (излучение $CuK\alpha$). Для изучения поверхности и определения химического состава пленок использовался метод энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), микроскоп электронно-ионный сканирующий Quanta 3D FEG фирмы FEI.

В третьей главе представлен анализ результатов по исследованию эпитаксиальных плёнок $(Pb,Gd)_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$ при $2 < x < 5$. Проведены ростовые исследования, исследования структуры и поверхности пленок, а также анализ спектров оптического поглощения.

Было выращено 106 образцов монокристаллических плёнок $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ со средним размером 10×15 мм методом жидкофазной эпитаксии из переохлаждённых растворов-расплавов на основе $PbO-B_2O_3$ на монокристаллических гранатовых подложках: $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) с ориентацией (111) и $Gd_3Al_{2.26}Ga_{2.74}O_{12}$ (GAGG) с ориентацией (320), при концентрациях оксидов $C(Gd_2O_3) = 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5 мол. %, $C(CeO_2) = 0.03, 0.2$ и 0.3 мол. % и $C(Al_2O_3) = 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.7, 2.9, 3.1, 3.3, 4.0, 4.5$ и 5 мол. % в шихте [A1-A13].

Проведены исследования растворимости граната в различных раствор-расплавных системах на основе $PbO-B_2O_3$ и режимов синтеза эпитаксиальных гранатовых пленок из 19 серий переохлажденных растворов-расплавов при различных концентрациях оксидов гадолиния, церия и алюминия в шихте. На рисунках 1, 2 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 с $C(CeO_2) = 0.03$ мол. % показали, что с увеличением $C(Al_2O_3)$ в шихте от 2.0 до 2.2 мол. % не изменялись температуры насыщения растворов-расплавов (рисунок 1а), а максимальные скорости роста пленок уменьшались от 0.37 до 0.24 мкм/мин, при этом максимальная толщина пленок была < 40 мкм. Следует отметить, что для проведения

люминесцентных измерений желательнее использовать пленки толщиной > 40 мкм, которые позволяют поглотить электронный пучок и альфа-лучи.

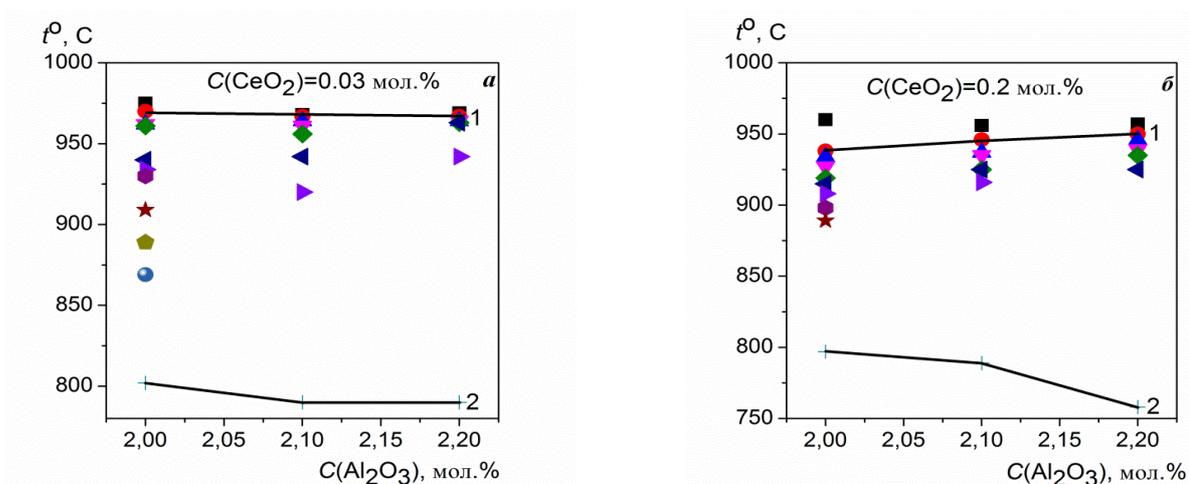


Рисунок 1. Вертикальное сечение политермического разреза псевдотройной системы $Gd_2O_3-CeO_2-Ga_2O_3-Al_2O_3-(PbO + B_2O_3)$ с кривыми ликвидуса (1) и неравновесного солидуса (2) при $C(CeO_2) = 0.03$ мол. % (а) и $C(CeO_2) = 0.2$ мол. % (б) [A1]. Значки обозначают различные температуры роста пленок.

Дальнейшие исследования роста эпитаксиальных пленок из растворов-расплавов с $C(CeO_2) = 0.03$ мол. % при увеличении $C(Al_2O_3)$ в шихте проводить было не перспективно.

Исследования растворов-расплавов с $C(CeO_2) = 0.2$ мол. % при увеличении $C(Al_2O_3)$ от 2.0 до 2.2 мол. % в шихте показали рост температур насыщения (рисунок 1б) и максимальной скорости роста пленок от 0.28 до 0.51 мкм/мин, при этом максимальная толщина пленок была около 20 мкм. Это свидетельствовало о перспективности дальнейших исследований роста пленок из растворов-расплавов с $C(CeO_2) = 0.2$ мол. % при увеличении $C(Al_2O_3)$ в шихте от 2.3 до 5 мол. % [A1- A3].

Увеличение концентрации $C(Al_2O_3)$ в шихте от 2.3 до 4 мол. % при $C(CeO_2) = 0.2$ мол. % и $C(Gd_2O_3) = 0.2$ мол. % привело к росту температур насыщения и кристаллизации растворов-расплавов (рисунок 2а). Максимальное значение скорости роста пленок в этом эксперименте составило 0.54 мкм/мин, а максимальная толщина пленок достигла значения 47.6 мкм.

Исследования растворимости граната в растворах-расплавах с $C(CeO_2) = 0.2$ мол. % и $C(Al_2O_3) = 4.5$ мол. % в шихте при увеличении концентрации $C(Gd_2O_3)$ от 0.3 до 0.5 мол. % показали наличие максимума температуры насыщения при $C(Gd_2O_3) = 0.4$ мол. % (рисунок 2б). Максимальное значение скорости роста пленок в этих экспериментах достигло значения 1.44 мкм/мин, и максимальная толщина пленок составила 90.8 мкм. Также было установлено, что при увеличении в растворах-расплавах концентраций $C(Gd_2O_3)$ с 0.2 до 0.5 мол. % и $C(Al_2O_3)$ с 2.1 до 4.5 мол. % при $C(CeO_2) = 0.2$ мол. % наблюдалось увеличение температуры насыщения на 134 °С и скорости роста пленок на 0.88 мкм/мин [A3, A4].

