УДК 535.343.2;535.37

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ АІ И Се НА ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>

© 2015 г. Д. А. Васильев<sup>\*,\*\*</sup>, Д. А. Спасский<sup>\*\*\*, \*\*\*\*</sup>, В. В. Воронов<sup>\*\*\*\*\*</sup>, В. О. Соколов<sup>\*\*</sup>, А. В. Хахалин<sup>\*\*\*\*\*\*</sup>, Н. В. Васильева<sup>\*\*\*\*\*</sup>, В. Г. Плотниченко<sup>\*\*, \*\*\*\*\*\*</sup>

\*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва

\*\*Научный центр волоконной оптики Российской академии наук, Москва

\*\*\*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына

Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

\*\*\*\*Институт физики Тартуского университета, Эстония

\*\*\*\*\*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва

\*\*\*\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

\*\*\*\*\*\*Московский физико-технический институт Государственный университет Долгопрудный

e-mail: dimaphys@gmail.com

Поступила в редакцию 23.01.2015 г.

Изучено влияние ионов Al и Ce на оптическое поглощение и люминесценцию монокристаллических пленок (Pb,Gd)<sub>3 – y</sub>Ce<sub>y</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5 – x</sub>O<sub>12</sub>, где x = 2.02, 2.09, 2.13, 2.17, 2.22 и y = 0.02, 0.06, 0.07, выращенных методом жидкофазной эпитаксии из переохлажденных растворов-расплавов на основе системы PbO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на монокристаллических подложках Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> с ориентацией (111) при концентрациях оксида алюминия 2.0, 2.1 и 2.2 мол. % и оксида церия 0.03 и 0.2 мол. % в шихте. Определен сдвиг полос поглощения уровней 5d<sub>1</sub> и 5d<sub>2</sub> ионов Ce<sup>3+</sup> в зависимости от концентрации Al в пленках. Показано, что интенсивность полос люминесценции иона Ce<sup>3+</sup> увеличивается с ростом содержания Al и Ce в пленках.

DOI: 10.7868/S0002337X15090195

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Данная работа является продолжением статьи [1], в которой показано, что с увеличением концентрации алюминия до *х* = 1.9 в эпитаксиальных пленках  $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ : Ce<sup>3+</sup>, выращенных из переохлажденных растворов-расплавов на основе системы PbO-B2O3 с концентрациями оксида алюминия *C*(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 1, 1.5 и 2 мол. % и оксида церия  $C(\text{CeO}_2) = 0.03 \text{ и } 0.2 \text{ мол.} \%$  в шихте на монокристаллических подложках гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), происходит сдвиг двух полос поглощения иона Ce<sup>3+</sup>. Уровень 5d<sub>2</sub> смещается на 5 нм с максимума полосы поглощения 346 нм для пленки Pb<sub>0.02</sub>Ce<sub>0.03</sub>Gd<sub>2.95</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (1 ат. % Ce<sup>3+</sup>) на 341 нм для пленки Pb<sub>0.03</sub>Ce<sub>0.06</sub>Gd<sub>2.91</sub>Al<sub>1.9</sub>Ga<sub>3.1</sub>O<sub>12</sub> (2 ат. % Ce<sup>3+</sup>), а уровень  $5d_1$  – с 426 на 438 нм (сдвиг на 12 нм). При этом в статье [1] показано увеличение интенсивности полосы люминесценции иона Ce<sup>3+</sup> с максимумом 550 нм в 8 раз при увеличении концентрации иона Al от 1.1 до 1.9 и увеличение ширины запрещенной зоны на 0.2 эВ. Также в статье [1] обнаружен устойчивый рост интенсивности люминесценции при увеличении энергии фотонов возбуждения в широкой области от УФ-диапазона до мягкого рентгена (220 эВ), что свидетельствует об эффективном преобразовании высокоэнергетического излучения в люминесценцию.

