

08,09

## Люминесценция и сцинтилляционные свойства монокристаллов и монокристаллических пленок $Y_3Al_5O_{12}:Ce$

© Ю.В. Зоренко<sup>1,2</sup>, В.П. Савчин<sup>1</sup>, В.И. Горбенко<sup>1</sup>, Т.И. Возняк<sup>1</sup>, Т.Е. Зоренко<sup>1</sup>,  
В.М. Пузиков<sup>3</sup>, А.Я. Данько<sup>3</sup>, С.В. Нижанковский<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
Львов, Украина

<sup>2</sup> Institute of Physics, Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz,  
Bydgoszcz, Poland

<sup>3</sup> Институт монокристаллов НАН Украины,  
Харьков, Украина

E-mail: zorenko@electronics.wups.lviv.ua

(Поступила в Редакцию 12 октября 2010 г.)

В окончательной редакции 10 февраля 2011 г.)

Проведен сравнительный анализ люминесцентных и сцинтилляционных свойств монокристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ , выращенных из расплава методами Чохральского и горизонтальной направленной кристаллизации в различных газовых средах, а также монокристаллических пленок  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ , полученных методом жидкофазной эпитаксии из раствора–расплава на основе флюса  $PbO-B_2O_3$ . Установлена существенная зависимость сцинтилляционных свойств монокристаллов  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  от условий их вращения и концентраций антиузельных дефектов  $Y_{Al}$  и вакансионных дефектов, которые в этих кристаллах участвуют в процессах возбуждения излучения ионов  $Ce^{3+}$  как центры собственной УФ-люминесценции и центры захвата. Показано, что монокристаллические пленки  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  обладают более быстрой, чем монокристаллы, кинетикой затухания сцинтилляций и меньшим содержанием медленных компонентов в затухании люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  при высокоэнергетическом возбуждении вследствие отсутствия в них антиузельных дефектов  $Y_{Al}$  и низкой концентрации вакансионных дефектов. Вместе с тем световыход монокристаллических пленок  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  из-за тушащего действия примеси ионов  $Pb^{2+}$  как компонентов флюса сравним со световыходом монокристаллов, полученных методом направленной кристаллизации, и несколько меньше ( $\sim$  на 25%), чем световыход монокристаллов, полученных методом Чохральского.

Измерения спектров возбуждения люминесценции и кинетики ее затухания кристаллов и пленок  $YAG:Ce$  при возбуждении синхротронным излучением выполнены в рамках проекта II-20090087 „Luminescence of UV-emitting single crystalline film phosphors“ в HASYLAB, DESY (Гамбург, ФРГ).

### 1. Введение

Монокристаллы и монокристаллические пленки со структурой граната  $A_3B_5O_{12}$ , легированные редкоземельными (РЗ) ионами, помимо широкого использования в качестве лазерных сред применяются также в качестве сцинтилляторов  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучения, катодолуминесцентных экранов и экранов для визуализации рентгеновских изображений [1]. Вместе с тем люминесцентные и сцинтилляционные свойства кристаллов и пленок гранатов, полученных различными методами, являются далеко не тождественными [1,2]. Наблюдаемые различия оптических свойств кристаллов и пленок гранатов прежде всего связаны с различиями в концентрациях основных типов дефектов структуры гранатов, которыми для монокристаллов гранатов являются дефекты замещения типа антиузельных дефектов (АД)  $A_B$  (катионы  $A$  в октаэдрических позициях катионов  $B$ ) [3]. Образование АД является неизбежным следствием высокой ( $\sim 2000^\circ C$ ) температуры роста объемных кристаллов гранатов из расплава [3]. В частности, в кристаллах иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) концен-

трация АД  $Y_{Al}$  может достигать значений 0.05 формульной единицы (0.25 at.%) [3]. Таким образом, концентрация АД в легированных РЗ-ионами кристаллах гранатов является сравнимой или даже большей, чем концентрация ионов-активаторов (обычно 0.05–0.2 at.%). Поэтому в легированных кристаллах гранатов, выращенных из расплава, кроме единичных АД возможно также формирование парных центров типа АД-примесь. В частности, такие парные центры были обнаружены методом ЭПР в кристаллах  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$  граната ( $LuAG:Ce$ ) [4].

