

# Люминесценция эпитаксиальных пленок гадолиний-галлиевого граната при возбуждении синхротронным излучением

© В.В. Рандошкин, Р.М. Алпаров\*, Н.В. Васильева, В.Н. Колобанов\*, В.В. Михайлин\*,  
Н.Н. Петровнин\*, Д.А. Спасский\*\*, Н.Н. Сысоев\*

Институт общей физики им. А.Н. Прохорова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

\*\* Научно-исследовательский институт ядерной физики  
им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

E-mail: randoshkin\_v@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2006 г.)

При возбуждении синхронным излучением исследована люминесценция монокристаллических пленок гадолиний-галлиевого граната, выращенных методом жидкофазной эпитаксии из Pb- и Bi-содержащих растворов-расплавов на подложках  $Gd_3Ga_5O_{12}$ . Показано, что интенсивность люминесценции в видимой области спектра зависит от типа и концентрации примесных ионов, входящих в пленку из растворителя.

PACS: 78.20-e, 78.66.-w

В последнее время наблюдается большой интерес к разработке эффективных сцинтилляционных рентгеновских экранов с высоким пространственным разрешением, которые можно создать только на основе пленок [1–3]. Монокристаллические пленки толщиной 0.1–100  $\mu\text{m}$ , в частности, со структурой граната можно вырастить методом жидкофазной эпитаксии из переохлажденного раствора-расплава на изоморфных подложках [3–5]. В качестве растворителя в этом методе чаще всего используют  $PbO-V_2O_5$  или  $Bi_2O_3-V_2O_5$ .

Основным отличием эпитаксиальных пленок от их объемных аналогов, выращиваемых, например, по методу Чохральского, является вхождение в состав пленки примесных ионов из растворителя [6–8], причем этими ионами наиболее сильно обогащен переходный поверхностный слой пленка/воздух [9–12]. Примесные ионы в пленках дают дополнительное по сравнению с подложкой оптическое поглощение. В частности, в пленках, выращенных на подложках  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGG) из Pb-содержащего раствора-расплава при малом переохлаждении, это дополнительное поглощение связано с электронным переходом  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  примесных ионов  $Pb^{2+}$ , а при большом переохлаждении возникают еще полосы поглощения, обусловленные межвалентными парными переходами ионов  $Pb^{2+}$  и  $Pb^{4+}$  ( $Pb^{2+} + Pb^{4+} + hv \rightarrow Pb^{3+} + Pb^{3+}$ ) и переходами с переносом заряда ( $O^{2-} + Pb^{4+} + hv \rightarrow Pb^{3+} + V_O^{2-}$ ), где  $hv$  — энергия кванта,  $V_O^{2-}$  — вакансии кислорода [7]. В последнем случае пленки приобретали фиолетовую окраску. В пленках, выращенных на подложках GGG из Bi-содержащего раствора-расплава, дополнительное поглощение связано с электронным переходом  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  примесных ионов  $Bi^{3+}$  [8].

Целью настоящей работы является сравнение люминесценции, возбужденной синхротронным излучением

(СИ) [13] в эпитаксиальных пленках гадолиний-галлиевого граната, выращенных из Pb- и Bi-содержащих растворов-расплавов.

Заметим, что после нанесения эпитаксиальной пленки на поверхность монокристаллической подложки интенсивность люминесценции, возбужденной СИ, существенно возрастает [14]. Особенности жидкофазной эпитаксии этих пленок обсуждаются в работах [7,8]. Условия роста и параметры некоторых исследованных пленок приведены в таблице ( $T_g$  — температура роста пленки,  $f_g$  — скорость ее роста,  $2h$  — суммарная толщина пленок на обеих сторонах подложки). Образцы № 1 и 2 были выращены из растворов-расплавов с разным содержанием  $Gd_2O_3$  (6.1 и 2.0 mol.% соответственно [8]). Заметим, что образец № 7 в качестве примесей содержал ионы  $Pb^{2+}$  и  $Pb^{4+}$  в отличие от образцов № 3–6 и 8, которые содержали только ионы  $Pb^{2+}$  (о валентности примесей судили по спектрам оптического поглощения [7]). Исследование спектров люминесценции в области энергий 1.5–6 eV проводилось на установке Superlumi (DESY, Гамбург, Германия) [15,16]. Установка расположена в канале СИ позитронного накопителя DORIS III. При всех измерениях спектров люминесценции нормировка на аппаратную функцию не производилась.

