

УДК 535.343.2;535.548

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Gd_2O_3 В Bi -СОДЕРЖАЩЕМ РАСТВОРЕ-РАСПЛАВЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК $Gd_3Ga_5O_{12}$

© 2009 г. В. В. Рандошкин*, Н. В. Васильева*, В. Н. Колобанов**, В. В. Михайлин**, Н. Н. Петровни**, Д. А. Спасский***, Н. Н. Сысоев**

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

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

***Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
e-mail: natashav@ok.ru

Поступила в редакцию 13.02.2008 г.

Методом жидкофазной эпитаксии на подложках $Gd_3Ga_5O_{12}$ с ориентацией (111) из переохлажденного раствора-расплава на основе Bi_2O_3 – B_2O_3 с разной концентрацией Gd_2O_3 выращены монокристаллические пленки гадолиний-галлиевого граната. Измерены спектры люминесценции выращенных пленок, возбуждаемой немонахроматизованным синхротронным излучением рентгеновского диапазона, а также при селективном возбуждении ультрафиолетовым синхротронным излучением при температурах 10 и 300 К. Обсуждена люминесценция ионов Bi^{3+} .

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллические пленки на основе гадолиний-галлиевого граната (ГГГ), выращиваемые методом жидкофазной эпитаксии из переохлажденного раствора-расплава, – перспективные лазерные и рентгенографические материалы [1]. Одним из отличий эпитаксиальных пленок от их объемных монокристаллических аналогов является наличие дополнительного оптического поглощения, которое обусловлено примесными ионами, входящими в состав пленок из раствора-расплава и материала тигля [2–4]. Так, при использовании раствора-расплава на основе системы Bi_2O_3 – B_2O_3 примесью являются ионы Bi^{3+} и Pt^{3+} [3, 4]. Самым длинноволновым поглощательным переходом на ионах висмута является переход $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ с максимумом полосы поглощения на длине волны $\lambda_{\max} = 290$ нм.

О структурном несовершенстве монокристаллов гранатов можно судить, регистрируя спектры рентгенолюминесценции [5, 6], катодолуминесценции [7, 8], ультрафиолетовой люминесценции [9–11] и люминесценции, возбуждаемой синхротронным излучением (СИ) [12, 13].

В спектрах катодолуминесценции [8] и ультрафиолетовой люминесценции [11] объемного монокристалла ГГГ наблюдается широкая полоса (“колокол”) в диапазоне длин волн $\lambda = 260$ – 440 нм с максимумом на длине волны $\lambda_{\max} \approx 290$ нм, на фоне которой расположен узкий пик люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 313$ нм, связанный с ионом Gd^{3+} .

Единственный узкий пик люминесценции на фоне “колокола” наблюдался также в спектрах рентгенолюминесценции объемных монокристаллов $Y_3Ga_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ) [5, 6], в спектрах катодолуминесценции монокристаллов ГГГ и $Gd_3(Sc,Ga)_5O_{12}$ [7, 10], в то время как в спектрах катодолуминесценции монокристаллов $Nd_3Ga_5O_{12}$, $Sm_3Ga_5O_{12}$, $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ и ИАГ наблюдался только “колокол” [7, 10].

В спектре люминесценции монокристалла ГГГ, возбуждаемой немонахроматизованным СИ рентгеновского диапазона с энергией фотонов $h\nu \approx 2$ – 70 кэВ, имеет место ряд узких полос (“гребенка”), причем наиболее интенсивной является коротковолновая полоса с $\lambda_{\max} \approx 380$ нм, а распределение остальных полос по интенсивности зависит от условий выращивания монокристалла [13]. В частности, для пластины объемного монокристалла ГГГ с ориентацией (111) следующая по интенсивности полоса расположена на длине волны $\lambda_{\max} \approx 420$ нм, а для ориентации (110) – на длине волны $\lambda_{\max} \approx 600$ нм.

Спектр люминесценции при возбуждении немонахроматизованным СИ рентгеновского диапазона монокристалла $Gd_3(Sc,Ga)_5O_{12}$, легированного Cr, также имеет вид “гребенки”, причем наиболее интенсивная полоса, не связанная с Cr, расположена на $\lambda_{\max} \approx 420$ нм [13]. В спектре люминесценции при возбуждении немонахроматизованным СИ рентгеновского диапазона монокристалла $(Gd,Ca)_3(Mg,Zr,Ga)_5O_{12}$ “гребенка” наблюдается на фоне колокола в диапазоне длин волн $\lambda \approx 260$ – 550 нм с максимумом

на длине волны $\lambda_{\max} \approx 380$ нм [13]. При этом максимальная интенсивность люминесценции в (Gd, Ca)₃(Mg,Zr,Ga)₅O₁₂ существенно выше, чем в ГГГ, что объясняется менее совершенной кристаллической структурой (Gd,Ca)₃(Mg,Zr,Ga)₅O₁₂.