При использовании газовых сред с разным парциальным давлением кислорода для роста кристаллов ( $Ar+O_2$ ,  $Ar$ ,  $CO+H_2$ , вакуум) и пленок (воздух) в них также наблюдаются существенные различия в концентрациях вакансионных дефектов (ВД), прежде всего вакансий кислорода [5]. Вследствие большой концентрации АД в кристаллах гранатов, полученных из расплава, вполне возможна также агрегатизация ВД и АД. В частности, в работе [6] предполагалось, что формирование  $F^+$ -центров (кислородная вакансия, захватывающая один электрон) преимущественно происходит в окрестности АД  $Y_{Al}$ . Позже такие центры были обнаружены методом

ЭПР в кристаллах иттрий-алюминиевого перовскита  $YAlO_3$  (YAP) [7].

В отличие от монокристаллов монокристаллические пленки гранатов, обычно получаемые методом жидкофазной эпитаксии (LPE) из растворов-расплавов на основе флюса  $PbO-B_2O_3$  при температурах 900–1100°C, практически свободны от АД и содержат предельно малую концентрацию ВД [2,8]. Вместе с тем для таких пленок также характерным является наличие определенной концентрации ионов  $Pb^{2+}$  как компонентов флюса, оказывающих тушащее воздействие на люминесценцию РЗ-ионов [9,10].

Люминесцентные свойства кристаллов и пленок  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (YAG:Ce) изучались нами в ряде предыдущих работ [1,2]. Вместе с тем отдельные важные вопросы, касающиеся условий формирования различных типов дефектов в кристаллах YAG:Ce при их выращивании из расплава, остались невыясненными. Поэтому в настоящей работе приведены результаты более детального сравнительного анализа люминесцентных и сцинтилляционных свойств монокристаллов YAG:Ce, полученных различными методами, и монокристаллических пленок этого граната, полученных методом LPE, с использованием как традиционных спектральных методов, так и метода люминесцентной спектроскопии с временным разрешением при возбуждении синхротронным излучением [1,2,8,10].

## 2. Образцы и экспериментальные методы

В качестве исследуемых объектов были выбраны: 1) монокристаллы YAG:Ce с различной концентрацией активатора, полученные методом горизонтальной направленной кристаллизации (HDC) из Мо-тиглей в атмосфере аргона и восстановительной среде ( $CO + H_2$ ) при давлении 5–15 Па (в дальнейшем обозначенные соответственно как МК (HDC/Ar) и МК (HDC/ $CO + H_2$ )); 2) монокристаллы YAG:Ce, полученные в Мо–W тепловом узле в вакууме (МК (HDC/V)); 3) монокристаллы YAG:Ce, полученные методом Чохральского из Мо-тиглей в атмосфере аргона с добавкой 1.5% кислорода (МК (Cz/Ar)). Концентрация ионов  $Ce^{3+}$  в МК (HDC/ $CO + H_2$ ) и МК (HDC/Ar) составляла соответственно 0.08–0.1 и 0.15–0.2 at.%. Монокристаллические пленки YAG:Ce с толщиной 12–36  $\mu m$  были получены методом LPE (МП(LPE)) из растворов-расплавов на основе флюса  $PbO-B_2O_3$  из сырья чистоты 5N в атмосфере воздуха на подложках из нелегированных кристаллов YAG с ориентацией (110) при температурах 950–1050°C. Концентрация ионов  $Ce^{3+}$  в МП YAG:Ce составляла 0.03–0.07 at.%.

