

07:09

## Электронные ловушки в $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ -гранатах, активированных редкоземельными ионами

© В.М. Ханин<sup>1,2</sup>, П.А. Родный<sup>1</sup>, Н. Wieczorek<sup>2</sup>, С.Р. Ronda<sup>2</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Россия<sup>2</sup> Philips Research Eindhoven, High Tech Campus 34, 5656 AE, Eindhoven,  
the Netherlands

E-mail: khanin.vasilii@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 декабря 2016 г.

В диапазоне температур от 80 до 550 К измерены кривые термостимулированной люминесценции керамик  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce^{3+}$ : номинально чистого образца и образцов, активированных рядом редкоземельных ионов. Определены глубина залегания и частотный фактор электронных ловушек, обусловленных примесями Eu и Yb. Представлена энергетическая диаграмма уровней редкоземельных ионов в запрещенной зоне  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ .

DOI: 10.21883/PJTF.2017.09.44577.16604

Активированный церием иттрий-алюминиевый гранат (YAG:Ce) широко используется в качестве сцинтилляторов [1] и люминофоров [2]. В последнее время для улучшения характеристик сцинтилляторов и люминофоров используют комплексные гранаты, в которых иттрий частично или полностью заменяется гадолинием и/или лютецием, а алюминий — галлием [3,4]. В частности, керамика  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce^{3+}$  (GGAG:Ce) обладает хорошей сцинтилляционной эффективностью 70000 photons/MeV и высокой плотностью 6.63 g/cm<sup>3</sup> [5]. Однако время спада сцинтилляций ( $\tau = 143$  ns) керамики GGAG:Ce значительно больше, чем соответствующее время ( $\sim 50$  ns) при непосредственном возбуждении иона  $Ce^{3+}$  (фотолюминесценция) [6]. Причиной увеличения времени спада является наличие дефектов, которые могут создавать дополнительные энергетические

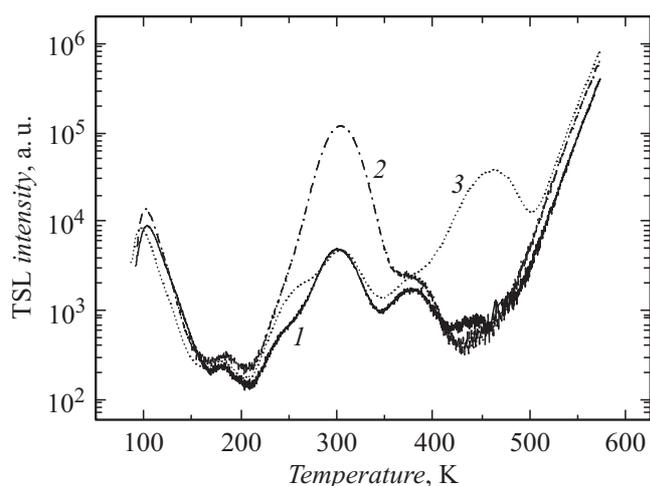
уровни (центры захвата или ловушки носителей заряда) в запрещенной зоне материала сцинтиллятора. При облучении сцинтиллятора ловушки захватывают носители заряда (электроны или дырки). В большинстве случаев сцинтилляционный детектор работает при комнатной температуре, и носители могут быть термически освобождены из ловушек с некоторой задержкой по времени.

В материалах с большой шириной запрещенной зоны ловушки можно условно разделить на мелкие с глубиной залегания относительно дна зоны проводимости для электронов и потолка валентной зоны для дырок  $E < 0.5 \text{ eV}$  и глубокие с  $E = 0.5 - 1.0 \text{ eV}$  [7]. Мелкие ловушки освобождаются в процессе сцинтилляции, что приводит к увеличению времени спада  $\tau$ . Освобождение носителей из глубоких ловушек вызывает послесвечение, которое особенно нежелательно для рентгеновских томографов [8]. Носители также могут оставаться захваченными на глубоких ловушках, что приводит к уменьшению сцинтилляционного выхода.

Было показано, что в YAG, GGAG и других гранатах присутствуют два основных вида точечных дефектов (центров захвата): собственные и примесные [6]. К часто встречающимся собственным центрам захвата относятся катионные дефекты перестановки (например,  $\text{Gd}^3$  в узле  $\text{Al}^{3+}$ ). Среди примесных центров захвата наиболее распространены остаточные примеси хрома и железа, а также редкоземельные ионы, сопровождающие ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  [9].