В спектре люминесценции эпитаксиальной пленки ИАГ при селективном возбуждении СИ в области фундаментального поглощения на фоне “колокола” расположена “гребенка” с наиболее интенсивными полосами на $\lambda_{\max} \approx 313$ и 403 нм [12]. Наличие пиков на длинах волн $\lambda_{\max} \approx 307.5$, 313 и 314 нм авторы [11] связывают с фоновыми примесями ионов Gd³⁺, на длине волны $\lambda_{\max} \approx 403$ нм – с примесями ионов Nd³⁺, а на длинах волн $\lambda_{\max} \approx 380$, 435, 475–490 нм – с примесями ионов Tb³⁺. Заметим, что в объемных монокристаллах ИАГ, активированных ионами Tb³⁺, полосы люминесценции расположены на длинах волн $\lambda_{\max} \approx 495$, 550, 590, 630, 676, 689 нм, а в эпитаксиальных пленках ГГГ, активированных ионами Tb³⁺, – на длинах волн $\lambda_{\max} \approx 490$, 545, 585, 625, 667 и 689 нм [14–16].

Цель настоящей работы – исследование люминесценции, возбуждаемой СИ в эпитаксиальных пленках ГГГ, выращенных из раствора-расплава на основе системы Bi₂O₃–B₂O₃ с разной концентрацией Gd₂O₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе ростовых экспериментов, детали которых приведены в [3, 4], концентрация оксида гадолиния изменялась от 1.0 до 7.0 мол. %. С ростом концентрации повышалась температура насыщения, и, как следствие, температура роста (t_g) пленок, а концентрация Bi³⁺ в пленках уменьшалась.

Суммарную толщину (2h) пленок, выращенных на обеих сторонах подложки, определяли взвешиванием подложки перед ее погружением в раствор-расплав, а затем подложки с выращенной эпитаксиальной структурой (пленка/подложка/пленка). При этом пренебрегали количественным различием состава пленки и подложки.

Спектры пропускания пленок снимали с помощью спектрофотометра Lambda 900 фирмы Perkin-Elmer. Для выделения поглощения в выращенных пленках из общего поглощения в эпитаксиальных структурах предварительно измеряли спектры пропускания подложек, предназначенных для выращивания пленок.

Исследования спектров люминесценции при возбуждении немонохроматизованным СИ рентгеновского диапазона с энергией фотонов от 2 до 70 кэВ проводили на установке в канале синхротронного излучения накопителя “Сибирь-2” (энергия электронов 2.5 ГэВ) (Курчатовский центр синхротронного излучения, Москва) [13], а при селективном возбуждении СИ с энергией фотонов, варьируемой

Условия роста и параметры эпитаксиальных пленок

№ образца	Gd ₂ O ₃ , мол. %	t_g , °C	f_g , мкм/мин	2h, мкм
1	2.0	794	0.6	18.4
2	6.1	912	0.8	22.8
3	6.5	1045	2.7	80.3

в диапазоне от 4 до 30 эВ, – на установке Superlumi (DESY, Гамбург, Германия) [12, 14, 15].

Условия роста и параметры образцов приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выращивании эпитаксиальных пленок ГГГ из растворов-расплавов на основе системы Bi₂O₃–B₂O₃ происходит изоморфное изовалентное замещение ионов Gd³⁺ (ионный радиус $r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.06$ Å в кислородном окружении) на ионы Bi³⁺ ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17$ Å) в додекаэдрической подрешетке. В связи с этим крупный ион висмута искажает кристаллическую решетку граната, увеличивая параметр решетки пленки и вызывая ее сжатие.

В спектрах оптического поглощения пленок обнаружена полоса поглощения с максимумом на длине волны $\lambda = 290$ нм (34480 см^{-1}), обусловленная электронным переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ионов Bi³⁺ ($6s^2$) (рис. 1).

