

Выращивание и люминесцентные свойства монокристаллических пленок перовскитов $RAIO_3$ ($R = Lu, Lu-Y, Y, Tb$)

© Ю.В. Зоренко, В.И. Горбенко

Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
Львов, Украина

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

(Поступила в Редакцию 26 ноября 2008 г.
В окончательной редакции 12 января 2009 г.)

Анализируются условия и механизмы кристаллизации нелегированных и активированных ионами Ce^{3+} монокристаллических пленок (МП) $RAIO_3$ ($R = Lu, Lu-Y, Y, Tb$) методом жидкофазной эпитаксии на подложках из монокристаллов $YAlO_3$ при значительном рассогласовании постоянных решетки МП и подложки. Приводятся максимальные значения величины этого рассогласования, при которых наблюдается устойчивый рост МП. Демонстрируется наличие переходных слоев между подложкой и выращиваемой МП, в которых нивелируется разница между параметрами решетки МП и подложки. Исследованы оптические и люминесцентные характеристики нелегированных и активированных ионами Ce^{3+} МП $RAIO_3$ ($R = Y, Y-Lu, Lu, Tb$), а также сцинтилляционные характеристики МП $(Lu-Y)AlO_3:Ce$ при возбуждении α -частицами источника Pu^{239} (5.15 MeV).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке DFG (проект Wi-393/24-1).

PACS: 78.55.Nx, 78.47.+p, 71.55.Ht

1. Введение

Монокристаллические пленки (МП) оксидов редкоземельных (РЗ) металлов и иттрия кроме широкого использования в запоминающих устройствах на цилиндрических магнитных доменах и других магнитооптических приборах [1] за последние два десятилетия нашли также свое применение как тонкопленочные лазерные среды [2,3], сцинтилляторы для радиационного мониторинга α - и β -частиц [4,5], катодлюминесцентные экраны [6,7] и экраны для визуализации рентгеновских изображений с высоким пространственным разрешением [8,9]. В большинстве указанных случаев используются преимущественно МП на основе соединений со структурой граната, прежде всего легированные РЗ-ионами (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+}) и ионами переходных металлов (Cr^{3+} , Mn^{3+}) МП $Y_3Al_5O_{12}$ [2–10], а также МП РЗ-гранатов, в частности МП $Lu_3Al_5O_{12}$ [4–10] и $Tb_3Al_5O_{12}$ [11,12].

Обычно МП РЗ-гранатов получают методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из растворов-расплавов (РР) на основе флюса $PbO-B_2O_3$ на подложках из существенно более дешевого граната, например $Y_3Al_5O_{12}$ [10–12]. Вместе с тем особенностью кристаллизации МП $Lu_3Al_5O_{12}$ и $Tb_3Al_5O_{12}$ на подложках $Y_3Al_5O_{12}$ является большая разница между параметрами решетки МП и подложки Δa [9,12]. В предыдущей нашей работе [12] были установлены новые граничные значения для этой величины $+0.1 > \Delta a > -0.094 \text{ \AA}$, при которых возможен устойчивый рост качественных МП гранатов $R_3Al_5O_{12}$ ($R = Lu, Yb, Tb, Y-Eu$) на подложках $Y_3Al_5O_{12}$ без какого-либо дополнительного легирования для уменьшения величины Δa .

В отличие от кристаллизации МП гранатов существенно меньше сведений об условиях кристаллизации

методом ЖФЭ МП другого широко используемого класса оксидных соединений — перовскитов. Вместе с тем МП перовскитов обладают рядом преимуществ перед аналогами на основе МП гранатов. Эти преимущества прежде всего заключаются в более высоких плотностях и коэффициентах абсорбции рентгеновского излучения у МП перовскитов в сравнении с МП гранатов [9,13], а также возможности получения более высокой эффективности люминесценции ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} вследствие смещения спектра излучения этих ионов в УФ-область и сокращения времени затухания их люминесценции [14].

В 1999 г. нами были получены первые нелегированные и активированные ионами Ce^{3+} МП $YAlO_3$ на подложках из этого перовскита [15]. В опубликованной приблизительно в это же время работе [16] также сообщалось о кристаллизации легированных РЗ-ионами МП $YAlO_3$, которые могут использоваться как лазерные среды. Позже (в 2005 г.) нами были впервые кристаллизованы нелегированные и активированные ионами Ce^{3+} МП $LuAlO_3$ на подложках $YAlO_3$, без какого-либо дополнительного легирования для согласования параметров решетки МП и подложки [17]. Вместе с тем до настоящего времени общие закономерности кристаллизации МП РЗ-перовскитов не были рассмотрены, а граничные условия их выращивания на подложках $YAlO_3$ не были установлены.

Целью этой работы было установление таких условий и механизмов кристаллизации МП РЗ-перовскитов на примере выращивания методом ЖФЭ МП составов $RAIO_3$ ($R = Y, Y-Lu, Lu, Tb$) на подложках $YAlO_3$, причем данные по кристаллизации МП на основе $TbAlO_3$ приводятся впервые. Полученные результаты вместе с

Таблица 1. Постоянные решетки некоторых перовскитов, а также абсолютные и относительные значения величин рассогласования постоянных решетки Δa , Δb , Δc при выращивании МП перовскитов на подложках из нелегированного МК $YAlO_3$

Состав МП	a , Å	Δa , Å (Δa , %)	b , Å	Δb , Å (Δb , %)	c , Å	Δc , Å (Δc , %)
$YAlO_3$	5.18004	–	5.30842	–	7.36301	–
$TbAlO_3$	5.22961	+0.04957 (+0.957)	5.30692	–0.0015 (–0.028)	7.41543	0.05243 (+0.71)
$LuAlO_3$	5.10564	–0.0744 (–1.436)	5.33417	+0.02575 (+0.484)	7.30532	–0.05747 (–0.743)