Интерес к материалу Gd<sub>2.97</sub>Ce<sub>0.03</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (1 ат. % Се<sup>3+</sup>) вызван обнаружением значительного световыхода до 46000 фотонов/МэВ, хорошего энергетического разрешения – 4.9% при 662 кэВ, высокой плотности -6.63 г/см<sup>3</sup>, а также отсутствием радиоактивности и гигроскопичности [2]. Монокристаллы  $Gd_{2.97}Ce_{0.03}Al_2Ga_3O_{12}$ , выращенные методом Чохральского, применяются в качестве детекторов излучения для обнаружения рентгеновских, гамма-, альфа-, бета-, нейтронных лучей и используются в устройствах медицинской визуализации [3]. Оптические свойства этого материала продолжают изучать для выяснения их зависимости от отношения концентраций Ga/Al и более четкого понимания процессов преобразования энергии возбуждения в сцинтилляционный отклик, а также влияния тушения люминесценции на эти процессы [4-6].

Целью настоящей работы являлось сравнение оптических свойств монокристаллических пленок  $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ :Се, выращенных из раствороврасплавов с более высокой концентрацией оксида алюминия по сравнению с [1] (2.0, 2.1 и 2.2 мол. %) при той же концентрации оксида церия в шихте (0.03 и 0.2 мол. %).

#### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ АІ И Се НА ПОГЛОЩЕНИЕ

Серия раствора- расплава	<i>С</i> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), мол. %	<i>С</i> (CeO <sub>2</sub> ), мол. %	$R_1$	<i>R</i> <sub>2</sub>	δ <i>t</i> ,°C	<i>h</i> <sub>max</sub> , мкм	$f_g^{\max},$ мкм/мин
Ι	2.0	0.03	35.42	15.71	985-962	15.9	0.37
II	2.1	0.03	35.81	15.69	968–964	30.4	0.34
III	2.2	0.03	36.19	15.67	969–964	17.0	0.24
IV	2.0	0.2	15.35	15.68	939–934	17.0	0.28
V	2.1	0.2	15.52	15.66	956-937	20.9	0.34
VI	2.2	0.2	15.68	15.64	957-946	19.6	0.51

Таблица 1. Состав шихты и ростовые параметры эпитаксиальных пленок Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Се

Примечание.  $\delta t$  – диапазон температур, в котором определялась температура насыщения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпитаксиальные пленки  $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ :Се были выращены на воздухе методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов на основе системы PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на монокристаллических подложках ГГГ с ориентацией (111) при концентрации  $C(Al_2O_3) = 2.0, 2.1$  и 2.2 мол. % и  $C(CeO_2) = 0.03$ и 0.2 мол. % в шихте (табл. 1). Концентрация оксида гадолиния во всех растворах-расплавах составляла 0.2 мол. %. Состав шихты для эпитаксиальных пленок характеризовался следующими мольными отношениями компонентов  $R_1$  и  $R_2$ (табл. 1):

 $R_1 = ([Ga_2O_3] + [Al_2O_3])/([Gd_2O_3] + [2CeO_2]),$  $R_2 = [PbO]/[B_2O_3].$ 

Для приготовления шихты были использованы оксиды следующих квалификаций и марок: РbO Д/СПА – "х. ч",  $B_2O_3$  – OCЧ 11-3,  $Gd_2O_3$  – ГдО-1, CeO<sub>2</sub> – ЦеО-СС,  $Ga_2O_3$  – OCЧ 15-2,  $Al_2O_3$  – "ч. д. а".

