

СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 548.0:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭКСИТОНОВ
И АНТИУЗЕЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ
И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ГРАНАТА

© 2008 г. Ю. Зоренко*, Т. Возняк*, В. Горбенко*, Т. Зоренко*, А. Волошиновский**,
В. Вистовский**, М. Никл***, К. Нейезхлеб****, В. Колобанов*****, Д. Спасский*****

*Львовский национальный университет им. Ивана Франко, 79017 Львов, Украина

**Львовский национальный университет им. Ивана Франко, 79005 Львов, Украина

***Институт физики АН Чехии, 16253 Прага, Чехия

****CRYTUR Ltd, 51119 Турнов, Чехия

*****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 03.04.2007 г.

Изучена природа собственной люминесценции лютеций-алюминиевого граната $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) на основе спектрально-кинетических исследований с временным разрешением при возбуждении импульсным рентгеновским и синхротронным излучениями двух модельных объектов: монокристаллов (МК) и монокристаллических пленок (МП) LuAG, которые вследствие отличий в механизмах и способах кристаллизации характеризуются существенно различными концентрациями антиузельных дефектов (АД) типа Lu_{Al} . Установлена энергетическая структура центров люминесценции в МК LuAG: автолокализованных экситонов (АЛЭ), экситонов, локализованных в окрестности АД (ЛЭ (АД)), а также АД Lu_{Al} . Для МП LuAG, полученных методом жидкофазной эпитаксии из Рb-содержащих растворов–расплавов, определены энергетические параметры следующих центров люминесценции: АЛЭ в регулярных, не возмущенных присутствием АД узлах решетки граната; экситонов, локализованных около ионов Pb^{2+} (ЛЭ (Pb)). Установлена также структура центров люминесценции в УФ и видимой областях спектра, связанных с излучением фоновой примеси ионов Pb^{2+} . В отличие от двухгалоидной автолокализации дырок (АЛД) в щелочно-галоидных кристаллах предполагается, что в LuAG формируется автолокализованное состояние, подобное АЛЭ в простых оксидах (Al_2O_3 , Y_2O_3), которое состоит из АЛД в форме однозарядных ионов O^- и электронов, локализованных на возбужденных уровнях катионов Lu^{3+} .

PACS: 78.55.-m

ВВЕДЕНИЕ

Фосфоры на основе легированных ионами Ce^{3+} монокристаллических пленок (МП) сложных оксидов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) со структурой граната, полученные из расплава–раствора методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), в сравнении со своими объемными монокристаллическими (МК) аналогами, полученными из расплава методом Чохральского или модифицированным методом Бриджмена, характеризуются существенно меньшими концентрациями дефектов замещения в форме антиузельных дефектов (АД) типа Y_{Al} и Lu_{Al} [1, 2]. Результатом этого является отсутствие в МП-фосфорах каналов диссипации энергии возбуждения, обусловленных указанными типами дефектов, которые конкурируют с люминесценцией ионов Ce^{3+} [3–5]. Именно поэтому МП являются также удобным модельным объектом для изучения процессов релаксации низкоэнергетических возбуждений в сложных оксидах с несколькими катионными подрешетками, в частности люминесценции экситонов [1–5].

В этом контексте сравнительный анализ спектров люминесценции МК и МП гранатов со временным разрешением при возбуждении синхротронным излучением (СИ) является исключительно информативным, поскольку позволяет локализовать возбуждение лишь в объеме МП как в области края фундаментального поглощения, так и в области междузонных переходов гранатов [1–5]. Это дает возможность исследовать собственную люминесценцию выбранных типов гранатов на примере МП этих соединений без наличия сопутствующей люминесценции центров, обусловленных АД и дефектами вакансионного типа, как это обычно имеет место в МК аналогичного состава [6–9]. Наличие этих типов дефектов в МК оксидов является результатом термодинамических условий их синтеза из расплава в газовых средах с низким парциальным давлением кислорода при существенно более высоких (1850–1950°C), чем МП (950–1050°C), температурах роста [10, 11].