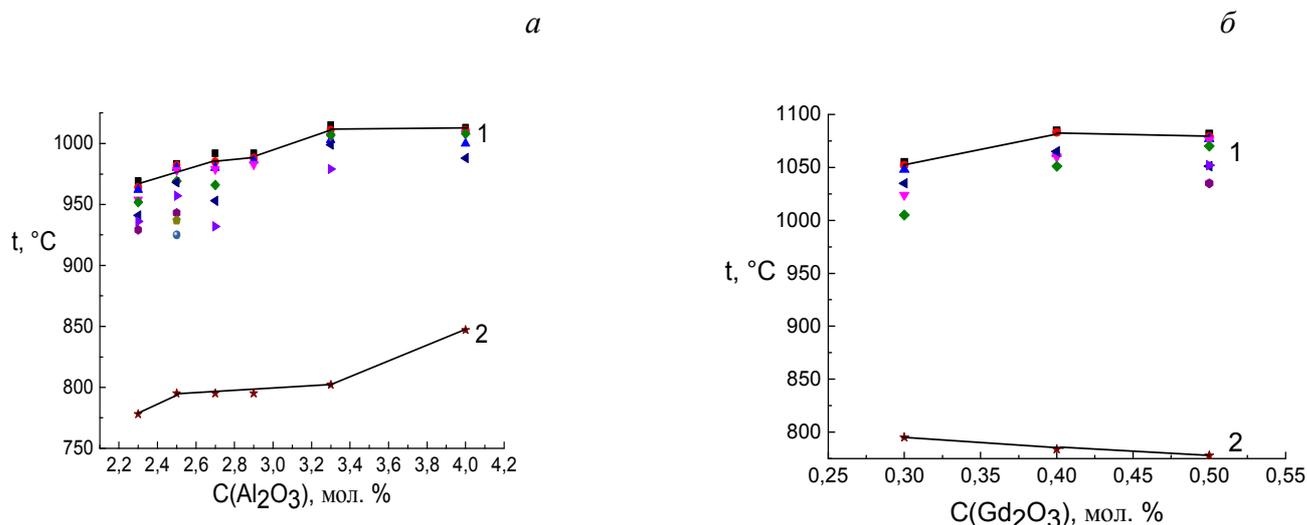


Рисунок 2. Вертикальное сечение политермического разреза псевдотройной системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(PbO + B}_2\text{O}_3)$ с кривыми ликвидуса (1) и неравновесного солидуса (2) при концентрациях $C(\text{CeO}_2) = 0.2$ мол. % и $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2$ мол. % (а) и $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4.5$ мол. % (б). Значки обозначают различные температуры роста пленок.

Из всех исследованных 19 серий растворов-расплавов наиболее перспективными оказались растворы-расплавы с $C(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5 мол. %, $C(\text{CeO}_2) = 0.2$ и 0.3 мол. % и $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ от 2.7 до 4.5 мол. % в шихте, при выращивании из которых толщина эпитаксиальных пленок была > 40 мкм.

На основе данных рентгеноструктурного анализа выращенные пленки $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ являлись монокристаллическими, но их поверхность не была гладкая и состояла из сростков монокристаллических зерен, ориентированных как по направлению оси [111], так и в плоскости подложки [A1].

Исследования 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. Используя математическую обработку, были рассчитаны спектры нормализованной оптической плотности пленок $D/2h$, которые позволили сравнивать интенсивности полос поглощения ионов в пленках разной толщины. Спектры оптической плотности пленок D рассчитывали из спектров пропускания по формуле:

$$D = [\ln(T_{\text{под}}/T_{\text{обр}})], \quad (1)$$

где D – оптическая плотность, $T_{\text{под}}$ – спектр пропускания подложки и $T_{\text{обр}}$ – спектр пропускания образца. В спектрах нормализованной оптической плотности эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ наблюдались две полосы поглощения ионов 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 Ce^{3+} , и полоса поглощения ионов Pb^{2+} в диапазоне от 270 до 285 нм, соответствующая электронному переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$. (рисунок 3а).