Под действием возбуждающего СИ эпитаксиальные пленки, как и монокристаллы GGG [17], темнели, что, по-видимому, связано с процессом образования дефектов. Со временем (через сутки) наблюдалось частичное исчезновение окраски исследованных образцов.

Спектры люминесценции  $I(\lambda)$  эпитаксиальных пленок, показанные на рисунке, содержат ряд узких полос. Как и для подложек GGG [17], наиболее интенсивными являются полосы с центрами на длинах волны  $\lambda \approx 382, 415$  и 438 nm. Они связаны с неконтролируемыми примесями или структурными дефектами кристаллической решетки.

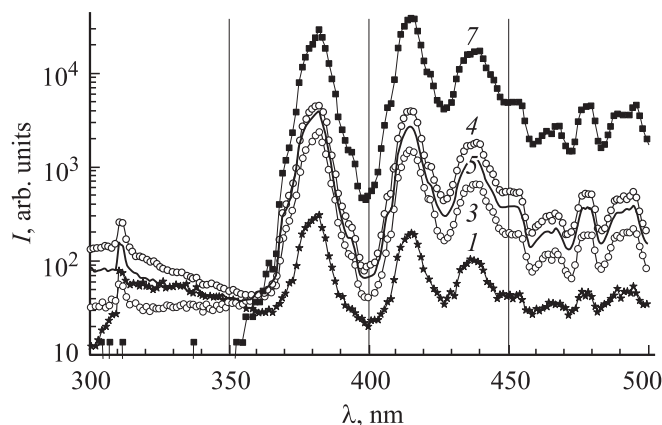
Условия роста и параметры эпитаксиальных пленок

Номер образца	Растворитель	Примесь	$T_g$ , °C	$f_g$ , $\mu\text{m}/\text{min}$	$2h$ , $\mu\text{m}$	$I_{382}$ , arb. units	$I_{415}$ , arb. units	$I_{438}$ , arb. units
1	$\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}^{3+}$	794	0.6	18.4	296	190	100
2	$\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}^{3+}$	912	0.8	22.8	2412	1474	697
3	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Pb}^{2+}$	1000	1.7	43.4	2342	1467	651
4	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Pb}^{2+}$	931	1.1	4.5	4461	3882	1751
5	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Pb}^{2+}$	931	0.8	3.1	3932	2608	1160
6	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Pb}^{2+}$	979	0.24	0.94	4629	2846	1302
7	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Pb}^{2+}-\text{Pb}^{4+}$	945	2.0	59	29 059	38 900	17 232
8	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Pb}^{2+}$	929	0.19	11.5	3148	1988	898

Соответствующие значения интенсивности люминесценции  $I_{382}$ ,  $I_{415}$  и  $I_{438}$  на этих длинах волн приведены в таблице. Полоса с максимумом на длине волны  $\lambda \approx 313 \text{ nm}$  связана с ионами  $\text{Gd}^{3+}$  [18].

Из рисунка и таблицы видно, что интенсивность люминесценции эпитаксиальной пленки на фиксированной длине волны в зависимости от условий роста (состав шихты,  $T_g$  и  $f_g$ ) может изменяться более чем на два порядка величины. В целом, пленки, выращенные из Pb-содержащего раствора-расплава, сильнее люминесцируют под действием СИ в исследуемом диапазоне длин волн, чем пленки, выращенные из Bi-содержащего раствора-расплава. При этом сильнее люминесцируют пленки, содержащие разновалентные примеси свинца (образец № 7).

Концентрация примесных ионов свинца на поверхности пленки более чем на порядок выше по сравнению с основным объемом пленки, при этом они находятся (примерно в равной концентрации) в двух- и четырехвалентном состоянии [3]. Ионы висмута являются не только компонентом растворителя, но и гранатообразующим элементом. Как следствие концентрации ионов  $\text{Bi}^{3+}$  на поверхности и в основном объеме пленки различаются слабее [5].