Выращено 25 образцов (пленка-подложкапленка) 10 × 15 мм из шести серий свежеприготовленных растворов-расплавов (см. табл. 1) по технологии, описанной в работе [7]. Время роста эпитаксиальных пленок при разном переохлаждении ∆*t* составляло 5, 10, 30, 60, 75, 80, 90 или 120 мин. Скорость вращения подложки – 50, 100, 124 или 132 об/мин. Для каждой серии раствороврасплавов определены максимальная толщина  $h_{\max}$  пленок и максимальная скорость роста  $f_g^{\max}$ наблюдавшиеся в экспериментах (табл. 1). Следует отметить, что с увеличением  $C(Al_2O_3)$  в шихте от 2.0 до 2.2 мол. % скорость роста пленок падала при выращивании из I-III серий растворов-расплавов с  $C(CeO_2) = 0.03$  мол. %, что свидетельствует о выходе из области роста, и возрастала при выращивании из IV-VI серий растворов-расплавов с  $C(CeO_2) = 0.2$  мол. % в шихте (табл. 1). На рис. 1 показаны вертикальное сечение политермического разреза с кривыми ликвидуса (1) и не-



**Рис. 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 (*I*) и неравновесного солидуса (*2*) с *C*(CeO<sub>2</sub>) = 0.03 мол. % (а) и *C*(CeO<sub>2</sub>) = 0.2 мол. %) (б).



Рис. 2. Микрофотография спонтанно выросших на поверхности раствора-расплава кристаллов граната состава  $Pb_{0.40}Ce_{0.03}Gd_{2.57}Al_{2.4}Ga_{2.60}O_{12}$  (левый),  $Pb_{0.49}Ce_{0.03}Gd_{2.48}Al_{2.65}Ga_{2.35}O_{12}$  (верхний правый),  $Pb_{0.44}Ce_{0.05}Gd_{2.51}Al_{1.93}Ga_{3.07}O_{12}$  (нижний правый) при росте эпитаксиальной пленки  $Pb_{0.02}Ce_{0.02}Gd_{2.96}Al_{2.17}Ga_{2.83}O_{12}$  (II-1).

равновесного солидуса (2), а также значения температуры, при которых осуществлялся рост пленок. Температура насыщения оставалась постоянной при росте пленок из I–III серий растворов-расплавов, а при росте из IV–VI серий наблюдалось ее увеличение.

При выращивании пленок из I–III серий растворов-расплавов, как и в работе [1], обнаружены две области роста. В первой области с относительно малым переохлаждением ( $\Delta t < 25^{\circ}$ C) вырастают пленки бледно-желтые, а во второй области с большим переохлаждением ( $\Delta t > 25^{\circ}$ C) — бледнофиолетовые. Все выращенные пленки из IV–VI серий растворов-расплавов были желтовато-зеленого цвета.

Выращивание эпитаксиальных пленок методом ЖФЭ при определенных переохлаждениях сопровождалось ростом спонтанных кристаллов на поверхности раствора-расплава, на стенках платинового тигля и на поверхности платинового держателя, при этом росли кристаллы граната в форме тетрагонтриоктаэдра с гранями {211}, как в работе [1], с длинами ребер тетрагона не менее 4 и 2.5 мкм (рис. 2). Приведенные на рис. 2 кристаллы росли 2 ч вместе с пленкой II—1 (табл. 2). Обнаружено, что концентрация ионов Pb в этих кристаллах примерно в 20 раз превосходит их концентрацию в пленке.

Суммарную толщину (2h) пленок, выращенных на обеих сторонах подложки, определяли методом взвешивания [7]. Определение химического состава пленок проводилось с использованием электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 3D FEG фирмы FEI. Рентгеноструктурные исследования пленок проводились на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 Da Vinsi Design (излучение  $CuK_{\alpha}$ ). Спектры пропускания пленок измеряли на спектрофотометре Lambda 900 фирмы Perkin-Elmer при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 186 до 860 нм. Спектры нормализованной оптической плотности D/2h рассчитывали из спектров пропускания по формуле  $D = [\ln(T_{sab}/T_{sam})]$ , где  $T_{sab}$  – спектр пропускания подложки и  $T_{sam}$  – спектр пропускания образца. Измерения спектров лю-