На рис. 2 приведены спектры люминесценции $I(\lambda)$ эпитаксиальных пленок ГГГ при возбуждении немонохроматизованным СИ рентгеновского диапазона ($h\nu \sim 2\text{--}70$ кэВ). Как и для объемных монокристаллов ГГГ, наиболее интенсивными являются

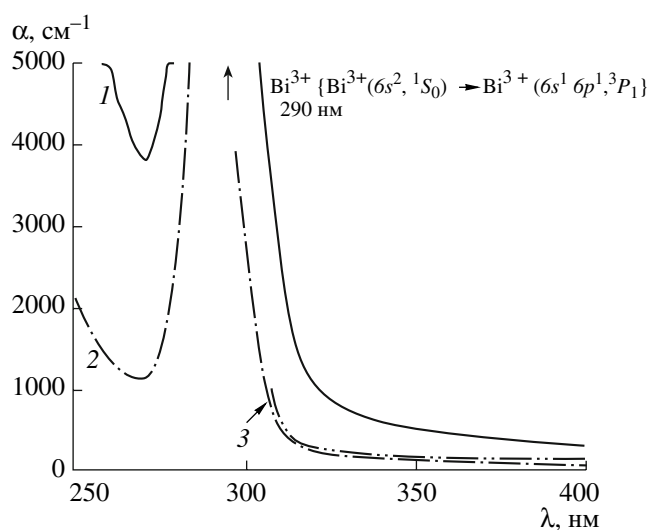


Рис. 1. Спектры оптического поглощения эпитаксиальных пленок ГГГ (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице).

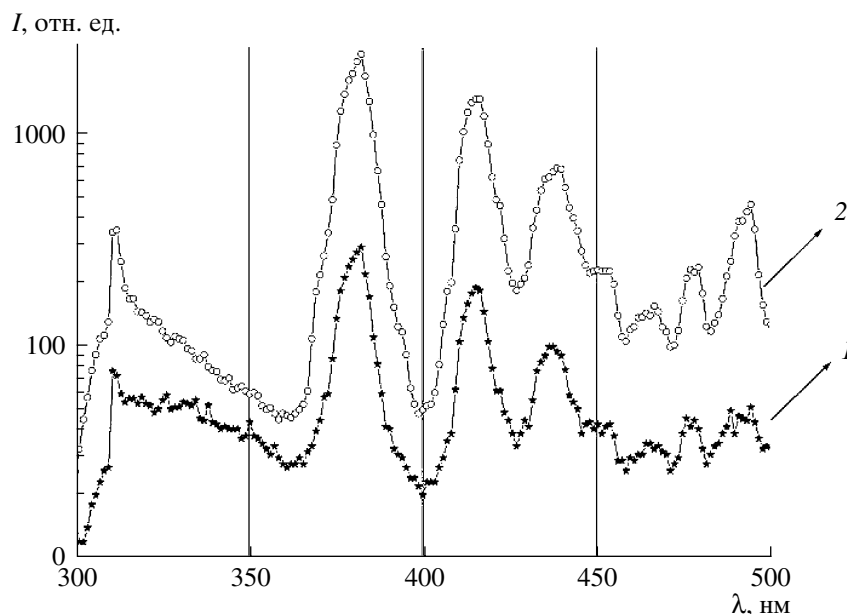


Рис. 2. Спектры люминесценции эпитаксиальных пленок ГГГ при возбуждении немонохроматизованным СИ рентгеновского диапазона при температуре 300 К (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице).

полосы с центрами на длинах волны $\lambda_{\max} \approx 382, 415$ и 438 нм. Это позволяет сделать вывод о том, что основной вклад в люминесценцию (рис. 2) дает подложка, поскольку пленка является практически прозрачной для излучения с $h\nu \sim 2\text{--}70$ кэВ.

Этот вывод подтверждают результаты работы [17], где наблюдалась ультрафиолетовая люминесценция монокристаллов и пленок ГГГ, возбуждаемая излучением дейтериевой лампы. Спектр люминесценции пластины ГГГ имел вид “гребенки”, причем наиболее интенсивная полоса была расположена на длине волны $\lambda_{\max} \approx 706$ нм. Если на поверхность этой пластины ГГГ нанесена эпитаксиальная пленка ГГГ, то вместо “гребенки” имеет место широкая полоса с небольшой интенсивностью в диапазоне $\lambda = 400\text{--}750$ нм. В отличие от СИ излучение дейтериевой лампы не доходит до подложки, поскольку практически полностью поглощается пленкой ГГГ.