Монокристаллические пленки YAG:Ce с толщиной 12–36  $\mu m$  были получены методом LPE (МП(LPE)) из растворов-расплавов на основе флюса  $PbO-B_2O_3$  из сырья чистоты 5N в атмосфере воздуха на подложках из нелегированных кристаллов YAG с ориентацией (110) при температурах 950–1050°C. Концентрация ионов  $Ce^{3+}$  в МП YAG:Ce составляла 0.03–0.07 at.%.

Спектры катодоллюминесценции (КЛ) кристаллов и пленок YAG:Ce при 300 К измерялись при возбуждении импульсным электронным лучом (длительность 2  $\mu s$ , частота следования импульсов 30–3 Hz) с энергией 9 kV

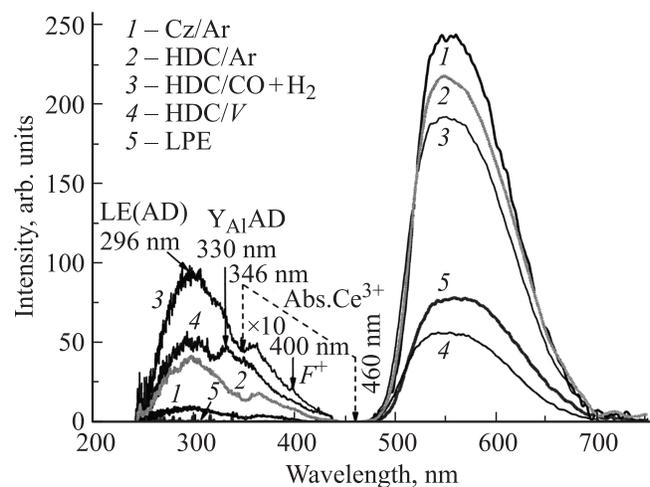
и током пучка 100  $\mu A$  на автоматизированном оборудовании на основе монохроматора ДМР-4 и ФЭУ-106. Спектры КЛ были откорректированы на спектральную зависимость оптического тракта.

Световыход радиоллюминесценции (РЛ) различных образцов кристаллов и пленок YAG:Ce измерялся в сцинтилляционном детекторе на основе ФЭУ-110 (максимум чувствительности в области 450 nm) во временном интервале  $\sim 0.5 \mu s$  при возбуждении сцинтилляций источником  $\alpha$ -частиц  $Pu^{239}$  (5.15 MeV) относительно эталонного образца пленки YAG:Ce № 4 со световыходом 14 560 MeV.

Спектры возбуждения люминесценции и кинетика ее затухания в кристаллах и пленках YAG:Ce измерялась при 8 и 300 К при возбуждении образцов импульсным синхротронным излучением с длительностью 0.127 ns и скважностью 200 ns с энергией квантов в области 3.7–11 eV на экспериментальной станции Superlumi (HASYLAB, DESY, Гамбург, ФРГ).

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры катодоллюминесценции. Спектры КЛ различных образцов кристаллов и пленок YAG:Ce приведены на рис. 1. Кроме полосы люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  с  $\lambda_{max} = 550$  nm, обусловленной  $5d-4f$ -переходами этих ионов для всех исследованных образцов монокристаллов наблюдается также сложная полоса собственного излучения в УФ-области спектра. Природа этого излучения обусловлена наличием АД  $Y_{Al}$  в объемных кристаллах YAG, полученных из расплава [3]. Известно, что АД  $Y_{Al}$  как аналоги катионных изоэлектронных примесей в кристаллах гранатов образуют два вида центров УФ-люминесценции [2,8]. В частности, сложная



**Рис. 1.** Спектры КЛ при 300 К монокристаллов YAG:Ce (1–4), полученных различными методами (табл. 1), в сравнении с монокристаллическими пленками (5) этого граната. Участок спектра в УФ-области увеличен по интенсивности в 10 раз.