Одним из наиболее информативных методов исследования центров захвата в сцинтилляторах и люминофорах служит метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [10]. Этот метод позволяет определить основные параметры ловушек: глубину залегания, частотный фактор и сечение захвата. Для того чтобы идентифицировать регистрируемые пики ТСЛ, исследователи вводят в объект различные примеси с известными характеристиками [11,12]. В данной работе методом ТСЛ исследованы GGAG:Ce-гранаты с различными редкоземельными примесями. Особое внимание уделено примесям европия и иттербия, которые оказывают наибольшее влияние на характеристики ТСЛ.

Исследовались образцы керамик  $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12} : \text{Ce}$  (0.2 mol.%), легированные трехвалентными редкоземельными ( $\text{RE}^{3+}$ ) примесями 0.002 mol.%: Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm и Yb. Керамики были синтезированы на оборудовании компании „Филипс Эйндховен“ из смеси исходных оксидов чистоты 4N в воздушной атмосфере при температуре

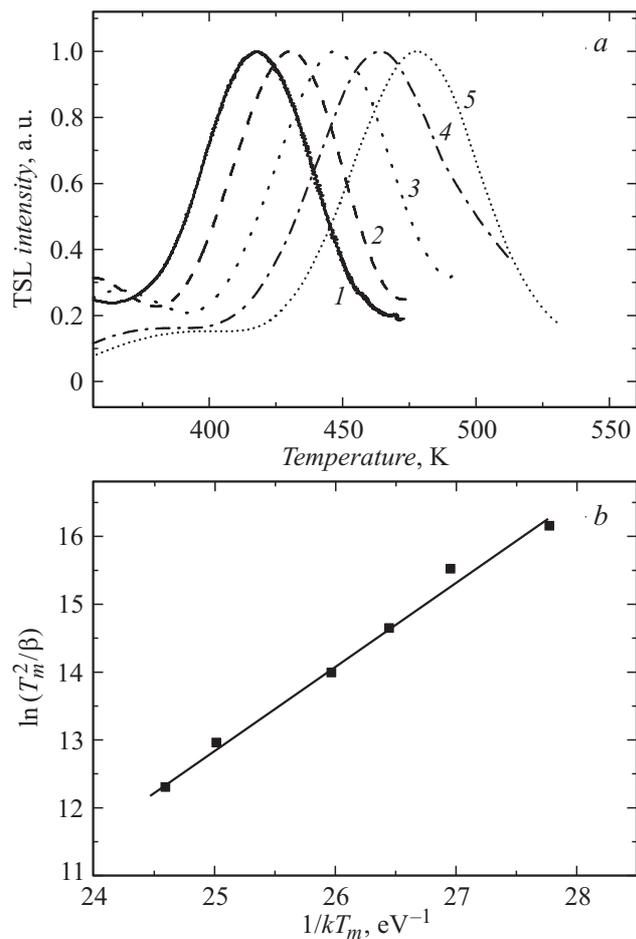


**Рис. 1.** Термостимулированная люминесценция GGAG:Ce<sup>3+</sup> (0.2 mol.%) керамик: 1 — номинально чистого образца (без дополнительного активатора), 2 — активирован 0.002 mol.% Yb<sup>3+</sup>, 3 — активирован 0.002 mol.% Eu<sup>3+</sup>. Скорость нагрева образцов 15 K/min.

1700°C в форме дисков диаметром 14 mm и толщиной 1 mm. Методами рентгеновской дифракции было определено, что все синтезированные образцы однофазные и имеют структуру граната.

Кривые ТСЛ измерялись в диапазоне температур от 80 до 550 K после рентгеновского (55 kV, 10 mA) облучения в течение 5–10 min. Люминесценция регистрировалась с помощью ФЭУ Hamamatsu R6357, чувствительного в области 200–900 nm. Скорость нагрева образцов изменялась в диапазоне 1–120 K/min, термический контакт с нагревательным элементом обеспечивался серебряной краской Leitsilber 200. Термопара приклеивалась к поверхности образца для уменьшения искажения измеряемой температуры. Все кривые ТСЛ корректировались с учетом температурного тушения рентгенолюминесценции, которое контролировалось в эксперименте.

На рис. 1 приведены ТСЛ-кривые образцов керамик GGAG:Ce (0.2 mol.%) без дополнительного активатора и активированных европием и иттербием (0.002 mol.%). Для всех образцов характерны



**Рис. 2.** *a* — нормированные кривые ТСЛ керамики GGAG:Ce, Eu, измеренные при разных скоростях нагрева  $\beta$ , K/min: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 10, 4 — 30, 5 — 120; *b* — зависимость  $\ln(T_m^2/\beta)$  от  $1/kT_m$  (см. текст).