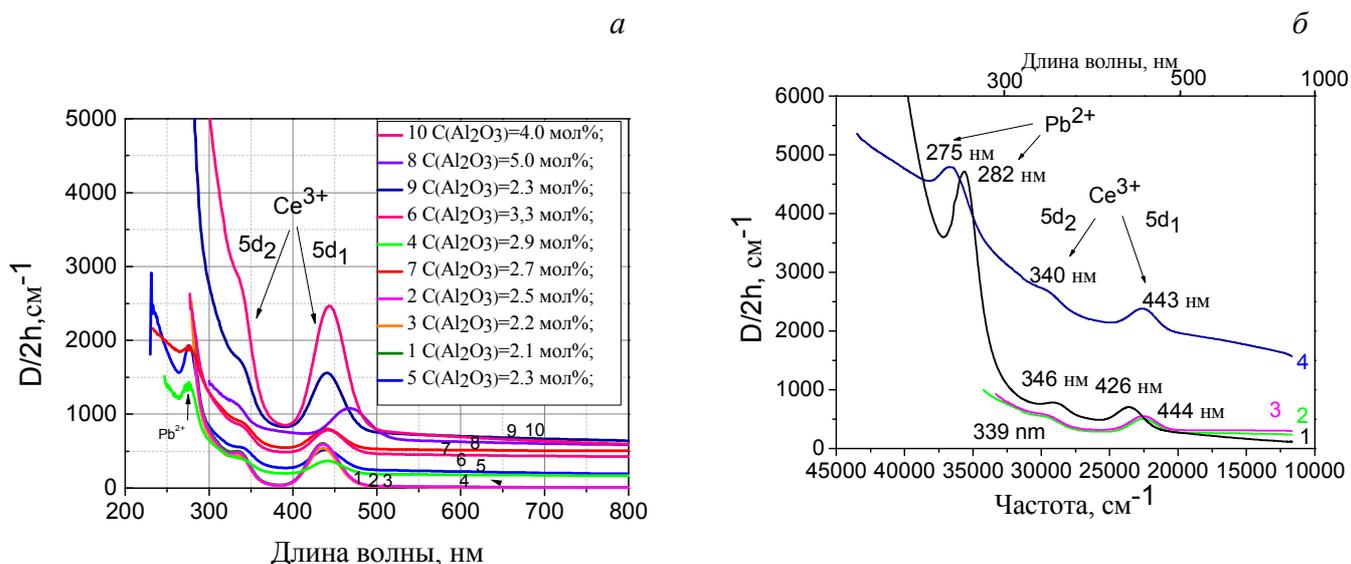


Рисунок 3. Спектры нормализованной оптической плотности $D/2h$ эпитаксиальных пленок: а) выращенных из растворов-расплавов с концентрациями в шихте $C(CeO_2) = 0.2$ мол. %, $C(Gd_2O_3) = 0.2$ мол. % и различными концентрациями $C(Al_2O_3)$ от 2.1 до 5.0 мол. %, указанными на рисунке; б) I-1 (1), II-1 (2), II-2 (3), II-3 (4) [А6]. Нумерация пленок соответствует таблице 1.

Замещение в октаэдрической подрешётке крупных ионов галлия (0.62 \AA) ионами алюминия (0.54 \AA) меньшего размера приводит к изменению положения максимумов полос поглощения ионов Ce^{3+} и Pb^{2+} . Установлено, что смещение максимума полосы поглощения уровня $5d_1$ ионов Ce^{3+} происходило в длинноволновую часть спектра на 17 нм (от 426 до 443 нм) и максимума полосы поглощения уровня $5d_2$ в коротковолновую область на 6 нм (от 346 до 340 нм) для пленки $(Pb,Gd)_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$ при $x = 3.43$ (рисунок 3б, таблица 1) [А5, А6].

Таблица 1. Ростовые характеристики эпитаксиальных плёнок $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$.

№ серии № пленки	$C(Gd_2O_3)$, мол. %	$C(CeO_2)$, мол. %	$C(Al_2O_3)$, мол. %	Состав пленки	t_g , °C	h , мкм	$\lambda_{Pb^{2+}}$, нм	$\lambda_{Ce^{3+}}$, нм	
								$5d_1$	$5d_2$
I-1	0.2	0.2	-	$Pb_{0.02}Ce_{0.03}Gd_{2.95}Ga_5O_{12}$	917	3.6	282	426	346
II-1	0.4	0.3	4.5	$Pb_{0.02}Ce_{0.05}Gd_{2.93}Al_{4.29}Ga_{0.71}O_{12}$	1062	23.1	-	444	339
II-2	0.4	0.3	4.5	$Pb_{0.02}Ce_{0.05}Gd_{2.93}Al_{4.29}Ga_{0.71}O_{12}$	1066	49.9	-	444	339
II-3	0.4	0.3	4.5	$Pb_{0.01}Ce_{0.04}Gd_{2.96}Al_{3.43}Ga_{1.57}O_{12}$	1066	5.0	275	443	340

Примечание. $C(Gd_2O_3)$, $C(CeO_2)$, $C(Al_2O_3)$ – концентрации оксидов в шихте; t_g – температура роста пленки; h – толщина пленки; $\lambda_{Pb^{2+}}$, $\lambda_{Ce^{3+}}$ – максимумы полос поглощения ионов Pb^{2+} и Ce^{3+} .

При этом наблюдался сдвиг максимума полосы поглощения ионов Pb^{2+} (λ_{Pb}) на 7 нм с 282 до 275 нм в коротковолновую часть спектра. Сдвиг полос поглощения, связанных с ионами Ce^{3+} , с увеличением концентрации Al в пленке согласуется с тенденцией, наблюдаемой в монокристаллах, и обусловлен увеличением расщепления уровней в кристаллическом поле [14]. При увеличении отношения концентраций Al/Ga в пленке от 0.74 до 98.8 ($2.13 < x < 4.94$) сдвиг максимума полосы поглощения уровня $5d_1$ ионов Ce^{3+} в длинноволновую область спектра составил 30 нм (рисунок 4, таблица 2).

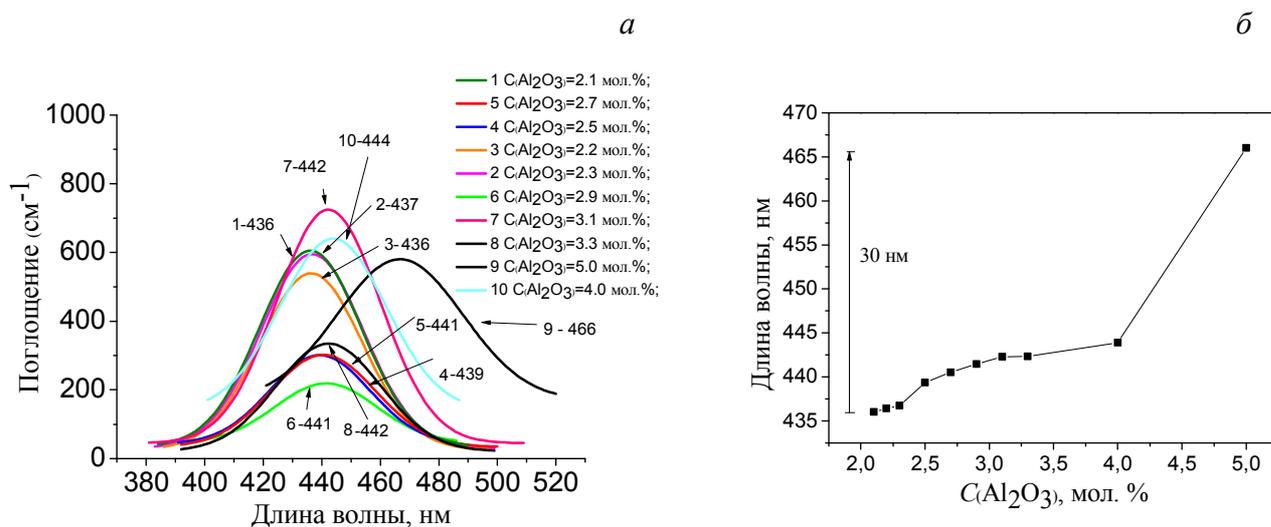


Рисунок 4. а) Спектры поглощения эпитаксиальных пленок, выращенных из растворов-расплавов с концентрациями в шихте $C(CeO_2) = 0.2$ мол. %, $C(Gd_2O_3) = 0.2$ мол. % и различными концентрациями $C(Al_2O_3)$ от 2.1 до 5.0 мол. %, указанными на рисунке; б) - график зависимости положения максимума полосы поглощения уровня $5d_1$ в пленках от концентрации $C(Al_2O_3)$ в шихте.