полоса собственной люминесценции монокристаллов YAG:Ce в УФ-области спектра (рис. 1, кривые 1–4) представляет собой суперпозицию люминесценции экситонов, локализованных около АД (LE(AD) центры) в полосе с  $\lambda_{\max} = 296$  nm, и люминесценции АД  $Y_{Al}$  в полосе с  $\lambda_{\max} = 330$  nm, которая возникает при рекомбинации свободных электронов зоны проводимости с дырками, предварительно локализованными на АД  $Y_{Al}$  [2,8]. Следует отметить, что полоса люминесценции АД  $Y_{Al}$  существенно перекрывается с  $4f-5d$ -полосой поглощения ионов  $Ce^{3+}$  с  $\lambda_{\max} \sim 347$  nm. Вследствие этого полоса люминесценции АД  $Y_{Al} = 335$  nm как бы „развивается“ на полосы с  $\lambda_{\max} = 330$  и 363 nm, имеющие одинаковую природу. Полоса излучения с  $\lambda_{\max} \sim 400$  nm, также наблюдаемая в спектрах КЛ кристаллов YAG:Ce, выращенных методом НДС (рис. 1, кривые 2–5), наиболее вероятно обусловлена люминесценцией  $F^+$ -центров, локализованных около АД  $Y_{Al}$  [6]. В пользу этого предположения свидетельствует более высокая интенсивность этой полосы в кристаллах YAG:Ce, выращенных в восстановительной атмосфере ( $CO + H_2$  и вакуум) (рис. 1, кривые 3 и 5).

Вследствие отсутствия АД  $Y_{Al}$  и предельно малой концентрации ВД в монокристаллических пленках YAG:Ce [2] в спектрах КЛ этих пленок при 300 K полностью отсутствует излучение в УФ-области спектра, связанное с люминесценцией LE(AD)- и  $Y_{Al}$ -центров (рис. 1, кривая 5).

Следует отметить, что АД  $Y_{Al}$  принимают существенное участие в процессах возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в монокристаллах YAG:Ce [2]. Причиной этого является реабсорбция люминесценции АД  $Y_{Al}$  в УФ-области спектра полосами поглощения ионов  $Ce^{3+}$  с  $\lambda_{\max} = 346$  nm, а также промежуточная локализация носителей заряда на центрах захвата, образованных АД [11]. Подтверждением этого является антикорреляция между интенсивностью излучения LE(AD)-центров и АД  $Y_{Al}$  в УФ-области спектра, с одной стороны, и интенсивностью люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в видимой области в спектрах КЛ различных кристаллов YAG:Ce с другой стороны (рис. 1, кривые 1–4).

Таким образом, центры, обусловленные АД, существенно конкурируют с ионами  $Ce^{3+}$  в процессах переноса энергии возбуждения от матрицы к центрам люминесценции в монокристаллах YAG:Ce. Подобные эффекты полностью отсутствуют в монокристаллических пленках YAG:Ce (рис. 1, кривая 5).

3.2. Спектры возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$ . Спектры возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах и пленках YAG:Ce, измеренные при возбуждении синхротронным излучением в УФ-ВУФ-области спектра (3.7–11 eV), приведены на рис. 2. Структура этих спектров возбуждения состоит из: 1) сложной полосы в области 8.85–10.8 eV, соответствующей переходам между  $2p$ -состояниями ионов кислорода, которые формируют вершину валентной зоны, и  $5d$ -состояниями ионов  $Y^{3+}$ , формирующими дно

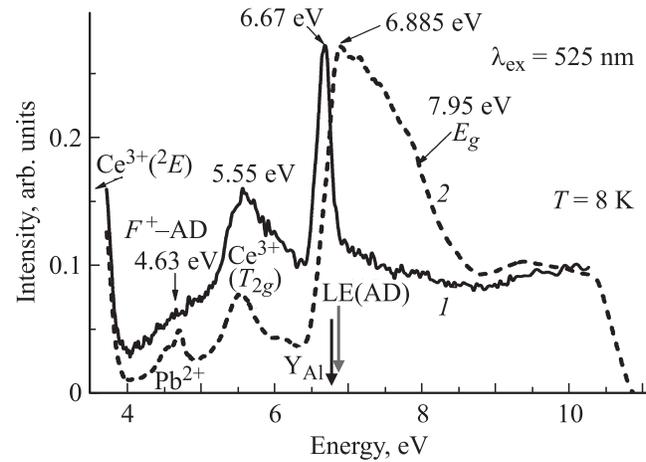


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в монокристаллах YAG:Ce (Ar) (1) и монокристаллических пленках YAG:Ce (2) при 8 K, измеренные во временном интервале 1.2–12.2 ns после окончания импульса синхротронного излучения.