Таблица 2. Условия выращивания МП $(Y-Lu)AlO_3:Ce$ на подложках $YAlO_3$

Параметр	$LuAlO_3:Ce$	$Y_{0.2}Lu_{0.8}AlO_3:Ce$	$Y_{0.4}Lu_{0.6}AlO_3:Ce$	$YAlO_3:Ce$	$TbAlO_3:Ce$
$R_1 = [PbO]/[B_2O_3]$	11.74	11.74	11.74	11.85–11.6	12.0
$R_2 = [Y_2O_3(Lu_2O_3)]/[Al_2O_3]$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$R_3 = \Sigma R_2O_3/[PbO + B_2O_3]$	0.0335	0.04	0.0503	0.026–0.02	0.0356
$R_4 = [CeO_2]/[\Sigma R_2O_3]$	0.2	0.165	0.129	0.1–0.17	0.1–0.19
Температура роста T_g , °C	980–1020	1000–1040	1030–1070	960–1000	950–970
Скорость вращения подложки в РР ω , rev/min	100	100	100	100	100
Скорость роста МП f , $\mu m/min$	0.35–0.7	1–1.2	0.4–0.7	0.17–1.3	0.3–1.08
Толщина МП, μm	7–21	12–24	8–13	7–57	7.0–40

данными по кристаллизации МП гранатов [12] анализируются с точки зрения установления общих закономерностей и условий кристаллизации МП оксидов системы $Y_2O_3-Al_2O_3-R_2O_3$ различных структурных типов.

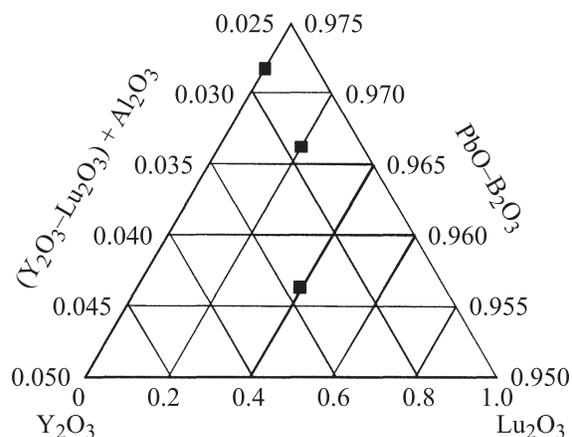
2. Особенности выращивания МП $RAIO_3$ ($R = Lu, Lu-Y, Y, Tb$) на подложках $YAlO_3$

Выращивание нелегированных и легированных ионами Ce^{3+} МП $RAIO_3$ ($R = Lu, Lu-Y, Y, Tb$) на подложках из монокристаллов (МК) $YAlO_3$ проводили методом ЖФЭ на воздухе из РР на основе флюса $PbO-B_2O_3$ и кристаллообразующих компонентов R_2O_3 ($R = Y, Lu, Tb$) и Al_2O_3 в условиях существенного рассогласования параметров решетки МП и подложки (табл. 1). При выращивании МП на основе $TbAlO_3$ в качестве кристаллообразующего компонента вместо Tb_2O_3 использовался оксид Tb_4O_7 . Толщина выращенных МП измерялась весовым методом. При росте МП всех перечисленных составов наблюдалась линейная зависимость скорости кристаллизации МП от температуры роста T_g . Характеристики соответствующих РР и условия выращивания МП систематизированы в табл. 2.

На рис. 1 показан полученный экспериментальным путем фрагмент концентрационного треугольника псевдотройной схемы $(Y_2O_3-Lu_2O_3)-((Y_2O_3-Lu_2O_3)+Al_2O_3)-(PbO-B_2O_3)$ при выращивании МП $Lu_{1-x}Y_xAlO_3$ ($x = 0-1$). По осям отложены мольные

доли оксидов в шихте. Темные квадраты соответствуют расчетным составам шихты РР, из которых выращивали МП $(Y-Lu)AlO_3$.

Рентгеновский микроанализ состава некоторых образцов МП $YAlO_3:Ce$ и $LuAlO_3:Ce$ позволил определить коэффициенты сегрегации ионов Ce^{3+} при кристаллизации этих перовскитов. В частности, при выращивании МП указанных составов на подложках $YAlO_3$ коэффициент сегрегации ионов Ce^{3+} составляет соответственно около 0.01 и 0.002. Подобным образом были также определены коэффициенты сегрегации ионов Ce^{3+} в твердых

**Рис. 1.** Фрагмент концентрационного треугольника псевдотройной схемы $(Y_2O_3-Lu_2O_3)-((Y_2O_3-Lu_2O_3)+Al_2O_3)-(PbO-B_2O_3)$ при выращивании МП $Lu_{1-x}Y_xAlO_3$ ($x = 0-1$).