Пленка	<i>С</i> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), мол. %	<i>С</i> (CeO <sub>2</sub> ), мол. %	Состав пленки	t <sub>g</sub> ,°C	Δt,°C	<i>h</i> , мкм	λ <sub>Ce</sub> , нм	
							$5d_1$	5 <i>d</i> <sub>2</sub>
I-1	2.0	0.03	$Pb_{0.02}Ce_{0.02}Gd_{2.96}Al_{2.13}Ga_{2.87}O_{12}$	962	8	15.9	435.8	342.5
II-1	2.1	0.03	$Pb_{0.02}Ce_{0.02}Gd_{2.96}Al_{2.17}Ga_{2.83}O_{12}$	964	3	30.4	437	340.9
III-1	2.2	0.03	$Pb_{0.01}Ce_{0.02}Gd_{2.97}Al_{2.02}Ga_{2.98}O_{12}$	963	4	17.0	434.7	325.9
IV-1	2.0	0.2	$Pb_{0.02}Ce_{0.06}Gd_{2.93}Al_{2.09}Ga_{2.91}O_{12}$	934	4	17.0	437.9	341.9
V-1	2.1	0.2	$Pb_{0.04}Ce_{0.07}Gd_{2.89}Al_{2.13}Ga_{2.87}O_{12}$	925	21	20.9	438.2	341.7
VI-1	2.2	0.2	$Pb_{0.02}Ce_{0.06}Gd_{2.92}Al_{2.22}Ga_{2.78}O_{12}$	925	25	18.2	438.6	340.4

Таблица 2. Ростовые характеристики эпитаксиальных пленок Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Се

Примечание.  $t_g$  – температура роста,  $\Delta t$  – переохлаждение.



**Рис. 3.** Спектры люминесценции при возбуждении на 340 нм подложки ГГГ (*1*) и пленок, выращенных из растворов-расплавов с *C* (CeO<sub>2</sub>) = 0.03%, III-1 (*2*), I-1 (*3*), II-1 (*4*) (a); пленок, выращенных из растворов-расплавов с *C*(CeO<sub>2</sub>) = 0.2%, IV-1 (*1*), V-1 (*2*) и VI-1 (*3*) (б) (см. табл. 2).

минесценции и возбуждения в видимой и ультрафиолетовой областях проводились на спектроскопической установке на основе спектрографа LOT-Oriel MS-257. Были измерены спектры люминесценции в области 350–850 нм и спектры возбуждения люминесценции образцов в области 300–500 нм при комнатной температуре. При измерении спектров люминесценции при возбуждении длиной волны 440 нм перед входной шелью спектрографа устанавливался фильтр OC-11, поглощающий излучение короче 510 нм. Спектры люминесценции нормировались на аппаратную функцию установки.



Рис. 4. Спектры люминесценции эпитаксиальных пленок при возбуждении на 440 нм, выращенных из растворов-расплавов с C (CeO<sub>2</sub>) = 0.03%, III-1 (1), I-1 (2), II-1 (3) (a); пленок, выращенных из растворов-расплавов с C (CeO<sub>2</sub>) = 0.2%, IV-1 (1), V-1 (2), VI-1 (3) (б) (см. табл. 2).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Люминесценция ионов Ce<sup>3+</sup> наблюдалась во всех пленках, выросших из 6 серий раствороврасплавов. Для сравнения спектров люминесценции из каждой серии была выбрана пленка, которая имела максимальную интенсивность (табл. 2).

Спектры люминесценции выращенных пленок представлены на рис. 3 и 4. Они представляют собой широкую неэлементарную полосу с максимумом при 550 нм, вызванную излучательными переходами  $5d^{-2}F_{7/2, 5/2}$  в ионах Ce<sup>3+</sup>. Интенсивность люминесценции Ce<sup>3+</sup> в пленках, выращенных



**Рис. 5.** Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности D/2h от частоты для эпитаксиальных пленок, выращенных из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.03$  (а) и 0.2 мол. % (б): а – I-1 (I), II-1 (2), III-1 (3); б – IV-1 (I), V-1 (2), VI-1 (3) (см. табл. 2).