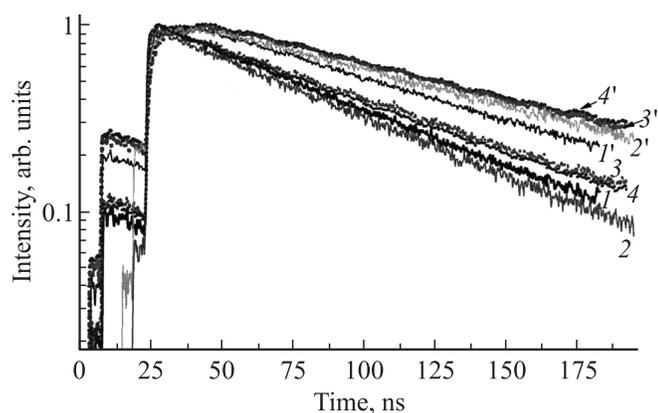
зоны проводимости [12]; 2) перегиба в области 7.95 eV, обусловленного началом межзонных переходов в матрице YAG [8]; 3) доминирующей полосы в области 6.67–6.885 eV, соответствующей формированию экситонов, связанных с ионами  $Ce^{3+}$  [1,2]; 4) двух полос с максимумами в области 5.55 и 3.7 eV, обусловленных соответственно переходами между термами основного состояния  $^2F_{5/2}$   $4f$ -оболочки и термами  $^3T_{2g}$  и  $^2E$   $5d$ -оболочки ионов  $Ce^{3+}$ . Вследствие наличия АД  $Y_{Al}$ , а также возможного формирования парных центров типа Ce–АД спектр возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах YAG:Ce (рис. 2, кривая 1) существенно отличается от соответствующего спектра возбуждения в монокристаллических пленках (рис. 2, кривая 2). В частности, формирование парных центров типа Ce–АД в монокристаллах YAG:Ce подтверждается разной энергией формирования связанных с ионами  $Ce^{3+}$  экситонов в кристаллах (6.67 eV) и пленках (6.885 eV) этого граната при 8 K (рис. 2, соответственно кривые 1 и 2). Следует также отметить, что положение основной полосы возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в экситонной области в кристаллах YAG:Ce (рис. 2, кривая 1) является довольно близким к положению максимумов основных полос возбуждения люминесценции АД  $Y_{Al}$  и LE(AD)-центров (показаны стрелками на рис. 2). Таким образом, центры собственной люминесценции, образованные АД  $Y_{Al}$  в кристаллах YAG, принимают существенное участие в процессах возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах YAG:Ce.

Другой важной особенностью спектра возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах YAG:Ce в сравнении с аналогичным спектром для пленок является наличие широкой полосы поглощения с максимумом около 4.63 eV, которая частично перекрывает

ся с длинноволновым крылом полосы с максимумом при 5.55 eV при 8 К, соответствующей внутрицентровым  $4f-5d(^3T_{2g})$ -переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Можно предположить, что эта полоса обусловлена возбуждением люминесценции  $F^+$ -центров в полосе с  $\lambda_{\text{max}} \sim 400$  nm (рис. 1), поскольку полоса возбуждения этих центров в кристаллах YAG расположена именно в этой области [6,13]. С учетом того, что энергия образования кислородной вакансии существенно меньше в окрестности АД, чем в регулярных узлах решетки YAG и YAP,  $F^+$ -центры в монокристаллах этих соединений обычно формируются около АД  $\text{Y}_{\text{Al}}$  [6,7]. Таким образом, можно предположить, что парные центры типа  $F^+$ -АД также принимают участие в возбуждении люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах YAG:Ce.