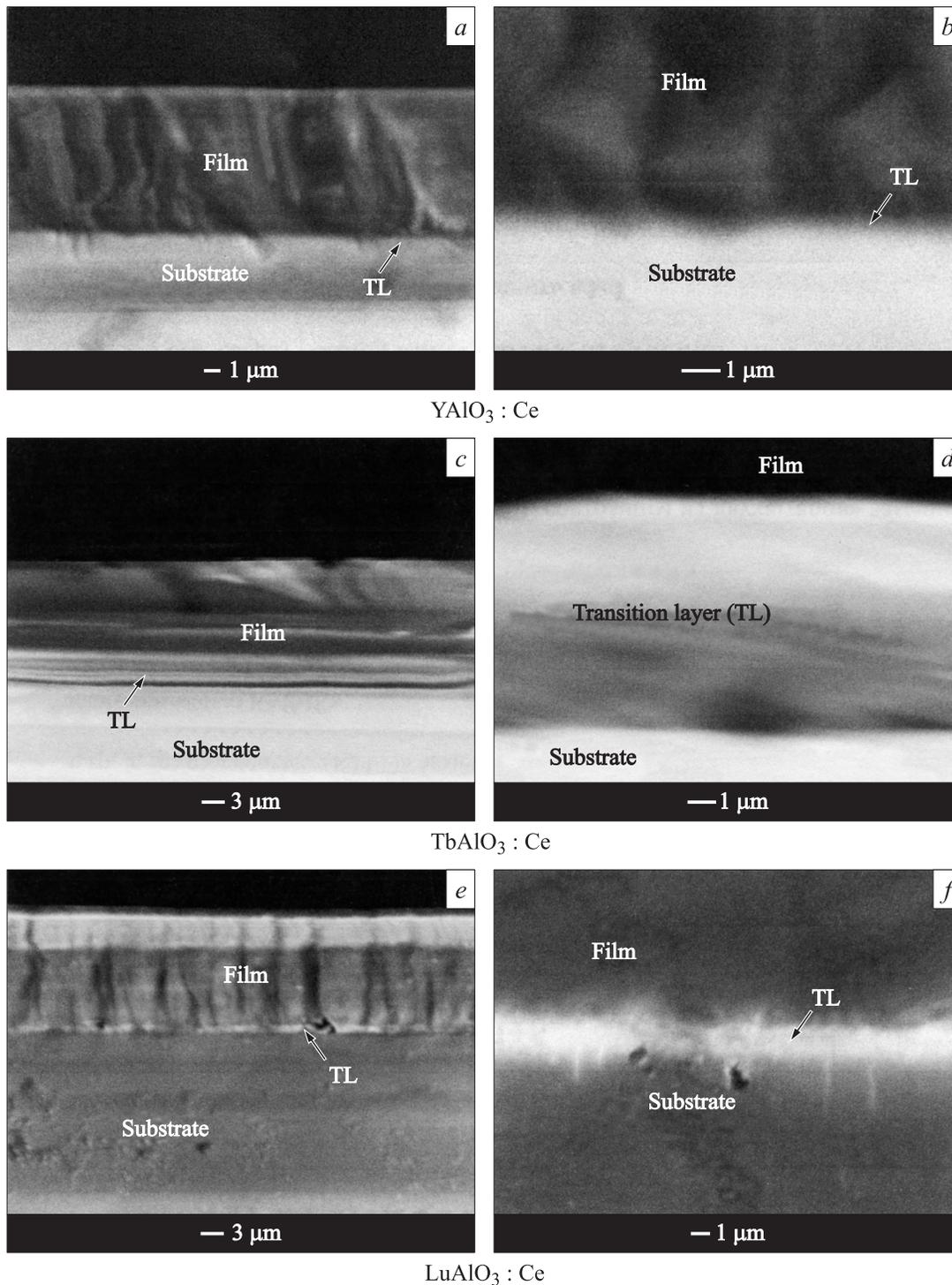


Рис. 2. Катодолуминесцентные изображения при различных увеличениях ПС (в центре) между подложкой $YAlO_3$ (внизу) и МП (вверху) при кристаллизации МП $YAIO_3:Ce$ (*a, b*) $TbAlO_3:Ce$ (*c, d*) и $LuAlO_3:Ce$ (*e, f*) с толщинами 22, 8.8 и 21 μm соответственно.

растворах МП $Lu_{1-x}Y_xAlO_3$ ($x = 0-1$), равные соответственно 0.009 и 0.0043 при значениях $x = 0.4$ и 0.2. Таким образом, имеет место постепенное уменьшение коэффициента вхождения ионов Ce^{3+} при замещении катионов Y^{3+} ионами Lu^{3+} в составе МП $Lu_{1-x}Y_xAlO_3$.

В табл. 1 представлены экспериментально определенные величины постоянных решеток МП исследуемых перовскитов и величины рассогласования Δa между параметрами решетки МП и подложки $YAlO_3$. Следует отметить, что при выращивании МП $RAIO_3$

($R = \text{Lu}, \text{Lu}-\text{Y}, \text{Tb}$) мы не использовали какого-либо дополнительного легирования для уменьшения разницы между параметрами решетки МП и подложки. Тем не менее нами впервые была показана возможность кристаллизации МП RAiO_3 ($R = \text{Lu}, \text{Lu}-\text{Y}, \text{Tb}$) на подложках YAiO_3 и подобраны условия выращивания этих МП хорошего структурного и оптического качества.

Особо следует отметить, что в доступной нам литературе, кроме отмеченных выше работ, не упоминается о фактах кристаллизации МП РЗ-перовскитов методом ЖФЭ. Поэтому мы считаем возможным утверждать, что в результате кристаллизации МП RAiO_3 ($R = \text{Lu}, \text{Lu}-\text{Y}, \text{Tb}$) нами были определены граничные величины рассогласования параметров решетки между МП и подложкой YAiO_3 , при которых возможен устойчивый рост МП указанных составов (табл. 1). Следует отметить, что установленные граничные условия для выращивания МП этих перовскитов (табл. 1) являются даже более широкими, чем определенные нами ранее в [12] граничные значения для абсолютной и относительной величин рассогласования постоянных решетки МП–подложка $-0.093 \leq \Delta a \leq 0.1 \text{ \AA}$ ($-0.775 \leq \Delta a \leq +0.833\%$) при выращивании МП гранатов $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Lu}$) методом ЖФЭ на подложках из МК $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Это позволяет существенно расширить возможный класс функциональных устройств на основе МП гранатов и перовскитов, кристаллизующихся методом ЖФЭ на сравнительно более дешевых и доступных подложках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAiO_3 .

Установленный нами нетривиальный факт кристаллизации МП РЗ-перовскитов RAiO_3 ($R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Tb}$) на подложках YAiO_3 при столь значительном рассогласовании постоянных решетки МП и подложки уже сам по себе требует детального объяснения. Мы считаем, что одним из возможных механизмов нивелирования такой значительной разницы в величинах постоянных решетки подложки и МП является формирование переходных слоев (ПС) на границе раздела МА–подложка. Образование ПС с толщиной $0.1\text{--}1.5 \mu\text{m}$ наблюдалось авторами [18] при кристаллизации МП на основе $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ методом ЖФЭ на подложках из монокристаллов $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Более детально условия формирования таких ПС и их структура изучались нами при кристаллизации МП гранатов $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Eu}-\text{Y}$) методом ЖФЭ на подложках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [11,12]. Было установлено, что образование ПС в форме твердого раствора $(\text{R}-\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ является основным механизмом, способствующим кристаллизации МП $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Eu}-\text{Y}$) методом ЖФЭ на подложках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при высоких значениях рассогласования параметров решетки МП и подложки $\Delta a \leq \pm 1.0 \text{ \AA}$ [12].