Таблица 2. Химический состав эпитаксиальных плёнок $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$.

Номер образца	$C(Al_2O_3)$, мол. %	Состав пленки	Al/Ga	λ_{Ce} , нм $5d_1$
I-1	2.1	$Pb_{0.04}Ce_{0.07}Gd_{2.89}Al_{2.13}Ga_{2.87}O_{12}$	0.74	436
II-1	2.2	$Pb_{0.02}Ce_{0.06}Gd_{2.92}Al_{2.22}Ga_{2.78}O_{12}$	0.80	436.4
III-1	2.3	$Pb_{0.03}Ce_{0.07}Gd_{2.9}Al_{2.18}Ga_{2.82}O_{12}$	0.77	436.7
IV-1	2.5	$Pb_{0.02}Ce_{0.04}Gd_{2.94}Al_{2.28}Ga_{2.72}O_{12}$	0.84	439.4
V-1	2.7	$Pb_{0.02}Ce_{0.04}Gd_{2.94}Al_{2.48}Ga_{2.51}O_{12}$	0.99	440.5
VI-1	2.9	$Pb_{0.02}Ce_{0.03}Gd_{2.95}Al_{2.75}Ga_{2.25}O_{12}$	1.22	441.5
VII-1	3.1	$Pb_{0.04}Ce_{0.03}Gd_{2.93}Al_{3.06}Ga_{1.94}O_{12}$	1.57	442.2
VIII-1	3.3	$Pb_{0.03}Ce_{0.04}Gd_{2.93}Al_{3.15}Ga_{1.85}O_{12}$	1.70	442.3
IX-1	4.0	$Pb_{0.01}Ce_{0.09}Gd_{2.90}Al_{3.30}Ga_{1.70}O_{12}$	1.94	443.9
X-1	5	$Pb_{0.01}Ce_{0.06}Gd_{2.93}Al_{4.94}Ga_{0.05}O_{12}$	98.8	466

Примечание. $C(Al_2O_3)$ – концентрация оксида алюминия в шихте; Al/Ga – отношения концентраций алюминия и галлия в составе пленки; λ_{Ce} – максимум полосы поглощения ионов Ce^{3+} .

Анализ спектров поглощения пленок показал уменьшение интенсивности полосы поглощения уровня $5d_2$ в спектрах пленок № II-1 и № II-2 по сравнению с интенсивностью этой полосы в пленке № I-1 не содержащей ионы Al (рисунок 5а, таблица 1) [А6 – А8]. Аналогичное 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 (рисунок 5б, таблицы 3, 4) [А4].

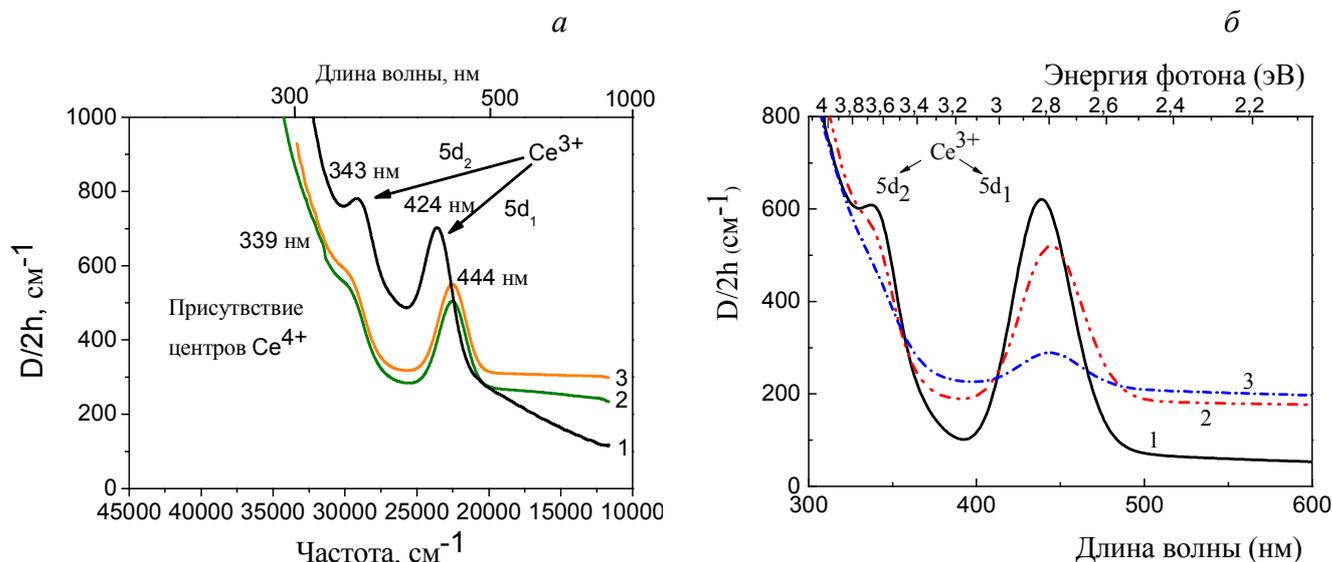


Рисунок 5. Спектры нормализованной оптической плотности $D/2h$ эпитаксиальных пленок: а) I-1 (1), II-1 (2), II-2 (3) [А6] (нумерация пленок соответствует таблице 1). б) I-1 (1), II-1 (2), VI-1 (3) [А4] (нумерация пленок соответствует таблицам 3, 4).

Таблица 3. Состав шихты и ростовые характеристики эпитаксиальных пленок

$(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$.