Характерной особенностью спектров возбуждения люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллические пленки YAG:Ce является наличие дополнительной полосы возбуждения с максимумом при 4.74 eV, наблюдаемой только в пленках (рис. 2, кривая 2). Эта полоса обусловлена внутрицентровыми переходами  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , которые инкорпорируются в пленки в процессе их роста из Pb-содержащего флюса [9,10]. Таким образом, фоновая примесь ионов  $\text{Pb}^{2+}$  принимает участие в процессах возбуждения люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллических пленках YAG:Ce.

3.3. Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Существенное участие центров АД  $\text{Y}_{\text{Al}}$  LE(AD) и  $F^+$ -АД в процессах возбуждения излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах YAG:Ce также подтверждается кинетикой затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в этих кристаллах в сравнении с таковой для пленок при возбуждении в экситонной области и области межзонных переходов (рис. 3). При возбуждении



**Рис. 3.** Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллических пленках (1, 1') и монокристаллах (HDC/Ar) (2, 2'), (HDC/CO + H<sub>2</sub>) (3, 3') и (Cz/Ar) (4, 4') YAG:Ce при 300 К при возбуждении синхротронным излучением с энергией 3.71 eV (1–4) в полосе возбуждения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и энергией 13.6 eV (1'–4') в области межзонных переходов.

**Таблица 1.** Время затухания (в ns) люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  при возбуждении монокристаллов и монокристаллических пленок YAG:Ce синхротронным излучением с энергией 3.71 eV в полосе, соответствующей внутрицентровым  $4f-5d(^2E)$ -переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и с энергией 13 eV в области межзонных переходов матрицы YAG, а также вклады медленных компонентов в затухание излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  при возбуждении люминесценции кристаллов и пленок YAG:Ce синхротронным излучением с энергией 13.6 eV

Образцы	$E_{\text{ex}} = 3.71$ eV	$E_{\text{ex}} = 13.6$ eV	$K_s, \%$
МП(LPE)	70.7	90.5	14.9
МК(HDC/Ar)	79.0	113.0	18.6
МК(HDC/CO + H <sub>2</sub> )	80.0	119.05	21.6

синхротронным излучением с энергией 3.71 eV, соответствующей внутрицентровому возбуждению излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , постоянные времена затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в МП (70.7 ns) и всех исследованных кристаллах YAG:Ce (64.6–80 ns) несколько различаются (рис. 3, кривые 1–4, табл. 1), в основном вследствие различий в концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . В то же время вследствие возбуждения люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах YAG:Ce излучением LE(AD),  $\text{Y}_{\text{Al}}$  и  $F^+$ -АД центров [2] и промежуточной локализации носителей заряда на этих центрах в области комнатных температур [11] кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах при высокоэнергетическом возбуждении является более медленной (рис. 3, кривые 2–4), чем у их пленочных аналогов (рис. 3, кривая 1). Мы оценили вклад медленных компонентов в затухании сцинтилляций в кристаллах и пленках YAG:Ce по величине соотношения  $K_s = [I_s/I_t] \cdot 100\%$  между интенсивностью медленных компонентов  $I_s$  со временем затухания, превышающем частоту повторения импульсов синхротронного излучения (200 ns), и амплитудой возрастающей части сцинтилляционного импульса  $I_t$  (рис. 3). Вследствие отсутствия АД  $\text{Y}_{\text{Al}}$  и предельно низкой концентрации кислородных вакансий при низкотемпературной кристаллизации монокристаллических пленок YAG:Ce на воздухе вклад медленных компонентов в затухании люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в этих пленках (14.9%) заметно меньше, чем в кристаллах, полученных различными методами (17.8–21.6%) (рис. 3, табл. 1). Следует также отметить, что вклад медленных компонентов в люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах, полученных методом HDC в атмосфере Ar и CO + H<sub>2</sub>, несколько выше (соответственно 18.8 и 21.6%), чем в кристаллах, полученных методом Чохральского в атмосфере Ar (17.8%). Вероятно, основной причиной замедления затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и увеличения вклада медленных компонентов излучения является более высокая концентрация АД  $\text{Y}_{\text{Al}}$  и  $F^+$ -АД-центров в кристаллах YAG:Ce, выращенных методом HDC в атмосфере чистого Ar и восстанови-