из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2) = 0.03$  мол. %, возрастает по мере увеличения концентрации Al в пленке при возбуждении на 340 нм в 2.5 раза и при возбуждении на 440 нм в 3 раза. Максимальной интенсивностью люминесценции при возбуждении на 340 нм (рис. 3а) и на 440 нм (рис. 4а) обладает пленка Pb<sub>0.02</sub>Ce<sub>0.02</sub>Gd<sub>2.96</sub>Al<sub>2.17</sub>Ga<sub>2.83</sub>O<sub>12</sub> (II-1), которая имеет максимальную концентрацию ионов Al (x == 2.17) и 0.7 ат. % Ce<sup>3+</sup>. В спектрах люминесценции пленок III-1 и II-1, представленных на рис. За в диапазоне длин волн от 350 до 450 нм, наблюдаются дополнительные полосы люминесценции, которые соответствуют люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  низкой концентрации [8]. По-видимому, это свечение наблюдается от подложки ГГГ, содержащей ионы  $Tb^{3+}$ , спектр которой приведен на рис. За, кривая *1*. Возбуждающее излучение лишь частично поглощается ионами Ce<sup>3+</sup> вследствие их низкой концентрации.

В пленках, выращенных из растворов-расплавов с  $C(CeO_2) = 0.2$  мол. %, свечение Tb<sup>3+</sup> исчезает, поскольку возбуждающее излучение полностью поглощается ионами Се<sup>3+</sup> из-за их возросшей концентрации (рис. 3б). Интенсивность люминесценции Ce<sup>3+</sup> в этих пленках возрастает по мере увеличения концентрации Al при возбуждении на 340 нм в 5 раз (рис. 3б) и при возбуждении на 440 нм в 3 раза (рис. 4б). Максимальной интенсивностью люминесценции при возбуждении на 340 и 440 нм обладает пленка  $Pb_{0.02}Ce_{0.06}Gd_{2.92}Al_{2.22}Ga_{2.78}O_{12}$  (VI-1) (x = 2.22), coдержащая 2 ат. % Се<sup>3+</sup>. Эксперименты показали, что интенсивность полос люминесценции пленки Pb<sub>0 02</sub>Ce<sub>0 06</sub>Gd<sub>2 92</sub>Al<sub>2 22</sub>Ga<sub>2 78</sub>O<sub>12</sub> (VI-1) увеличилась при возбуждении на 340 нм в 1.2 раза и на 440 нм в 1.5 раза по сравнению с интенсивностью люминесценции пленки Рb<sub>0.02</sub>Ce<sub>0.02</sub>Gd<sub>2.96</sub>Al<sub>2.17</sub>Ga<sub>2.83</sub>O<sub>12</sub> (II-1). Этот рост связан с увеличением концентрации Al x от 2.17 до 2.22 и ионов Ce<sup>3+</sup> от 0.7 до 2 ат. %.

Спектральные зависимости нормализованной оптической плотности пленок представлены на рис. 5. Полоса поглощения на длине волны 276 нм (36230 см<sup>-1</sup>) соответствует, согласно [7], электронному переходу  ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{1}$  ионов Pb<sup>2+</sup>(6s<sup>2</sup>) {Pb<sup>2+</sup> (6s<sup>2</sup>,  ${}^{1}S_{0}$ )  $\rightarrow$  Pb<sup>2+</sup> (6s<sup>1</sup> 6p<sup>1</sup>,  ${}^{3}P_{1}$ )}. Две широкие полосы поглощения соответствуют электронному переходу 4 $f({}^2F_{5/2,7/2})$ —5d ионов Се<sup>3+</sup>. Для пленок I-1 и II-1, выросших из растворов-расплавов с  $C(Al_2O_3) = 2.0$  и 2.1 мол. %, наблюдается сдвиг полос поглощения уровня 5*d*<sub>1</sub> от 435.8 нм (22950 см<sup>-1</sup>) до 437 нм (22880 см<sup>-1</sup>) на 1.2 нм в длинноволновую часть спектра, а уровня  $5d_2$  – от 342.5 нм (29200 см<sup>-1</sup>) до 340.9 нм (29330 см<sup>-1</sup>) на 1.6 нм в коротковолновую при увеличении концентрации иона Al x от 2.13 до 2.17 (рис. 5а). Пленка III-1, выросшая из раствора-расплава с  $C(Al_2O_3) = 2.2$  мол. %, имеет x = 2.06, что значительно ниже концентрации Al в пленках I-1 и II-1, поэтому на спектральной зависимости нормализованной оптической плотности этой пленки полоса поглощения уровня  $5d_1$ смещается в коротковолновую часть спектра, а