№ Раствора-расплава	$C(Gd_2O_3)$, мол. %	$C(CeO_2)$, мол. %	$C(Al_2O_3)$, мол. %	δt , °C	Δt , °C	h_{max} , мкм	f_g^{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. $C(Gd_2O_3)$, $C(CeO_2)$, $C(Al_2O_3)$ – концентрации оксидов в шихте; δt – диапазон температур, в котором находится температура насыщения (t_s); Δt – переохлаждение, $\Delta t = t_s - t_g$, где t_g – температура роста пленок; h_{max} – максимальная толщина пленки в данном растворе-расплаве; f_g^{max} – максимальная скорость роста пленки наблюдаемая в данном растворе-расплаве.

Таблица 4. Параметры роста эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ и их катодоллюминесценции.

Номер образца	Состав пленки	h (мкм)	Δt (°C)	λ_{Ce} ($5d_1$) (нм)	τ_1/η (нс/%)	τ_2/η (нс/%)	τ_3/η (нс/%)	Световыход относительно 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

Примечание. h – толщина пленки; Δt – переохлаждение; λ_{Ce} – максимум полосы поглощения уровня $5d_1$ ионов Ce^{3+} ; τ_i/η – компоненты времени затухания/доля каждой компоненты в общем выходе излучения.

Кроме того, в этих пленках наблюдалось увеличение поглощения в области до 360 нм (рисунок 6, таблица 4). Спектры поглощения пленок, приведенные на рисунке 6, рассчитаны из спектров нормализованной оптической плотности после вычитания постоянной составляющей.

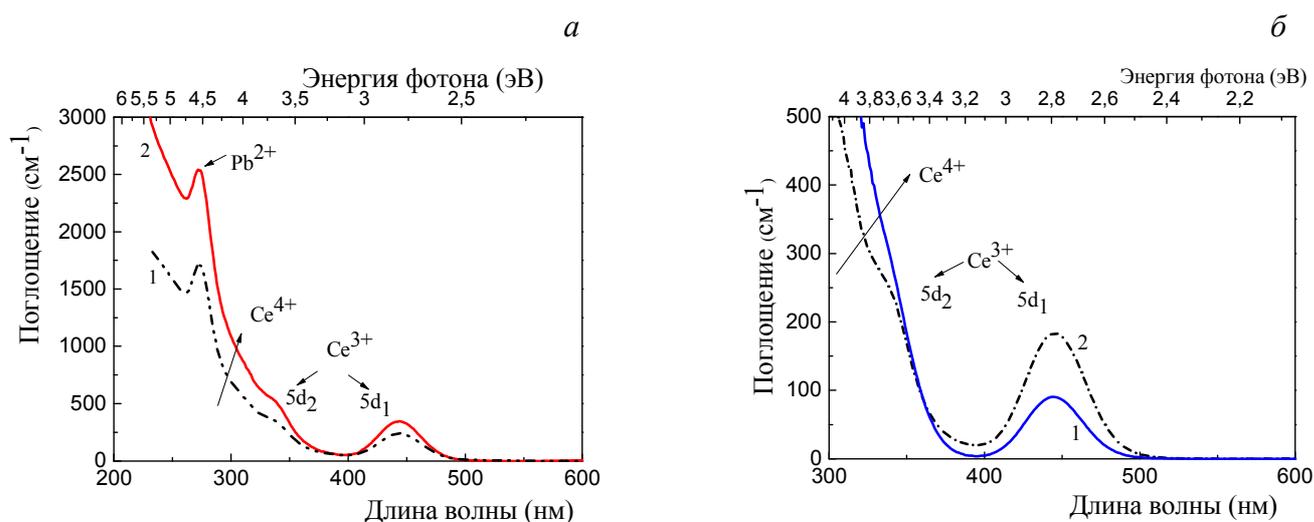


Рисунок 6. Спектры поглощения эпитаксиальных пленок:
 а) IV-4 (1), V-2 (2) б) VI-2 (1), IV-2 (2) [A4] (нумерация пленок соответствует таблицам 3, 4).

Исходя из уменьшения интенсивности полосы поглощения уровня $5d_2$ (рисунок 5) и увеличения поглощения в области до 360 нм (рисунок 6), следует образование центров Ce^{4+} в структуре $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ при выращивании пленок из растворов-расплавов V и VI с $C(CeO_2) = 0.2$ и 0.3 мол. %, $C(Gd_2O_3) = 0.4$ и 0.5 мол. % и $C(Al_2O_3) = 4.5$ мол. % [A4-A10]. Увеличение поглощения в этой области с ростом концентрации легирующих двухвалентных ионов наблюдалось в различных матрицах, например в монокристаллах $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (1 ат. %) при легировании Mg^{2+} [15], в оптической керамике $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ при легировании Mg^{2+} [16] и в поликристаллических порошках $Lu_{0.8}Sc_{0.2}BO_3:Ce$ (1 ат. %) при легировании ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} [17]. Это явление объясняется возникновением центров Ce^{4+} , которые компенсируют двухвалентные ионы в этих матрицах для выполнения зарядовой компенсации, поэтому возникает электронный переход с переносом заряда с уровней O^{2-} , расположенных у потолка валентной зоны, на уровни основного состояния Ce^{4+} [16].

В четвертой главе представлены результаты люминесцентных исследований эпитаксиальных плёнок $(Pb,Gd)_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$ при $2 < x < 5$, анализ которых позволил выявить состав раствора-расплава, из которого выращенные пленки имели максимальную интенсивность фотолюминесценции ионов Ce^{3+} и максимальное значение световыхода катодолюминесценции.