**Таблица 2.** Сравнение световых выходов РЛ различных образцов монокристаллов и монокристаллических пленок YAG:Ce при возбуждении источником  $\alpha$ -частиц  $\text{Pu}^{239}$  (5.15 MeV) относительно эталонного образца пленки YAG:Ce № 4 со световым выходом 14560 MeV

№ п/п	Образцы, их способ кристаллизации	Светодиод РЛ, %
1	МП(LPE), эталонный образец № 4	100
2	МП(LPE)	114
3	МК(HDC/Ar)	131
4	МК(HDC/CO + H <sub>2</sub> )	105
4	МК(HDC/V)	94.5
5	МК(Cz/Ar)	154

тельной  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  среде, в сравнении с кристаллами, выращенными методом Чохральского в атмосфере Ar с добавкой кислорода.

**3.4. Световой выход.** Световой выход РЛ различных образцов кристаллов и пленок YAG:Ce при возбуждении источником  $\alpha$ -частиц  $\text{Pu}^{239}$  (5.15 MeV) представлен в табл. 2. Более высокий световыход КЛ и РЛ кристаллов YAG:Ce, выращенных методом Чохральского и HDC в атмосфере аргона (рис. 1, кривые 1 и 2 и табл. 2), в сравнении с кристаллами, выращенными методом HDC в восстановительной атмосфере (вакуум или  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) (рис. 1, кривые 3, 4 и табл. 2), наиболее вероятно связано с более низкой концентрацией в первых кристаллах АД  $\text{Y}_{\text{Al}}$ , являющихся центрами излучения в УФ-области спектра [8] и центрами захвата [11]. Более высокая концентрация АД в кристаллах YAG:Ce, выращенных в вакууме или атмосфере с низким парциальным давлением кислорода, может быть обусловлена преимущественным испарением оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и, как следствие, нарушением стехиометрии расплава в сторону избытка  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Это может стимулировать образование АД  $\text{Y}_{\text{Al}}$  и ВД, формирующих с АД парные центры типа  $\text{Y}_{\text{Ar}}\text{-ВД}$  [6,7].

Световыход РЛ монокристаллических пленок YAG:Ce в целом сравним со световыходом кристаллов, полученных методом HDC, и несколько уступает (на 25%) световыходу кристаллов, полученных методом Чохральского (табл. 2). Основной причиной более низкого световыхода РЛ монокристаллических пленок YAG:Ce в сравнении с лучшими образцами кристаллов, полученных методом Чохральского, может быть тушащее действие ионов  $\text{Pb}^{2+}$  как фоновой примеси компонентов флюса на интенсивность люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в этих пленках [9,14].

#### 4. Заключение

Исследование спектров люминесценции, спектров возбуждения и кинетики затухания люминесценции, а так-

же световых выходов кристаллов YAG:Ce, полученных из расплава методами Чохральского и HDC в различных атмосферных средах, свидетельствует о существенной зависимости их люминесцентных и сцинтилляционных свойств от условий выращивания кристаллов, прежде всего концентрации в них антиузельных дефектов  $\text{Y}_{\text{Al}}$ . Эти дефекты являются центрами собственной УФ-люминесценции кристаллов YAG:Ce в полосах с  $\lambda_{\text{max}} = 296$  и 330 nm. По интенсивности собственной люминесценции кристаллов YAG:Ce в указанных полосах установлено, что концентрация АД  $\text{Y}_{\text{Al}}$  является минимальной в кристаллах, полученных методом Чохральского в среде Ar с добавкой 1.5% кислорода, и существенно возрастает в кристаллах, выращенных методом HDC в атмосфере Ar,  $\text{CO} + \text{H}_2$  и вакууме.