**Рис. 6.** Спектры возбуждения люминесценции на длине волны 530 нм эпитаксиальных пленок, выращенных из растворов-расплавов с C (CeO<sub>2</sub>) = 0.2% в шихте: IV-1 (*1*), V-1 (*2*), VI-1 (*3*) (см. табл. 2).

уровня 5*d*<sub>2</sub> – в длинноволновую по отношению к полосам поглощения пленок I-1 и II-1.

Увеличение  $C(\text{CeO}_2)$  от 0.03 до 0.2 мол. % в шихте приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения уровня  $5d_1$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в пленках в 4 раза. Для пленок IV-1, V-1 и VI-1, выросших из растворов-расплавов с  $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.0$ , 2.1 и 2.2 мол. %, наблюдается сдвиг полос поглощения уровня  $5d_1$  в длинноволновую часть спектра с 437.9 нм (22840 см<sup>-1</sup>) на 438.6 нм (22800 см<sup>-1</sup>) (сдвиг на 0.7 нм), а уровня  $5d_2$  – в коротковолновую с 341.9 нм (29250 см<sup>-1</sup>) на 340.4 нм (29380 см<sup>-1</sup>) (сдвиг на 1.5 нм) при увеличении *x* от 2.09 до 2.22 (рис. 56).

Спектры возбуждения люминесценции на длине волны 530 нм для пленок IV-1, V-1 и VI-1 представлены на рис. 6. Спектры были нормированы по интенсивности полосы с максимумом при 450 нм. Наблюдаются две полосы, соответствующие переходам f-d в ионах Ce<sup>3+</sup>.

Различие в поверхности наиболее интенсивно люминесцирующих пленок II-1 и VI-1, выросших из растворов-расплавов с  $C(\text{CeO}_2)$  0.03 и 0.2 мол. % в шихте, представлено на рис. 7. Как видно, поверхность не гладкая и состоит из сростков монокристаллических зерен с длиной ребра не более 6 мкм (рис. 7а) и не более 4 мкм (рис. 7б), ориентированных как по направлению оси [111], так и в плоскости подложки. На рентгеновских дифрактограммах, записанных в режиме  $\theta/2\theta$ -сканирования, наблюдались только сильные отражения 444 и 888 от пленки VI-1 и такие же слабые от-





**Рис.** 7. Фотографии поверхности пленок  $Pb_{0.02}Ce_{0.02}Gd_{2.96}Al_{2.17}Ga_{2.83}O_{12}$  (II-1) (a) и  $Pb_{0.02}Ce_{0.06}Gd_{2.92}Al_{2.22}Ga_{2.78}O_{12}$  (VI-1) (б).

ражения от подложки, экранированной пленкой (рис. 8). По положению пиков были определены параметры элементарных ячеек подложки *a<sub>s</sub>*= = 12.3829 Å и пленки  $a_f$  = 12.269 Å (относительное рассогласование параметров решеток ( $\Delta a_s - a_f$ )/ $a_f$ составляет 0.9%). Значение параметра для подложки соответствует известным значениям параметра для ГГГ по базе данных JCPDS № 76-2290. Присутствие отражений только одного типа указывает на то, что пленки или являются монокристаллическими, или обладают совершенной аксиальной текстурой. Запись асимметричных отражений типа 880 и 12.60, приведенных на рис. 8, свидетельствует о том, что у пленки VI-1 и подложки ГГГ совпадают не только кристаллографические направления [111], но и все другие. Таким образом, пленка VI-1 эпитаксиально наложена на подложку и является монокристаллической.