Для подтверждения образования ПС при кристаллизации МП перовскитов на подложках YAiO_3 мы получили катодолуминесцентные (КЛ) изображения границы раздела МП–подложка на сколах эпитаксиальных структур, состоящих из МП $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}$ (рис. 2, *c, d*) и $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$

(рис. 2, *e, g*) и подложек YAiO_3 , в сравнении с аналогичными исследованиями на сколе гомоэпитаксиальной структуры, состоящей из МП YAiO_3 , выращенной на подложке YAiO_3 (рис. 2, *a, b*). Из КЛ-изображений границы раздела МП–подложка отчетливо видно наличие таких ПС толщиной в несколько сотен нанометров даже при гомоэпитаксиальной кристаллизации МП YAiO_3 (рис. 2, *a, b*). Толщина ПС существенно возрастает до $1\text{--}3 \mu\text{m}$ при кристаллизации МП $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}$ (рис. 2, *c, d*) и $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ (рис. 2, *e, f*) на подложках YAiO_3 .

Как и в случае кристаллизации МП гранатов [12], можно предположить, что состав ПС при выращивании МП перовскитов RAiO_3 ($R = \text{Lu}, \text{Tb}$) также можно описать формулой $\text{R}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ ($x = 0\text{--}1$). Мы считаем, что на начальной стадии роста МП формируется гомогенный к составу подложки эпитаксиальный подслои YAiO_3 . Ионы Y^{3+} в небольшом количестве присутствуют в РР вследствие частичного растравливания поверхности подложек YAiO_3 на начальной стадии эпитаксиального роста. Затем часть катионов Y^{3+} в этом подслое замещается ионами Lu^{3+} или Tb^{3+} . Таким образом, шаг за шагом идет процесс формирования необходимого состава ПС в форме твердого раствора $\text{R}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3$ ($x = 0\text{--}1$), который заканчивается началом кристаллизации основного объема МП RAiO_3 ($R = \text{Lu}, \text{Lu}-\text{Y}, \text{Tb}$). Следует отметить, что определенную роль в уменьшении величины рассогласования постоянных решетки может также играть вхождение в состав ПС фоновой примеси ионов Pb^{2+} , с большим ионным радиусом в сравнении с радиусом катионов основы.

3. Оптические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства МП RAiO_3 ($R = \text{Lu}, \text{Lu}-\text{Y}, \text{Y}, \text{Tb}$)

Исследования оптических, люминесцентных и сцинтилляционных свойств МП перовскитов включали измерения спектров поглощения, КЛ и светового выхода радиoluminesценции (РЛ) при возбуждении α -частицами источника Pu^{239} (5.15 MeV). Спектры поглощения измеряли при помощи спектрофотометра Specord M40 UV-VIS при 300 К. Спектры КЛ исследовали на автоматизированном оборудовании на основе монохроматора СФ-4А и ФЭУ-100 при возбуждении образцов электронным пучком (10 kV, 5 μA) при 300 и 80 К с поправкой на спектральную чувствительность детектирующего тракта. Некоторые спектры излучения МП при 10 К и кинетику затухания в них люминесценции ионов Ce^{3+} при 300 К измеряли при возбуждениях импульсным синхротронным излучением (СИ) с длительностью импульса 0.126 ns и скважностью 200 ns на станции Superlumi в HASYLAB, DESY (Гамбург, ФРГ). Световой выход РЛ МП измеряли в сцинтилляционном детекторе на основе ФЭУ-100 при возбуждении α -частицами источника Pu^{239} (5.15 MeV). При