интенсивный пик ТСЛ вблизи 100 К, который относят к дефектам перестановки [1], и небольшие термопики при 185, 255, 302 и 380 К. Введение Yb усиливает термопик 302 К (кривая 2, рис. 1), а европий

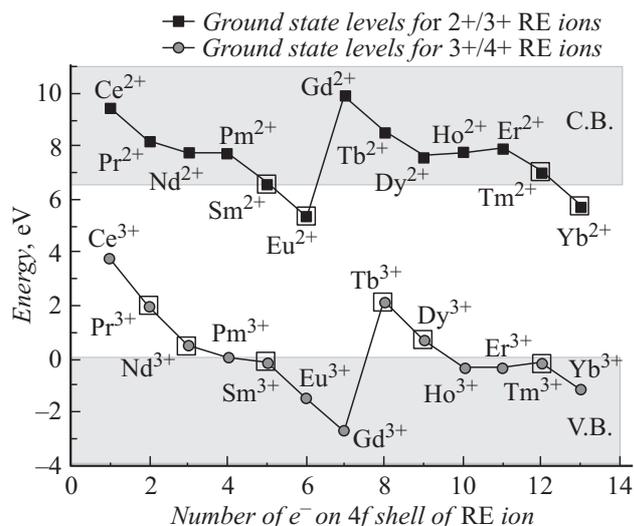
Параметры ловушек в керамиках GGAG:Ce, Eu и GGAG:Ce, Yb: термическая глубина залегания  $E_T$  и частотный фактор  $s$ . Для сравнения приведена оптическая глубина залегания основных уровней ионов  $\text{Eu}^{3+/2+}$  и  $\text{Yb}^{3+/2+}$

| GGAG:Ce | $E_T$ , eV      | $E_{opt}$ , eV | $s$ , $\text{s}^{-1}$ |
|---------|-----------------|----------------|-----------------------|
| +Eu     | $1.20 \pm 0.05$ | $1.7 \pm 0.2$  | $10^{11}$             |
| +Yb     | $0.76 \pm 0.04$ | $1.1 \pm 0.2$  | $10^{11}$             |

производит новый пик при 460 К (кривая 3, рис. 1). Увеличение интенсивности ТСЛ при  $T > 500$  К обусловлено тепловым излучением образцов. Было установлено, что пик при 255 К связан с остаточной примесью хрома [9]. Отметим, что схожие результаты по ТСЛ были получены для YAG:Ce, Eu, Yb [11] и YAGG:Ce, Yb [12]; в этих работах было также показано, что в исследуемых гранатах преобладают электронные ловушки.

Введение в GGAG:Ce дополнительных ионов Pr, Nd, Sm, Tb, Dy и Tm практически не изменяло форму кривых ТСЛ в диапазоне температур 80–550 К. Таким образом, существенное влияние на создание электронных ловушек в GGAG оказывают ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , которые под действием рентгеновского облучения легко переходят в двухвалентное состояние, захватывая электроны из зоны проводимости.

Для того чтобы определить глубину залегания ловушек, связанных с примесями  $\text{Eu}^{3+/2+}$  и  $\text{Yb}^{3+/2+}$ , была проведена серия измерений ТСЛ с разными скоростями нагрева [13]. Результаты этого эксперимента для образца GGAG:Ce, Eu представлены на рис. 2, а. При увеличении скорости нагрева максимум пика ТСЛ ( $T_m$ ) смещается в сторону более высоких температур. Следует отметить, что форма кривых ТСЛ GGAG:Ce, Eu и GGAG:Ce, Yb вблизи наиболее интенсивных максимумов указывает на то, что мы имеем дело с кинетикой первого порядка, т.е. с отсутствием захвата электронов на ловушки [10]. Косвенным подтверждением малой вероятности перезахвата электронов является также отсутствие смещения максимумов ТСЛ при изменении дозы облучения гадолиний-галлиевых гранатов [6]. В предположении, что динамика захвата и высвобождения электронов с ловушек следует



**Рис. 3.** Диаграмма энергетических уровней редкоземельных ионов в запрещенной зоне  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ .

первому порядку кинетики, воспользуемся формулой, полученной в [14]:

$$\frac{\beta E_T}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E_T}{kT_m}\right), \quad (1)$$

где  $\beta$  — скорость нагрева образца,  $E_T$  — термическая глубина залегания ловушки (в eV),  $k$  — постоянная Больцмана,  $T_m$  — температура максимума ТСЛ,  $s$  — частотный фактор (в  $s^{-1}$ ). Для удобства обработки данных формулу (1) преобразуем к виду

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E_T}{kT_m} + \ln\left(\frac{E_T}{sk}\right). \quad (1a)$$

Выражение (1a) позволяет определить термическую глубину залегания ловушки ( $E_T$ ) по наклону зависимости  $\ln(T_m^2/\beta)$  от  $1/kT_m$ , а точка пересечения прямой с осью ординат дает значение  $\ln(E_T/sk)$ . Пример такой зависимости для GGAG:Ce, Eu приведен на рис. 2, b; получены следующие параметры: глубина залегания ловушки  $E_T = 1.2$  eV, частотный фактор  $s = 10^{11} s^{-1}$ . Подобные эксперименты и расчеты были

проведены для образца GGAG:Ce, Yb. В таблице приведены параметры ловушек в керамиках, содержащих Eu и Yb, для сравнения указана оптическая глубина залегания основных уровней этих ионов.