**Рис. 8.** Асимметричные отражения 880 и 12.60 при азимутальном сканировании подложки ГГГ и пленки  $Pb_{0.02}Ce_{0.06}Gd_{2.92}Al_{2.22}Ga_{2.78}O_{12}$  (VI-1).

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЖФЭ выращены 25 пленок на подложках ГГГ с ориентацией (111) из раствороврасплавов на основе системы PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с  $C(Al_2O_3) = 2.0, 2.1$  и 2.2 мол. % и с  $C(CeO_2) = 0.03$  и 0.2 мол. % в шихте. На спектральных зависимостях нормализованной оптической плотности пленок наблюдались две широкие полосы поглощения ионов Ce<sup>3+</sup>, соответствующие электронному переходу 4*f*(<sup>2</sup>*F*<sub>5/2, 7/2</sub>)-5*d*, и полоса поглощения

примесного иона Pb<sup>2+</sup> с максимумом на длине волны 276 нм, соответствующая электронному переходу  ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{1}$ . При увеличении концентрации Al в пленках наблюдался сдвиг полос поглощения уровня 5d<sub>1</sub> ионов Ce<sup>3+</sup> в длинноволновую часть спектра, а уровня 5d<sub>2</sub> – в коротковолновую. Наиболее интенсивная люминесценция ионов Ce<sup>3+</sup> наблюдалась в пленке Pb<sub>0.02</sub>Ce<sub>0.06</sub>Gd<sub>2.92</sub>Al<sub>2.22</sub>Ga<sub>2.78</sub>O<sub>12</sub> с концентрациями Al x = 2.22 и ионов Ce<sup>3+</sup> 2 ат. %. Работа поддержана Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова, а также при финансовой поддержке программы Mobilitas ESF (грант МТТ83) и Эстонского совета по исследованиям (институциональное финансирование исследований IUT02-26).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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<sup>3+</sup> Ions in Gd<sub>3</sub>(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Epitaxial Films // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. Issue 11. P. 4687–4692.
- Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Yu., Fukabori A., Yoshikawa A. 2 Inch Diameter Single Crystal Growth and Scintillation Properties of Ce:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // J. Crys. Growth. 2012. V. 352. P. 88–90.
- Yoshikaakayuki A., Yanagida T., Kamada K., Sato H., Tsutsumi K., Endo T., Ito Sh. Garnet-Type Crystal for Scintillator and Radiation Detector Using the Same: Patent Application Publication. US 2013/0306874 A1. 2013. Nov. 21.

- Ogieglo Joanna M., Katelnikovas A., Zych, A., Justel Th., Meijerink A. Luminescence and Luminescence Quenching in Gd<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Scintillators Doped with Ce<sup>3+</sup>// J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 12. P. 2479–2484.
- Yanagida T., Kamada K., Fujimoto Yu., Yagi H., Yanagitani T. Comparative Study of Ceramic and Single Crystal Ce:GAGG Scintillator // J. Opt. Mater. 2013. V. 35. P. 2480–2485.
- 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<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (GAGG:Ce) Scintillator in Gamma-Ray Spectrometry // J. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A. 2013. V. 712. P. 34–40.
- Васильева Н.В., Рандошкин В.В., Плотниченко В.Г., Пырков Ю.Н., Воронов В.В., Галстян А.М., Сысоев Н.Н. Влияние примесного иона свинца на оптическое поглощение эпитаксиальных пленок Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Pb // Неорган. материалы. 2008. V. 44. № 1. С. 82–87.
- Van der Weg W.F., Popma Th. J.A., Vink A.T. Concentration Dependence of UV and Electron-Excited Tb<sup>3+</sup> Luminescence in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>// J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 5450–5456.