Фотолюминесценция ионов Ce^{3+} наблюдалась во всех пленках $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ кроме пленки I-1 $Pb_{0.02}Ce_{0.03}Gd_{2.95}Ga_5O_{12}$ не содержащей ионы Al (таблица 1). Для сравнения спектров фотолюминесценции из каждой серии растворов-расплавов была выбрана пленка, которая имела максимальную интенсивность на длине волны в диапазоне от 555 до 550 нм. Из диаграммы сравнения интенсивностей фотолюминесценции пленок $(Pb,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$, выращенных из II, XVI, XVII, XVIII и XIX растворов-расплавов (рисунок 7а, таблица 5), видно, что максимальной интенсивностью фотолюминесценции обладали пленки, синтезированные из XVII раствора-расплава с $C(CeO_2) = 0.2$ мол. %, $C(Gd_2O_3) = 0.4$ мол. %, $C(Al_2O_3) = 4.5$ мол. % в шихте. На рисунке 7б показано, что пленка XVII-1 обладает максимальной интенсивностью фотолюминесценции с максимумом на 555 нм, которая соответствует излучательному $5d-4f$ -переходу ионов Ce^{3+} . При уменьшении отношения концентраций Al/Ga в пленке от 1.69 до 0.74 (уменьшение x от 3.14 до 2.13) наблюдается сдвиг в коротковолновую часть спектра максимума полосы излучения с 555 до 550 нм (таблица 5), что согласуется с результатами, полученными на монокристаллах $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ (1 ат. %) [18]. На рисунке 7с показана фотография фотолюминесцирующей эпитаксиальной пленки XVII - 1 $Pb_{0.01}Ce_{0.03}Gd_{2.96}Al_{3.14}Ga_{1.86}O_{12}$ при возбуждении на 405 нм (3.1 эВ) при комнатной температуре.

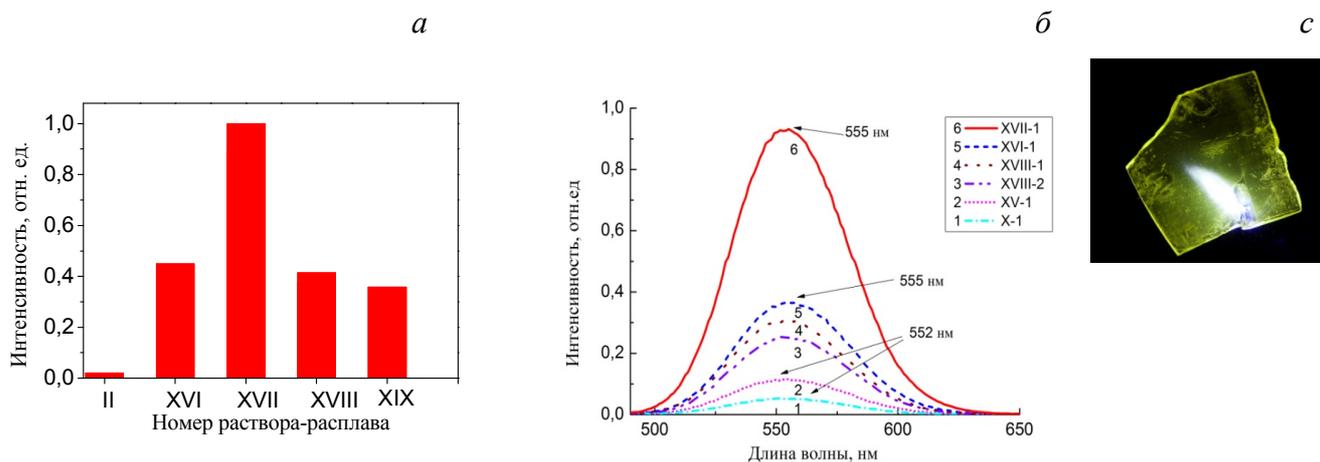


Рисунок 7. *a*) - диаграмма максимальной интенсивности фотолюминесценции пленок $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, выращенных из II, XVI, XVII, XVIII, XIX растворов-расплавов при возбуждении на 344 нм (3.6 эВ) при $T = 300$ К [A4]; *б*) - спектры фотолюминесценции эпитаксиальных пленок X-1 (1), XV-1 (2), XVIII-2 (3), XVIII-1 (4), XVI-1 (5), XVII-1 (6) при возбуждении на 440 нм (2.8 эВ) при $T = 300$ К. (Нумерация пленок соответствует таблице 5). *в*) - фотография фотолюминесцирующей эпитаксиальной пленки XVII - 1 при возбуждении на 405 нм (3.1 эВ) при $T = 300$ К.

Анализ спектров поглощения (рисунок 6) и фотолюминесценции пленок (рисунок 7*a*), синтезированных из растворов-расплавов V и VI (таблицы 3, 4) показал, что образуемые в пленках центры Ce^{4+} приводят к уменьшению интенсивности фотолюминесценции ионов Ce^{3+} .

Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции для выращенных пленок из IV- VI серий (таблица 4) представлены на рисунке 8 [A4]. При возбуждении 165 нм (7.5 эВ) наблюдалась широкая полоса фотолюминесценции с максимумом вблизи 532 нм (2.33 эВ), которая соответствует $5d-4f$ переходу ионов Ce^{3+} . В пленках, выращенных из составов XVIII и XIX, наблюдается уменьшение интенсивности фотолюминесценции, которая связана с образованием центров Ce^{4+} в пленках. В спектре возбуждения фотолюминесценции пленки XVII-1 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 ионов Pb^{2+} и Gd^{3+} (электронные переходы $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в ионах Pb^{2+} и $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{15/2-7/2}$ - переходы в ионах Gd^{3+}) (рисунок 8, кривая 3). Наличие последней полосы на 278 нм показывает перенос энергии от ионов Gd^{3+} и/или Pb^{2+} к иону Ce^{3+} .

Таблица 5. 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. $C(\text{Gd}_2\text{O}_3)$, $C(\text{CeO}_2)$, $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – концентрации оксидов в шихте; t_g – температура роста пленок; Δt – переохлаждение; h – толщина пленки; $\lambda_{\text{излуч. макс.}}$ – максимум длины волны излучения; Al/Ga – отношения концентраций алюминия и галлия в составе пленки. Номера составов I, II, III, IV, V и VI в таблице 3 соответствуют номерам составов II, XIV, XVI, XVII, XVIII и XIX в таблице 5 соответственно.