Для определения величины  $E_{opt}$  использовался разработанный Доренбосом метод построения диаграмм уровней  $3+/4+$  и  $2+/3+$  редкоземельных ионов в запрещенной зоне различных кристаллов [15]. Такая диаграмма была построена нами для GGAG:RE-гранатов (рис. 3) на основе ранее полученных [9,16] и известных данных [17,18]. Из диаграммы видно, что ионами, создающими электронные ловушки в запрещенной зоне GGAG, могут быть только  $Eu^{3+/2+}$  и  $Yb^{3+/2+}$ , а позиции основных уровней  $Sm^{3+/2+}$  и  $Tm^{3+/2+}$  находятся в зоне проводимости. Именно Eu и Yb вызывают существенные изменения в кривых ТСЛ GGAG:RE-гранатов (рис. 1). Европий и иттербий в GGAG являются глубокими электронными ловушками (см. таблицу), и их неконтролируемые примеси могут создавать послесвечение в керамике GGAG:Ce. Отсутствие искажений в ТСЛ кривых при легировании Pr, Nd, Tb и Dy обусловлено тем, что эти ионы являются дырочными ловушками, и они наряду с церием могут участвовать в процессе излучательной рекомбинации [11].

Отношение оптической и термической глубин залегания ловушек практически одинаково для Eu и Yb в GGAG:  $E_{opt}/E_T \approx 1.4$ , отсюда следует, что процессы захвата-высвобождения электронов из ловушек для данных ионов идентичны. Данное отношение варьирует в различных матрицах: для ионных соединений  $E_{opt}/E_T \geq 3$  [10]; для такого ковалентного кристалла, как алмаз, показано, что величина  $E_{opt}/E_T$  у различных типов ловушек может изменяться в пределах 1.5–2.5 [19].

Таким образом, среди трехвалентных редкоземельных ионов, введенных в  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ , только ионы  $Eu^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  играют роль глубоких электронных ловушек; ионы  $Sm^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  не участвуют в процессе захвата носителей, а остальные ионы являются дырочными ловушками.

## Список литературы

- [1] Nikl M., Laguta V.V., Vedda A. // Phys. Stat. Sol. (b). 2008. V. 245. N 9. P. 1701–722.
- [2] Швалева М.А., Тузова Ю.В., Романов А.Е и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 2. С. 38–44.

- [3] Yanagida T, Fujimoto Y, Koshimizu M. et al. // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 2016–2019.
- [4] Chewpraditkul W., Brůža P., Pánek D. et al. // J. Lumin. 2016. V. 169. P. 43–50.
- [5] Yanagida T, Kamada K., Fujimoto Y. et al. // Opt. Mater. 2013. V. 35. P. 2480–2485.
- [6] Nikl M. // Phys. Stat. Sol. (a). 2005. V. 202. P. 201–206.
- [7] Родный П.А., Ходюк И.В., Стрыганюк Г.Б. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1578–1581.
- [8] Wang W., Kou H., Liu Sh. et al. // Opt. Mater. 2015. V. 42. P. 199–203.
- [9] Khanin V., Venevtsev I., Rodnyi P., Ronda C. // Radiat. Measur. 2016. V. 90. P. 104–108.
- [10] McKeever S.W.S. Thermoluminescence of Solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 376 p.
- [11] Milliken E.D., Oliveira L.C., Denis G., Yukihiro E.G. // J. Lumin. 2012. V. 132. P. 2495–2504.
- [12] You F., Bos A.J.J., Shi Q. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 115101.
- [13] Bohm A. // Czech. J. Phys. 1954. V. 4. P. 91–96.
- [14] Randall J.T., Wilkins M.H.F. // Proc. Roy. Soc. A. 1945. V. 184. P. 366–433.
- [15] Dorenbos P. // J. Phys. Condens Matter. 2003. V. 15. P. 8417–8434.
- [16] Sidorenko A.V., Dorenbos P., Bos A.J.J. et al. // J. Phys.: Condens Matter. 2006. V. 18. P. 4503–4514.
- [17] Mihóková E., Vávru K., Kamada K. et al. // Radiat. Measur. 2013. V. 56. P. 98–101.
- [18] Słbczynski P., Iwanowska-Hanke J., Moszyński M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2015. V. 772. P. 112–117.
- [19] Nahum J., Halperin A. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. P. 823–834.