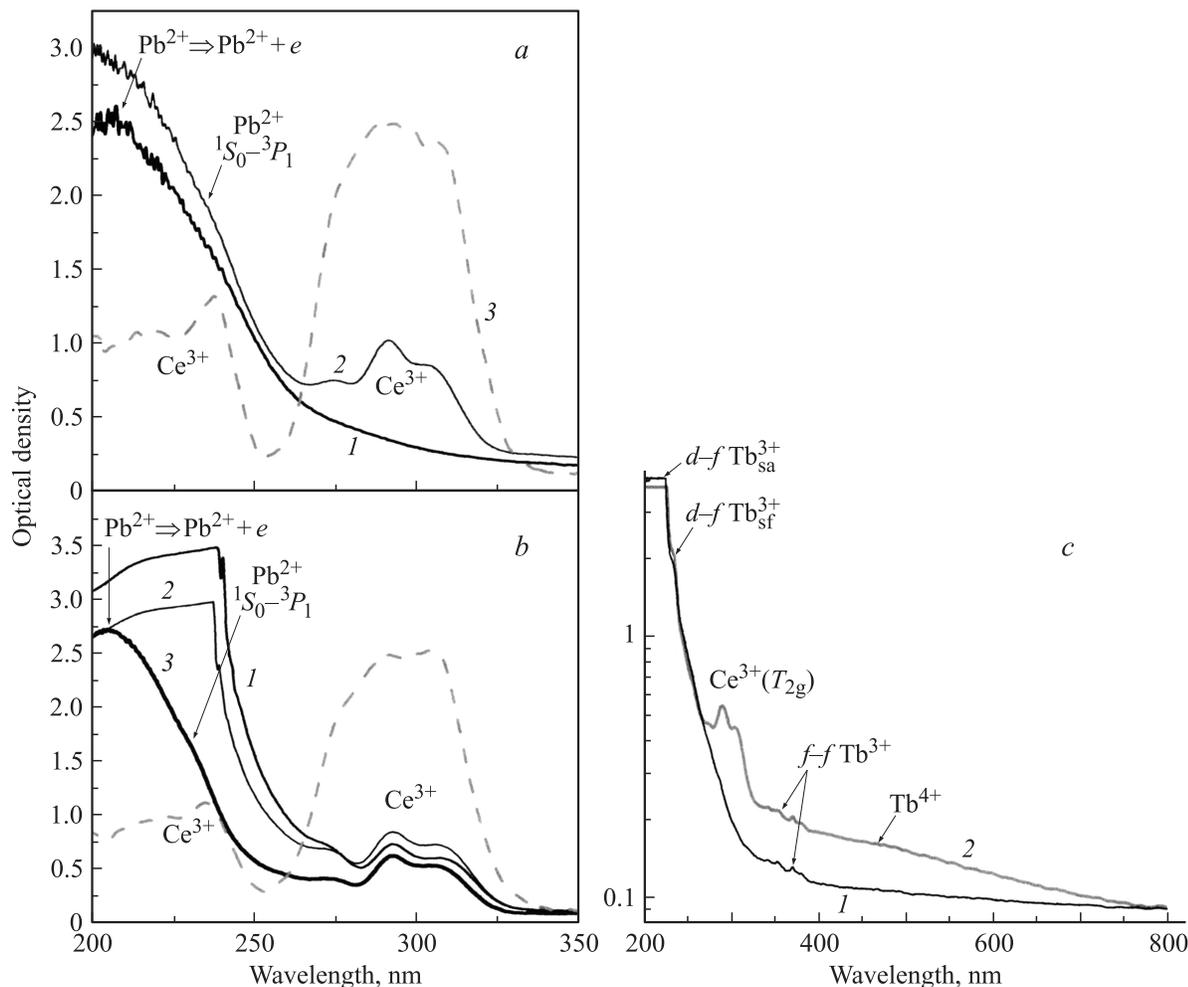


Рис. 3. *a*) Спектры поглощения МП $YAlO_3$ (1) и $YAlO_3:Ce$ (2) с толщинами 4 и 33 μm соответственно в сравнении с МК $YAlO_3:Ce$ толщиной 1 мм (3). *b*) Спектр поглощения МП $LuAlO_3:Ce$ (20 mol.% CeO_2 в PP) (1), $Lu_{0.8}Y_{0.2}AlO_3:Ce$ (16.6 mol.% в PP) (2) и $Lu_{0.6}Y_{0.4}AlO_3:Ce$ (12.9 mol.% в PP) (3) с толщинами 21, 25 и 12.6 μm соответственно в сравнении с МК $Lu_{0.3}Y_{0.7}AlO_3:Ce$ толщиной 1 мм (4). *c*) Спектры поглощения МП $TbAlO_3$ (1) и $TbAlO_3:Ce$ (2) толщиной 9 и 8.8 μm соответственно. Все МП получены методом ЖФЭ на подложках $YAlO_3$ толщиной 0.5 мм.

этом образцы МП и источник излучения размещались непосредственно на выходном окне ФЭУ.

3.1. МП на основе $(Y, Lu)AlO_3$ и $(Y, Lu)AlO_3:Ce$. На рис. 3, *a* (кривые 1 и 2) представлены спектры поглощения соответственно МП $YAlO_3$ и $YAlO_3:Ce$ толщиной 4 и 332 μm , выращенных на подложках $YAlO_3$. Для сравнения также приведен спектр поглощения МК $YAlO_3:Ce$ (рис. 3, *a*, кривая 3). Широкая триплетная полоса поглощения с максимумами при 275, 291 и 303 nm соответствует переходам $4f^1(2F_{5/2}) \rightarrow 5d(2T_{2g})$ ионов Ce^{3+} . Две другие полосы, расположенные при 219 и 238 nm, обусловлены переходами $4f^1(F_{5/2}) \rightarrow 5d(2E)$ этих ионов. В спектрах МП также присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 230 и 210 nm, которые обусловлены соответственно внутривалентными переходами $1S_0 \rightarrow 3P_1$ и переходами с переносом заряда $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+} + e$ фоновой примеси ионов Pb^{2+} , легирующей МП при их кристаллизации из свинец-

содержащих PP. Из рис. 3, *a* видно, что в отличие от МК $YAlO_3:Ce$ полосы поглощения ионов Ce^{3+} в области 220–240 nm в МП существенно перекрываются с интенсивным поглощением в этой области, обусловленным присутствием ионов Pb^{2+} .

На рис. 3, *b* представлены спектры поглощения МП $LuAlO_3:Ce$ (кривая 1) и $Lu_{1-x}Y_xAlO_3:Ce$ ($x = 0.2$ и 0.4) (кривые 2 и 3) в сравнении со спектром поглощения МК $Lu_{0.3}Y_{0.7}AlO_3:Ce$ (кривая 4). В спектрах этих МП также присутствуют интенсивные полосы поглощения ионов Pb^{2+} в области 200–230 nm. Это поглощение уменьшается с увеличением содержания ионов Y^{3+} в составе МП (рис. 3, *b*, кривые 2 и 3), что в свою очередь вызывает увеличение световыхода этих МП (табл. 3). Увеличение световыхода связано не только с возрастанием содержания ионов Y^{3+} и уменьшением концентрации фоновой примеси Pb^{2+} в составе МП, но также и с увеличением коэффициента вхождения