Полосы в “гребенке” (рис. 2) не могут быть связаны с ионами Tb^{3+} , люминесцирующими при аналогичных условиях на других длинах волн [14–16], а также с ионами Bi^{3+} , поскольку практически такой же спектр люминесценции наблюдается для пленок ГГГ, выращенных из раствора-расплава $\text{PbO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ [18]. Хотя спектрально-люминесцентные свойства ионов Bi^{3+} и Pb^{2+} весьма похожи, спектры люминесценции (рис. 2) следует связать со структурными несовершенствами подложки ГГГ.

Из рис. 2 видно, что интенсивность люминесценции для образцов 1 и 2 (см. таблицу), имеющих близкие значения h и f_g , различается практически на порядок. Основное отличие этих образцов состоит в разных температурах роста и концентрациях Gd_2O_3 в

растворе-расплаве и, следовательно, в разном содержании ионов висмута в пленке. Образец 1, в котором содержание ионов Bi^{3+} выше, сильнее поглощает СИ рентгеновского диапазона, поэтому интенсивность полос люминесценции в “гребенке” (рис. 2) для него ниже, чем для образца 2.

Спектры люминесценции эпитаксиальной пленки при селективном возбуждении СИ имеют вид “колокола”, расположенного в диапазоне $\lambda = 380\text{--}750$ нм (рис. 3 и 4). Следует заметить, что “провал” в районе $\lambda = 540$ нм наблюдается и для других монокристаллов, исследованных на установке Superlumi, поэтому не исключено, что это – систематическая ошибка.

Из рис. 3 следует, что при изменении температуры от 10 (кривая 1) до 300 К (кривая 2) максимум полосы люминесценции смещается в длинноволновую область на $\Delta\lambda = 5$ нм, при этом интенсивность люминесценции уменьшается всего на 20%. Кривая 3 на рис. 3 получена для образца, поверхностный слой которого толщиной ~ 0.5 мкм удален путем помещения в нагретую ортофосфорную кислоту. Видно, удаление несовершенного поверхностного слоя приводит к росту интенсивности люминесценции в 1.4 раза.

На рис. 4 приведены спектры люминесценции, возбуждаемые СИ в образце 3 с удаленным поверхностным слоем на разных длинах волн, которые соответствуют фундаментальному поглощению (кривая 1), краю фундаментального поглощения (кривая 2) и краю полосы поглощения иона Bi^{3+} (области прозрачности ГГГ). Заметим, что полоса с $\lambda_{\max} = 313$ нм, как и на рис. 3, связана с ионами Gd^{3+} .

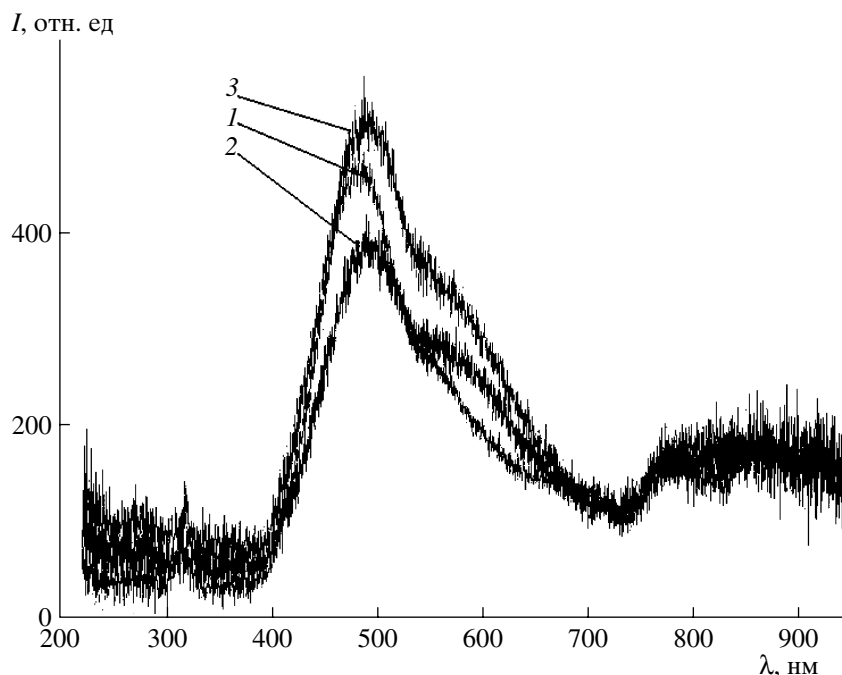


Рис. 3. Спектры люминесценции образца 3 при возбуждении СИ на длине волны 82.6 нм до (1, 2) и после (3) удаления поверхностного слоя при температуре 10 (1) и 300 К (2, 3).