Спектры люминесценции  $I(\lambda)$  эпитаксиальных пленок. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Таким образом, в настоящей работе для эпитаксиальных пленок гадолиний-галлиевого граната, выращенных из Pb- и Bi-содержащих растворов-расплавов на подложках GGG, показано следующее.

- 1) По сравнению с подложкой наличие примесных ионов существенно не влияет на положение полос люминесценции, возбуждаемой СИ.
- 2) Интенсивность этой люминесценции можно варьировать более чем на два порядка величины, изменяя условия роста эпитаксиальной пленки.
- 3) Пленки, выращенные из Pb-содержащего раствора-расплава, сильнее люминесцируют под действием СИ.

## Список литературы

- [1] Ю.В. Зоренко, И.В. Констанкевич, В.В. Михайлин, В.Н. Колобанов, Д.А. Спасский. *Опт. и спектр.* **96**, 436 (2004).
- [2] В.В. Рандошкин, Н.В. Васильева, Н.Н. Сысоев. *Научно-технологии* **5**, 44 (2004).
- [3] J.M. Robertson, M.W. van Tol. *Thin Solid Films* **114**, 221 (1984).
- [4] Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах. Справочник / Под ред. Н.Н. Евтихиева, Б.Н. Наумова. Радио и связь, М. (1987). 488 с.
- [5] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненkis. *Прикладная магнитооптика*. Энергоатомиздат, М. (1990). 320 с.
- [6] G.V. Scott, J.L. Page. *J. Appl. Phys.* **48**, 1342 (1977).
- [7] В.В. Рандошкин, Н.В. Васильева, А.В. Васильев, В.Г. Плотниченко, С.В. Лавришев, А.М. Салецкий, К.В. Сташун, Н.Н. Сысоев, А.Н. Чуркин. *ФТТ* **43**, 1594 (2001).
- [8] В.В. Рандошкин, Н.В. Васильева, А.В. Васильев, В.Г. Плотниченко, Ю.Н. Пырков, А.М. Салецкий, К.В. Сташун, Н.Н. Сысоев. *Неорган. материалы* **40**, 1 (2004).
- [9] В.В. Рандошкин, А.Н. Шапошников, Г.В. Шапошникова, А.В. Ширков. *Письма в ЖТФ* **10**, 224 (1984).
- [10] Н.А. Грошенко, А.М. Прохоров, В.В. Рандошкин, А.Н. Шапошников, А.В. Ширков. *Письма в ЖТФ* **11**, 416 (1985).
- [11] Н.А. Грошенко, А.М. Прохоров, В.В. Рандошкин, А.Н. Шапошников, А.В. Ширков, Ю.Н. Степанов. *ФТТ* **27**, 1712 (1985).
- [12] Н.А. Грошенко, В.В. Рандошкин, А.Н. Шапошников, А.В. Ширков. *ЖТФ* **56**, 935 (1986).

- [13] И.М. Тернов, В.В. Михайлин, В.Р. Халилов. Синхротронное излучение и его применение. Изд-во МГУ, М. (1980). 278 с.
- [14] V.V. Randoshkin, N.V. Vasilieva, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhaylin, N.N. Petrovnin, D.A. Spassky, N.N. Sysoev, R.M. Alparov. Abstracts of the 8th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications. Alushta, Ukraine (2005). P. 149.
- [15] P. Gurtler, E. Roik, G. Zimmerer, M. Pouey. NIM **208**, 835 (1983).
- [16] H. Wilcke, W. Bohmer, R. Haensel, N. Schwentner. NIM **208**, 59 (1983).
- [17] В.В. Рандошкин, Н.В. Васильева, В.Н. Колобанов, В.В. Михайлин, Н.Н. Петровнин, Д.А. Спасский, Н.Н. Сысоев. Письма в ЖТФ **32**, 19 (2006).
- [18] В.В. Рандошкин, Н.В. Васильева, В.Г. Плотниченко, Ю.Н. Пырков, С.В. Лаврицев, М.А. Иванов, А.А. Кирюхин, А.М. Салецкий, Н.Н. Сысоев. ФТТ **46**, 1012 (2004).