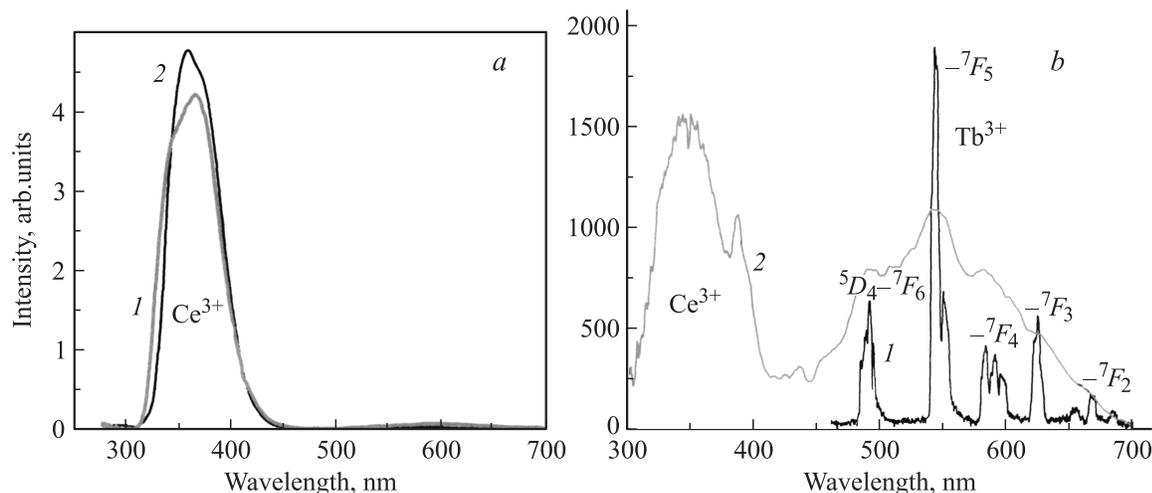


Рис. 4. *a*) Спектры КЛ МП $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ (1) и $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ (2) при 300 К. *b*) Спектры люминесценции МП TbAlO_3 (1) и $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}$ (2) при возбуждении синхротронным излучением с длиной волны 166 нм при 10 К.

ионов Ce^{3+} при выращивании МП $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3:\text{Ce}$ в сравнении с кристаллизацией МП $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$. Этот факт можно объяснить исходя из разницы величин ионных радиусов ионов Lu^{3+} (1.19 Å), Y^{3+} (1.22 Å), Tb^{3+} (1.25 Å), Ce^{3+} (1.34 Å) и Pb^{2+} (1.49 Å), занимающих кубооктаэдрические позиции решетки перовскита [19]. При выращивании МП LuAlO_3 на подложках YAlO_3 разница ионных радиусов катионов в кубооктаэдрических позициях МП и подложки составляет 0.03 Å. Это стимулирует вхождение в состав выращиваемых МП ионов „больших“ размеров (Pb^{2+}), тогда как замещение части ионов Lu^{3+} ионами Y^{3+} вызывает уменьшение этой разницы и увеличивает вероятность вхождения ионов „меньших“ размеров (Ce^{3+}). Вместе с тем последний процесс полностью не исключает вхождение в состав МП ионов Pb^{2+} , а лишь уменьшает их концентрацию.

Вследствие наличия ионов свинца и его тушащего действия на люминесценцию ионов Ce^{3+} МП $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ и $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ обладают существенно более низким световыходом РЛ при возбуждении источником α -частиц Pu^{239} (5.15 MeV), который равен соответственно ~ 4.5 и 32.7% от световыхода их МК-аналогов (табл. 3). Ле-

гирование ионами Y^{3+} МП $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3:\text{Ce}$ позволяет уменьшить содержание фоновой примеси ионов Pb^{2+} и увеличить концентрацию ионов Ce^{3+} . Это приводит к некоторому увеличению световыхода до 22% от световыхода соответствующего объемного МК в серии МП $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3:\text{Ce}$ при увеличении величины x в пределах 0–0.4 (табл. 3).

Спектры КЛ легированных ионами Ce^{3+} МП $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ (1) и $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ (2), полученных методом ЖФЭ на подложках YAlO_3 , приведены на рис. 4, *a*. Интенсивные дублетные полосы излучения в области 358–365 нм связаны с излучательными переходами $5d^1(^2T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2,7/2})$ ионов Ce^{3+} . Полосы люминесценции малой интенсивности в области 600 нм обусловлены длинноволновой полосой излучения фоновой примеси ионов Pb^{2+} как компонентов флюса. В целом спектры люминесценции МП $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ и $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ (рис. 4, *a*, кривые 1 и 2 соответственно) являются идентичными спектрами излучения их объемных МК-аналогов [13].

Кинетика затухания люминесценции ионов Ce^{3+} в МП $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ (*a*) и $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ (*b*) при внутрицентровом и зона-зонном возбуждениях импульсным СИ с длиной волны $\lambda = 145\text{--}160$ нм в области межзонных переходов этих перовскитов [17] приведена на рис. 5. Время затухания основного компонента излучения составляет $\tau = 13.9$ и 22.4 нс для МП $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ (*a*) и $\tau = 16.9$ и 23.3 нс для МП $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ (*b*) соответственно при внутрицентровом ($\lambda = 295$ нм, кривые 1) и межзонном ($\lambda = 145\text{--}160$ нм, кривые 2) возбуждениях люминесценции ионов Ce^{3+} (рис. 5). Следует отметить, что приведенные значения времени затухания люминесценции ионов Ce^{3+} при возбуждении в области межзонных переходов в МП $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ и $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ заметно меньше аналогичных значений 28–32 нс для МК объемных аналогов этих перовски-

Таблица 3. Сравнение световыхода (СВ) МК и МП $(\text{Lu}-\text{Y})\text{AlO}_3:\text{Ce}$ при возбуждении α -частицами источника Pu^{239} (5.15 MeV)

Перовскит	Относительный* СВ, %
МП $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$	2.7
МП $\text{Lu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{AlO}_3:\text{Ce}$	3.7
МП $\text{Lu}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{AlO}_3:\text{Ce}$	13.4
МП $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$	32.7
МК $\text{Lu}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{AlO}_3:\text{Ce}$	60.8
МК $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$	100

Примечание. * Для ФЭУ-100 ($\lambda_{\text{max}} = 250\text{--}375$ нм).