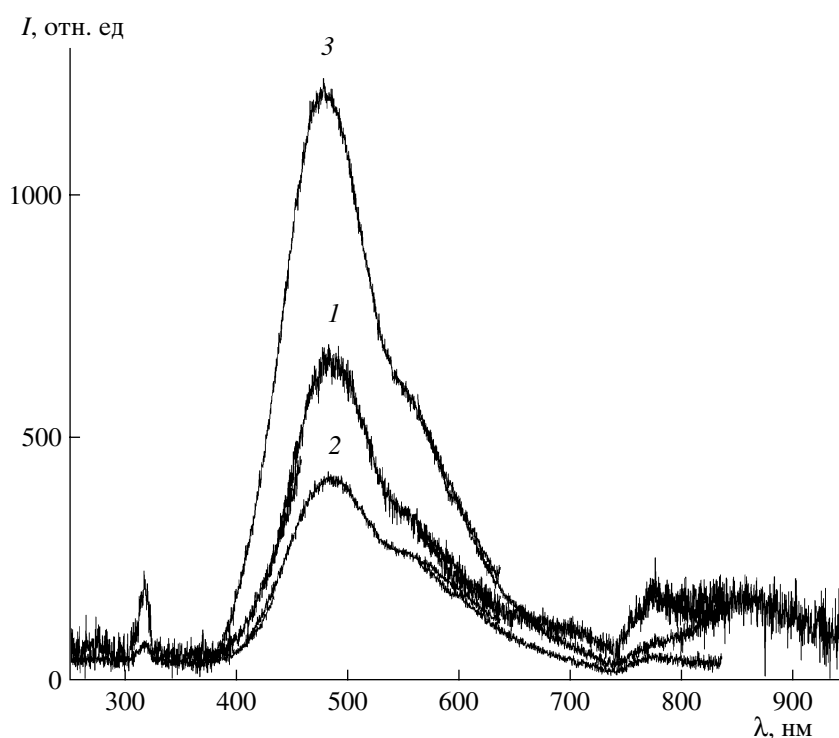


Рис. 4. Спектры люминесценции образца 3 с удаленным поверхностным слоем при температуре 10 К, возбуждаемой СИ на длинах волн 83.0 (1), 218 (2) и 300 нм (3).

Спектр люминесценции монокристалла $(Gd, Ca)_3(Mg, Zr, Ga)_5O_{12}$ [13], выращенных по методу Чохральского (с существенно большей скоростью роста, чем эпитаксиальные пленки), также имеет вид “колокола”, однако он по сравнению с приведен-

ным на рис. 3 и 4 более чем на 100 нм сдвинут в коротковолновую область спектра. Кроме того, для эпитаксиальных пленок не наблюдается существенного изменения формы спектра люминесценции (рис. 3) при изменении температуры от 10 до 300 К,

что характерно для многих монокристаллов гранатов [5, 6].

Мы полагаем, что “колокол” (рис. 3 и 4), впервые наблюдавшийся нами в эпитаксиальных пленках ГГГ, связан с люминесценцией примесных ионов Bi^{3+} . Заметим, что в [19] пик в спектре рентгенолюминесценции монокристаллов ГГГ, содержащих от ~0.126 мол. % Bi, который наблюдался в диапазоне 440–560 нм, также связан с ионами Bi^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы эпитаксиальные пленки ГГГ, выращенные из раствора-расплава на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$.

Показано, что спектр люминесценции, возбуждаемой немонохроматизованным СИ рентгеновского диапазона, имеет вид “гребенки”, причем интенсивность люминесценции возрастает при увеличении концентрации оксида гадолиния в растворе-расплаве.

При селективном возбуждении СИ ультрафиолетового диапазона спектр люминесценции имеет вид “колокола”, максимум интенсивности которого при изменении температуры от 10 до 300 К смещается на 5 нм в длинноволновую область.

Определено, что удаление поверхностного слоя приводит к росту интенсивности люминесценции.

Спектр люминесценции виде “колокола” при селективном возбуждении СИ связан с ионами Bi^{3+} .