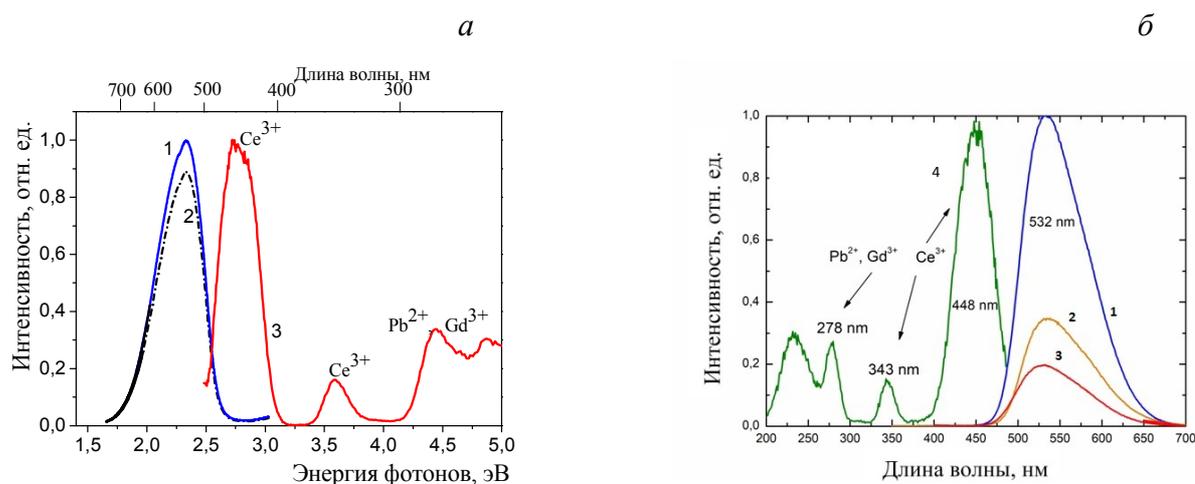


Рисунок 8. Спектры фотолуминесценции пленок: *а*) - IV-1 (1) и IV-2 (2) *б*) IV -1(1) и V-1 (2) и VI-2 (3) (см таблицу 4) при возбуждении на 165 нм (7.5 эВ) при $T = 300$ К, а также спектр возбуждения фотолуминесценции на $\lambda = 540$ нм (2.29 эВ) эпитаксиальной пленки *а*) - IV-2 (3) и *б*) IV -2 (4) при $T = 80$ К [A4].

В связи с разработкой диссектора следующего поколения, способного контролировать продольные параметры электронного банча в источниках синхротронного излучения с временным разрешением порядка единиц пикосекунд, встал вопрос об использовании в конструкции электронно-оптического преобразователя (ЭОП) типа ПИФ-01 нового люминофора с быстрым временем затухания. В ЭОП применяют люминофоры толщиной до 100 мкм, поэтому из объемных монокристаллов необходимо различными технологическими процессами (распиловкой, шлифовкой, полировкой, травлением) приготовить пластины требуемой толщины, что гораздо сложнее, чем вырастить эпитаксиальную пленку с заданными параметрами на недорогой подложке методом ЖФЭ. Пленки гранатов, выращенные методом ЖФЭ, обладают рядом уникальных преимуществ перед монокристаллами, выращенными методом Чохральского, с точки зрения люминесцентных свойств. Преимущества связаны с отсутствием ряда дефектов кристаллической структуры, например таких как: вакансии и антиузельные дефекты, которые негативно влияют на кинетику затухания люминесценции легирующих ионов. Для исследования возможности использования в качестве нового люминофора с быстрым временем затухания были выращены пленки, ростовые характеристики которых приведены в таблице 1. На рисунке 9а приведена кинетика затухания катодолюминесценции пленки № II-2 $Pb_{0,02}Ce_{0,05}Gd_{2,93}Al_{4,29}Ga_{0,71}O_{12}$ (таблица 1), возбуждённой пикосекундным электронным пучком в трубке ПИФ-01, описываемая суммой двух экспонент:

$$I(t) = A \cdot \exp(t/\tau_1) + B \cdot \exp(t/\tau_2), \quad (2)$$

где τ_1 - постоянная времени быстрой компоненты, τ_2 - постоянная времени медленной компоненты.

Разложение кривой кинетики затухания катодолюминесценции пленки № II-2 на две компоненты показало, что время затухания катодолюминесценции составляет для быстрой компоненты 22 нс (доля выхода излучения 20 %) и для медленной компоненты 67 нс (80 %). Пленка с такими параметрами может использоваться в качестве быстрого люминофора в конструкции электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01 (рисунок 9б). На рисунке 9б приведены кинетики затухания катодолюминесценции пленок IV-2 и VI-2 (таблица 4). Уменьшение времени затухания катодолюминесценции с 61 нс до 39 нс объясняется присутствием центров Ce^{4+} .

Значения относительного световыхода для выращенных пленок (таблица 4) при электронном возбуждении сравнивались со световыходом монокристаллических образцов $Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO_5 : Ce$ (LYSO:Ce) и CeF_3 , обладающих световыходом ~ 27000 фотон./МэВ и 4500 фотон./МэВ соответственно, при возбуждении гамма-квантами с энергией 662 кэВ [A4].