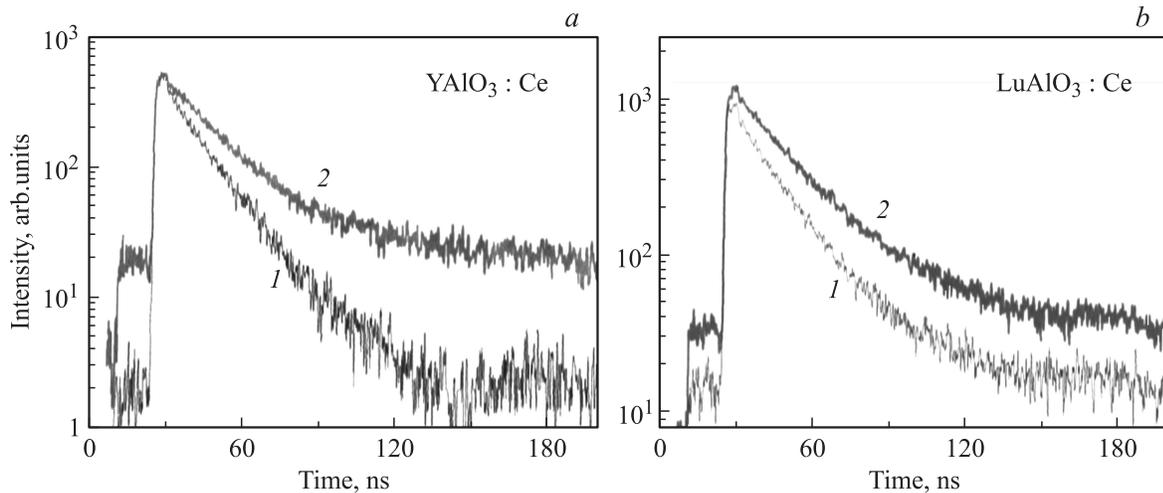


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции ионов Ce^{3+} в МП $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ при $\lambda = 375 \text{ nm}$ (a) и МП $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ при $\lambda = 370 \text{ nm}$ (b) при возбуждении синхротронным излучением в области $4f-5d$ -переходов ионов Ce^{3+} с длиной волны 295 nm (1) и в области межзонных переходов с длиной волны $145-160 \text{ nm}$ (2) при 300 K .

тов [13]. Причиной этого является отсутствие в МП антиузельных дефектов типа Y_{Al} и Lu_{Al} , концентрация которых в МК достигает значений $1-2\%$ от общего содержания катионов Y и Lu [20], а также существенно более низкая концентрация дефектов вакансионного типа, прежде всего кислородных вакансий, вследствие низкой температуры роста МП на воздухе.

3.2. МП TbAlO_3 и $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}$. Спектры поглощения МП TbAlO_3 и $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}$ приведены на рис. 3, c. В области $330-390 \text{ nm}$ в спектрах поглощения этих МП присутствуют узкие полосы с максимумами при $342, 353.5, 371$ и 380.5 nm , обусловленные переходами с уровня 7F_6 основного состояния соответственно на термы $^5L_9, ^5G_4, ^5L_{10}$ и $^5G_6 + ^5D_3$ $4f$ -оболочки катионов Tb^{3+} [21]. Вследствие малой толщины МП полоса поглощения в области 485 nm , соответствующая переходу $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ [21], практически не наблюдается. В коротковолновой области спектры поглощения МП TbAlO_3 и $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}$ содержат группу полос с максимумами при 232 и 215 nm , соответствующих разрешенным (sa) и запрещенным (sf) по спину $4f-5d$ -переходам ионов Tb^{3+} [22]. Полосы поглощения, соответствующие другим $4f-5d$ -переходам катионов Tb^{3+} , размещены в области $< 200 \text{ nm}$ (рис. 3, c).

Кроме указанных полос поглощения катионов Tb^{3+} в спектрах поглощения МП $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}$ присутствует также триплетная полоса поглощения ионов Ce^{3+} с максимумами при $274, 290$ и 305 nm , соответствующая переходам $4f^1(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d(^2T_{2g})$ ионов Ce^{3+} . Две другие полосы, обусловленные переходами $4f^1(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d(^2E)$ ионов Ce^{3+} , перекрываются с $d-f$ -полосами поглощения катионов Tb^{3+} . Следует отметить, что в спектрах поглощения МП на основе TbAlO_3 также присутствует интенсивная полоса с максимумами при 465 nm , которая,

наиболее вероятно, обусловлена поглощением ионов Tb^{4+} [23]. Присутствие определенной концентрации катионов в таком зарядовом состоянии в МП на основе TbAlO_3 обусловлено как использованием в качестве исходного материала оксида Tb_4O_7 , так и легированием МП фоновой примесью ионов Pb^{2+} .

Спектр люминесценции МП TbAlO_3 при 10 K приведен на рис. 4, b при возбуждении СИ с длиной волны 166 nm в области фундаментального поглощения этого перовскита. Спектр люминесценции МП TbAlO_3 (рис. 4, b, кривая 1) представляет собой типичное излучение ионов Tb^{3+} , обусловленное $4f-4f$ -переходами с возбужденного уровня 5D_4 на уровни 7F_j ($j = 6-4$) основного состояния с наиболее интенсивными полосами с максимумами при $492, 544, 584, 625$ и 667 nm . Характерной особенностью люминесценции катионов Tb^{3+} в МП TbAlO_3 является довольно высокая интенсивность их излучения даже в области комнатных температур [23].

Спектр КЛ МП $\text{TbAlO}_3:\text{Ce}$ при 80 K приведен на рис. 4, b (кривая 2). Полоса люминесценции с максимумом около 346 nm соответствует радиационному переходу $5d(^2T_{2g}) \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2,7/2})$ ионов Ce^{3+} . Следует отметить, что люминесценция ионов Ce^{3+} в МП TbAlO_3 существенно погашена в области комнатных температур. Одной из причин этого является значительное перекрытие полосы излучения ионов Ce^{3+} (рис. 4, b, кривая 2) с полосами поглощения катионов Tb^{3+} , соответствующими переходам $^7F_6 \rightarrow ^5L_9, ^5G_4, ^5L_{10}$ и $^5G_6 + ^5D_3$ (рис. 3, c, кривая 2). Спектральное положение этих полос находится именно в области максимума излучения ионов Ce^{3+} . Следствием этого являются излучательные переходы катионов Tb^{3+} с уровня 5D_4 . Более детально условия переноса энергии возбуждения $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ рассмотрены нами в отдельной работе.