Авторы благодарят Ю.Н. Пыркова за помощь в выполнении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рандошкин В.В., Васильева Н.В., Сысоев Н.Н. Эпитаксиальные пленки на основе гадолиний-галлиевого граната как перспективный магнитооптический и оптически-активный материал // Наукоемкие технологии. 2004. № 11. С. 44–50.
2. Рандошкин В.В., Васильева Н.В., Васильев А.В. и др. Рост и оптическое поглощение эпитаксиальных пленок, выращенных из раствора-расплава $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$ на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ // ФТТ. 2001. Т. 43. № 9. С. 1594–1599.
3. Рандошкин В.В., Васильева Н.В., Васильев А.В. и др. Влияние примесного иона висмута на оптическое поглощение эпитаксиальных пленок $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(\text{Bi})$ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 1. С. 62–66.
4. Васильева Н.В., Рандошкин В.В., Плотниченко В.Г. и др. Эпитаксиальные пленки $(\text{Bi}, \text{Gd})_3(\text{Ga}, \text{Pt})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, выращенные методом жидкофазной эпитаксии // Поверхность. 2008. № 1. С. 54–57.
5. Батыгов С.Х., Воронько Ю.К., Маргуани Н.Г. и др. Рентгенолюминесценция иттрий-галлиевого граната // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. № 3. С. 614–618.
6. Батыгов С.Х., Воронько Ю.К., Маргуани Н.Г., Осико В.В., Рыскин Н.Н. Рекомбинационная люминесценция собственных и примесных дефектов в кристаллах со структурой граната // Труды ИОФАН. 1991. Т. 29. С. 101–140.
7. Валбис Я.А., Волженская Л.Г., Дубов Ю.Г. и др. Центры люминесценции в монокристаллических соединениях иттрий алюминиевого граната, легированных изоэлектронной примесью скандия // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 5. С. 1058–1063.
8. Зоренко Ю.В. Изоэлектронные примеси как центры люминесценции в оксидах со структурой граната // Опт. и спектр. 1998. Т. 84. № 6. С. 945–949.
9. Андрийчук В.А., Волженская Л.Г., Захарко Я.М., Зоренко Ю.В. Природа ультрафиолетовой люминесценции монокристаллов гадолиний-галлиевого граната // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 237–239.
10. Волженская Л.Г., Зоренко Ю.В., Пацаган Н.И., Паиковский М.В. Особенности люминесцентных свойств монокристаллических соединений $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, полученных из расплава и раствора-расплава // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 1. С. 135–140.
11. Зоренко Ю.В., Паиковский М.В., Батенчук М.М. и др. Антиузельные дефекты в люминесценции кристаллофосфоров со структурой граната // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 5. С. 776–780.
12. Зоренко Ю.В., Констанкевич И.В., Михайлин В.В. и др. Люминесценция экситонов в монокристаллических соединениях гранатов // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 2. С. 280–287.
13. Рандошкин В.В., Васильева Н.В., Колобанов В.Н. и др. Люминесценция Gd-содержащих монокристаллов гранатов при возбуждении синхротронным излучением // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 5. С. 19–23.
14. Рандошкин В.В., Васильева Н.В., Колобанов В.Н. и др. Tb-содержащие монокристаллы гранатов как материал для рентгенографических экранов // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 22. С. 1–5.
15. Васильева Н.В., Рандошкин В.В., Колобанов В.Н. и др. Спектрально-люминесцентные свойства эпитаксиальных пленок гадолиний-галлиевого граната, легированного тербием // ФТТ. 2007. Т. 49. № 3. С. 460–464.
16. Васильева Н.В., Рандошкин В.В., Колобанов В.Н. и др. Выращивание и исследование спектрально-люминесцентных свойств эпитаксиальных пленок гадолиний-галлиевого граната, легированных тербием // Тез докл. VI Междунар. конф. “Рост монокристаллов и тепломассоперенос”. Т. 1. Обнинск, 2005. С. 95–104.
17. Васильева Н.В., Гочелашвили К.С., Земсков М.Е. и др. О люминесценции объемных и пленочных монокристаллов гадолиний-галлиевого граната, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 3. С. 36–39.
18. Рандошкин В.В., Алпаров Р.М., Васильева Н.В. и др. Люминесценция эпитаксиальных пленок гадолиний-галлиевого граната при возбуждении синхротронным излучением // ФТТ. 2006. Т. 48. № 11. С. 1978–1978.
19. Novoselov, A., Yoshikawa, A., Nikl, M. et al. Shaped Single Crystal Growth and Scintillation Properties of $\text{Bi:Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2005. V. 537. № 1–2. P. 247–250.