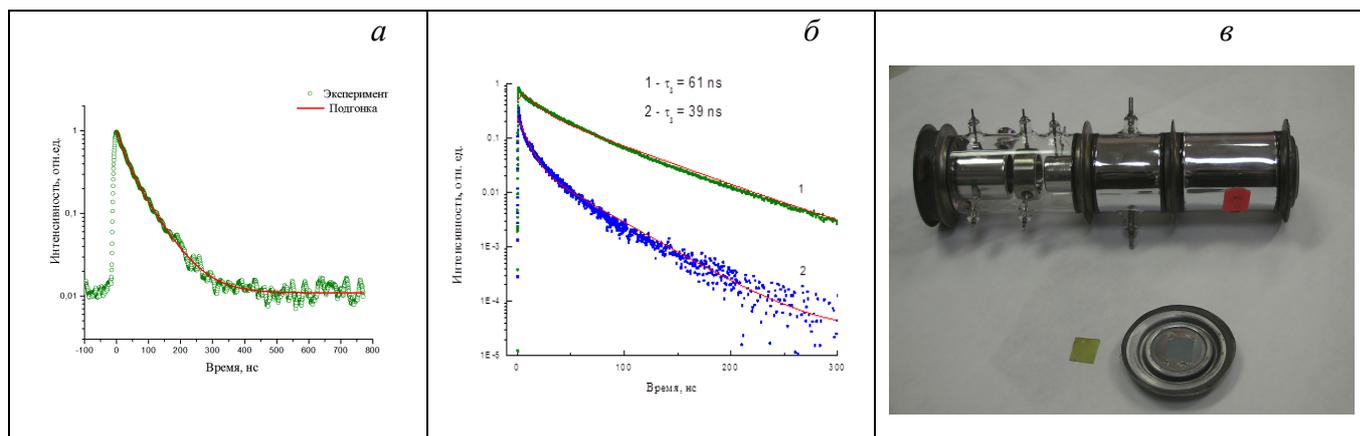


Рисунок 9. а) кинетика катодолуминесценции пленки $\text{Pb}_{0,02}\text{Ce}_{0,05}\text{Gd}_{2,93}\text{Al}_{4,29}\text{Ga}_{0,71}\text{O}_{12}$ при возбуждении пикосекундным электронным пучком в трубке ПИФ-01. Кружки — эксперимент, сплошная линия — подгонка двухэкспоненциальной кривой. [А6]; б) кинетики катодолуминесценции пленок IV-2 и VI-2 (таблица 4); в) фотография электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01 с люминофором в виде эпитаксиальной пленки $\text{Pb}_{0,02}\text{Ce}_{0,05}\text{Gd}_{2,93}\text{Al}_{4,29}\text{Ga}_{0,71}\text{O}_{12}$.

Такой метод, скорее всего, дает несколько завышенные значения световыхода, т. к. не учитывает его непропорциональность энергии поглощенного кванта при изменении энергии и типа излучения, однако позволяет достоверно сравнить пленки друг с другом. Для оценки световыхода выбраны пленки толщиной более 40 мкм, превышающей глубину проникновения электронного пучка, что обеспечивает полное поглощение энергии электронов в пленке, как и в монокристалле. В то же время световыход пленок при рентгеновском возбуждении может быть меньше из-за большей глубины проникновения рентгеновского излучения. Из таблицы 4 следует, что максимальное значение световыхода катодолуминесценции ~ 51500 фотонов/МэВ наблюдалось в плёнке IV-2. Присутствие центров Ce^{4+} в пленках, выращенных из серий V и VI, приводит к уменьшению световыхода катодолуминесценции: значение световыхода для плёнки V-1 составило ~ 27000 фотонов/МэВ, а для плёнки VI-2 - ~ 5700 фотонов/МэВ. Следовательно центры Ce^{4+} приводят к уменьшению времени затухания и световыхода катодолуминесценции.

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), выращенная методом ЖФЭ из IV серии (таблица 3), толщиной 9 мкм 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) [A11]. Возбуждение GGAG:Ce подавлялось с помощью линии 628 нм непрерывного волоконного лазера. Исследуемая эпитаксиальная пленка $\text{Gd}_{2,96}\text{Ce}_{0,03}\text{Al}_{3,14}\text{Ga}_{1,86}\text{O}_{12}$ 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. Подавление люминесценции происходило при мощности STED–лазера $P_s \approx 45$ мВт.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

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 Ce^{3+} и Pb^{2+} , возникновению фотолюминесценции ионов Ce^{3+} . Образующиеся центры 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 Ce^{3+} и увеличению поглощения в области до 360 нм, а также к уменьшению интенсивности фотолюминесценции ионов Ce^{3+} , времени затухания и световыхода катодолуминесценции.
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 Ce^{3+} на длине волны излучения 532 нм при возбуждении на 165 нм и максимальное значение световыхода катодолуминесценции 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. **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 $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. – Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 10. – С. 1090-1097.
- A2. **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.
- A3. **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. 4th International Conference “Engineering of

Scintillation Materials and Radiation Technologies” (ISMART 2014). – 12 -16 Октября 2014 (Минск, Беларусь). – С. 38-39.

A4. **Васильев Д. А.**, Спасский Д. А., Омельков С. И., Васильева Н. В., Хахалин А. В., Плотниченко В. Г. Исследование оптического поглощения и фотолуминесценции 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.

A5. **Васильев Д. А.** Исследование влияния концентрации оксидов Al_2O_3 и Gd_2O_3 на люминесценцию 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.

A6. **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.

A7. **Vasilev D. A.**, Spassky D. A., Omelkov S. I., Vasileva N. V., Plotnichenko V. G. Influence of the concentration of Gd_2O_3 , CeO_2 and Al_2O_3 on the absorption and luminescence of $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ epitaxial films. - 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015).- 20 - 25 September (Tartu, Estonia). -Tu-O-6.

A8. **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. 13th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT2015). 7-12 June 2015 (Berkeley, California, USA). - P1B.

A9. **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.

A10. **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). – P. 125-126.

A11. 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, № 2. - P. 1251-1261.

A12. **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 $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$. Films and Their Optical, Photoluminescence and Scintillation Properties. 14th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT2017). 18 – 22 September 2017 (Chamonix, France). - 08:45.

A13. **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 Absorption, Photoluminescence and Scintillation Properties of Ce-doped $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ Epitaxial Films Grown From Pb- or Bi-Containing Melt Solutions. - 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2018). 9 - 14 September 2018 (Prague, Czech Republic) - P-40-Mon.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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.В., Щербаков И.А. 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. 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.
9. Kamada K., Kurosawa Sh., Prusa P., Nikl M., Kochurikhin V. V., Endo T., Tsutsumi 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.
10. Kucera M., Prusa P. Chapter 5 LPE-Grown Thin-Film. – *Nanocomposite, Ceramic and Thin Film Scintillators*. Pan Stanford. – 2017. – P. 155-226.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutsumi 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.
15. 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 Mg^{2+} Co-doped Ce: $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$. – *IEEE Transactions on nuclear science*. – 2016. – V. 63. – 2. – P. 443 - 447.

16. Liu Sh., Feng X., Zhou Zh., Nikl M., Shi Yu., Pan Yu. Effect of Mg^{2+} co-doping on the scintillation performance of LuAG:Ce ceramics. – J. Phys. Status Solidi RRL. – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 105-109.
17. Wu Yu., Ren G., Ding D., Zhang G., Shang Sh., Sun D., Pan Sh. – Can divalent ions co-doping strategy make $Lu_{0.8}Sc_{0.2}BO_3:Ce$ scintillation materials perform better? J. Opt. Mater. – 2013. – V. 35. – P. 520-525.
18. 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. A – 2013. – V. 117. – № 12. – P. 2479-2484.