Установлено, что АД  $\text{Y}_{\text{Al}}$ , а также однозарядные кислородные вакансии ( $F^+$ -центры) в кристаллах YAG:Ce могут образовывать с ионами  $\text{Ce}^{3+}$  парные центры типа  $\text{Ce-AD}$  и  $F^+-\text{AD-Ce}^{3+}$ , которые принимают существенное участие в процессах возбуждения люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Вследствие наличия центров, образованных АД  $\text{Y}_{\text{Al}}$  кинетика затухания сцинтилляций в кристаллах YAG:Ce при высокоэнергетическом возбуждении заметно замедляется и содержит значительный ( $\sim 18\text{--}22\%$ ) вклад медленных ( $> 200$  ns) компонентов.

В сравнении с объемными кристаллами монокристаллические пленки YAG:Ce, полученные методом LPE, обладают более быстрой кинетикой сцинтилляций и существенно меньшим содержанием ( $\sim 15\%$ ) медленных компонентов при высокоэнергетическом возбуждении в затухании люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Вместе с тем световыход монокристаллических пленок YAG:Ce сравним со световыходом кристаллов, полученных методом HDC, и несколько уступает (на 25%) световыходу кристаллов, полученных методом Чохральского, из-за тушащего действия примеси ионов  $\text{Pb}^{2+}$  как компонентов флюса для получения пленок на люминесценцию ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Авторы выражают благодарность С. Смирновой за образцы монокристаллов YAG:Ce (HDC/V) и К. Неезхлебу за образцы монокристаллов YAG:Ce (Cr/Ar).

#### Список литературы

- [1] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky. *J. Lumin.* **114**, 85 (2005).
- [2] Y. Zorenko, V. Gorbenko, E. Mihokova, M. Nikl, K. Nejezhleb, A. Vedda, V. Kolobanov V., D. Spassky. *Rad. Meas.* **42**, 521 (2007).
- [3] M. Ashurov, Yu. Voronko, V. Osiko, A. Solo. *Phys. Status Solidi* **42**, 101 (1977).
- [4] V.V. Laguta, A.M. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, Y. Zorenko, M. Nikl, J. Rosa, K. Nejezhleb. *Rad. Meas.* **42**, 4–5, 835 (2007).

- [5] M. Nikl. *Phys. Status Solidi A* **202**, 201 (2005).
- [6] M. Springis, A. Pujats, J. Valbis. *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 5457 (1991).
- [7] M. Nikl, V.V. Laguta. *Phys Status Solidi B* **245**, 1701 (2008).
- [8] Yu. Zorenko, A. Voloshinovskii, V. Savchyn, T. Vozniak, M. Nikl, K. Nejezchleb, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky. *Phys. Status Solidi B* **244**, 2180 (2007).
- [9] V. Babin, V. Gorbenko, A. Makhov, J.A. Mares, M. Nikl, S. Zazubovich, Yu. Zorenko. *J. Lumin.* **127**, 384 (2007).
- [10] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, T. Zorenko. *Phys. Status Solidi B* **245**, 1618 (2008).
- [11] M. Nikl, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Vedda, Yu. Zorenko, K. Nejezchleb. *Phys. Status Solidi B* **242**, R 119 (2005).
- [12] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **59**, 16, 10 530 (1999).
- [13] Ю.В. Зоренко, А.С. Волошиновский, И.В. Констанкевич. *Опт. и спектр.* **96**, 4, 591 (2004).
- [14] Ю.В. Зоренко, М.М. Батенчук, В.И. Горбенко, М.В. Пашковский, И.В. Констанкевич. *ЖПС* **66**, 819 (1999).