4. Заключение

В работе впервые продемонстрирована возможность выращивания методом ЖФЭ легированных и нелегированных МП $RAiO_3$ ($R = Y, Lu, Tb$) на подложках из монокристаллов $YAlO_3$ при существенном (до 1.44%) рассогласовании постоянных решетки МП и подложки. Наиболее вероятным механизмом кристаллизации таких МП является формирование переходных слоев между МП и подложкой, что приводит к постепенному уменьшению разницы между параметрами их решеток.

Учитывая факт кристаллизации качественных МП $RAiO_3$ ($R = Y, Lu, Tb$) на подложках из монокристаллов $YAlO_3$, мы считаем возможным установить следующие граничные величины рассогласования постоянных решеток МП и подложки, при которых еще возможно выращивание МП этих перовскитов: $-1.44 < \Delta a < +0.96\%$, $-0.03 < \Delta b < +0.48\%$, $-0.74 < \Delta c < +0.71\%$.

Исследованы поглощение, люминесценция и сцинтилляционные свойства легированных ионами Ce^{3+} МП $RAiO_3$ ($R = Y, Lu, Y-Lu$), а также МП $TbAlO_3$, выращенных из РР на основе флюсов $PbO-B_2O_3$. В целом МП обладают оптическими свойствами, близкими к свойствам соответствующих объемных монокристаллов. Имеющиеся особенности люминесцентных и сцинтилляционных свойств МП (в частности, более низкий (10–30%) световыход радиолюминесценции МП $(Y-Lu)AlO_3:Ce$ в сравнении с их объемными монокристаллическими аналогами) обусловлены легированием МП ионами Pb^{2+} как компонентами флюса и их тушащим влиянием на люминесценцию ионов Ce^{3+} . Указанный недостаток люминофоров на основе МП может быть устранен использованием бессвинцовых флюсов, в частности флюса на основе $BaF_2-BaCO_3-B_2O_3$. Вместе с тем МП $(Y-Lu)AlO_3:Ce$ по сравнению с их объемными аналогами обладают более быстрой кинетикой затухания люминесценции ионов Ce^{3+} при высокоэнергетическом возбуждении вследствие отсутствия в них антиузельных дефектов и более низкой концентрации дефектов вакансионного типа.

Список литературы

- [1] А.М. Балбашов, А.Я. Червоненкис. Магнитные материалы для микроэлектроники. Энергия, М. (1979). 216 с.
- [2] J.P. Van Der Ziel, W.A. Bonner, L. Kopf, L.G. Van Uitert. Phys. Lett. A **42**, 105 (1972).
- [3] M. Nakieska, J. Kosko, J. Sarnecki, M. Malinowski, R. Piramidowicz. Opt. Mater. **30**, 759 (2008).
- [4] J.M. Robertson, M.V. van Tol. Thin Solid Films **114**, 1–2, 221 (1984).
- [5] Z.D. Hrytskiv, Y. Zorenko, V. Gorbenko, A.D. Pedan, W.I. Shkliarskyi. Rad. Measurements **42**, 4–5, 933 (2007).
- [6] Y. Zorenko, V. Gorbenko, E. Mihokova, M. Niki, K. Nejezchleb, A. Vedda, V. Kolobanov, D. Spassky. Rad. Measurements **42**, 4–5, 521 (2007).
- [7] P. Prusa, T. Cechak, J.A. Mares, M. Nikl, Yu.V. Zorenko, V.I. Gorbenko, J. Tous, K. Blazek. Appl. Phys. Lett. **92**, 1, 1 (2008).
- [8] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, B. Grinev, M. Globus. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **486**, 309 (2002).
- [9] T. Martin, A. Koch. J. Synchrotron Rad. **13**, 180 (2006).
- [10] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky. J. Lumin. **114**, 4, 85 (2005).
- [11] Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker. J. Lumin. **128**, 4, 652 (2008).
- [12] Y. Zorenko, V. Gorbenko. Rad. Measurements **42**, 4–5, 907 (2007).
- [13] М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. Акта, Харьков (2000). 402 с.
- [14] M. Nikl, J. Pejchal, A. Yoshikawa, T. Fukuda, A. Krasnikov, A. Vedda, K. Nejezchleb. In: Proc. of the 8th Int. Conf. on inorganic scintillators and their use in science and industrial applications (SCINT-2005). Alushta, Ukraine (2005). Kharkov (2006). P. 89.
- [15] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, M. Pashkovsky, M. Globus, B. Grinyov, V. Tarasov, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, Edgar van Loef. In: Proc. of the fifth Int. Conf. on inorganic scintillators and their applications. M. (1999). M.V. Lomonosov Moscow State University, M. (2000). P. 476.
- [16] B. Ferrand, B. Chambaz, M. Couchaud. Opt. Mater. **11**, 101 (1999).
- [17] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, T. Voznyak, V. Savchyn, M. Nikl, J.A. Mares, K. Blazek, K. Nejezchleb, B. Grinyov, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky, B. Grinyov. In: Proc. of the 8th Int. Conf. on inorganic scintillators and their use in science and industrial applications (SCINT-2005). Alushta, Ukraine (2005). Kharkov (2006). P. 211.
- [18] Р.В. Телеснин, А.М. Зюзин, В.В. Рандошкин, Ю.В. Старостин. ФТТ **24**, 4, 1166 (1982).
- [19] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>.
- [20] M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda. Phys. Status Solidi B **245**, 9, 1701 (2008).
- [21] D.K. Sardar, K.L. Nash, R.M. Yow, J.B. Gruber, U.V. Valiev, E.P. Kokanyan. J. Appl. Phys. **100**, 083 108 (2006).
- [22] P. Dorenbos. J. Lumin. **91**, 91 (2000).
- [23] M. Sekita, Y. Miyazawa, S. Morita, H. Sekiwa, Y. Sato. Appl. Phys. Lett. **65**, 2380 (1994).