Следует отметить, что люминесценция экситонов и АД в гранатах на данное время хорошо изучена в нелегированных и легированных Ce^{3+} МП и МК $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) [1, 4–8]. В этом плане гранат $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) исследован значительно меньше [9]. Вместе с тем результаты исследования МК и МП LuAG:Ce как перспективных быстродействующих сцинтилляторов, представленные в предыдущих наших работах [2, 3], указывают на существенное отличие их люминесцентных свойств. Эти отличия прежде всего касаются собственной люминесценции МК и МП гранатов. В свою очередь это стимулировало наши исследования особенностей собственной люминесценции МК и МП нелегированного LuAG (к которой мы относим люминесценцию АД и экситонов) при возбуждении импульсным рентгеновским излучением и СИ в температурном интервале 8–300 К. Результаты этих исследований представлены в данной работе.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

МК LuAG были выращены в CRYTUR Ltd (Чехия) из расплава методом Чохральского в Мо-тиглях в восстановительной атмосфере из шихты на основе оксидов Lu_2O_3 чистоты 5N и Al_2O_3 чистоты 4N. Указанные МК были также использованы для получения подложек размерами $7 \times 7 \times 1$ мм для выращивания МП LuAG. В качестве другого типа подложек были использованы пластины с МК YAG аналогичного размера. МП LuAG и LuAG:Ce выращивались методом жидкофазной эпитаксии (ЖФС) на подложках из МК LuAG и YAG из переохлажденного расплава–раствора на основе флюса $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ в ЛМО Львовского университета из того же самого сырья, которое использовалось для выращивания МК. В случае выращивания МП LuAG и LuAG:Ce на подложках YAG не применялось какое-либо дополнительное легирование для уменьшения рассогласования между параметрами решетки МП и подложки. Процедура выращивания МП LuAG и LuAG:Ce детально описана нами в предыдущих работах [12, 13].

Для исследования были выбраны два типа МП: 1) МП LuAG с толщиной 22 мкм, выращенные на подложках из МК LuAG (в дальнейшем МП LuAG1), 2) МП LuAG с толщиной 36 мкм, выращенные на подложках из МК YAG (в дальнейшем МП LuAG2). Состав обоих образцов МП отвечал химической формуле $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Вместе с тем МП LuAG2 в сравнении с МП LuAG1 содержала заметно более высокую (в ~2.5 раза) концентрацию фоновых примесей ионов свинца Pb^{2+} , которые инкорпорируются в состав МП с Pb-содержащих флюсов, используемых для их кристаллизации. Относительные концентрации ионов свинца в составе МП LuAG2 (0.0025 ат. %) и LuAG1 (0.0010 ат. %) были определены соответственно по данным рентгеновского микроанализа, а также величине оптического поглощения на длине волны 262 нм, которая отвечает оптическому переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ионов Pb^{2+} [12–14].

и LuAG1 (0.0010 ат. %) были определены соответственно по данным рентгеновского микроанализа, а также величине оптического поглощения на длине волны 262 нм, которая отвечает оптическому переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ионов Pb^{2+} [12–14].

Исследования спектров люминесценции и спектров их возбуждения с временным разрешением, а также кинетики затухания свечения были выполнены при возбуждении СИ на станции SUPERLUMI в HASYLAB, DESY (Гамбург, Германия). Спектры люминесценции исследовались как в интегральном режиме, так и во временных интервалах 1.2–6.2 (быстрые компоненты) и 150–200 нс (медленные компоненты) после окончания возбуждающего импульса СИ с энергией 3.7–25 эВ и продолжительностью 0.127 нс. Спектры возбуждения были откорректированы на спектральную чувствительность Al-решетки и энергию падающего пучка СИ. Кинетика затухания люминесценции МК и МП измерялась при возбуждении СИ во временном интервале 0–200 нс при 8 и 300 К в режиме регистрации интегральной моды фотоэлектронного умножителя Hamamatsu 6358 P. Для сравнения были выполнены исследования спектров люминесценции МК LuAG, а также кинетики ее затухания при возбуждении импульсным (длительностью 1.5–2 нс) рентгеновским излучением в температурном интервале 77–300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры люминесценции МК LuAG при 8 (а) и 300 К (б) при возбуждении СИ с энергиями 7.03, 7.155 и 7.41 эВ в экситонной области (6.8–7.8 эВ) приведены на рис. 1 (кривые 1–3 соответственно). Из рис. 1 видно, что структура спектров излучения МК LuAG сходна при регистрации как интегральной (2i), так и медленной (2s) и быстрой (2f) компонент люминесценции. Спектр излучения МК LuAG при 8 К при возбуждении СИ с энергией 7.155 эВ в максимуме полосы возбуждения в экситонной области (кривая 2) представляет собой суперпозицию двух доминирующих полос с максимумами при 4.36 (284 нм) и 3.76 эВ (329 нм), которые обусловлены соответственно люминесценцией экситонов и рекомбинационной люминесценцией АД Lu_{Al} [2–4]. Следует отметить, что полоса при 4.36 эВ в МК LuAG (рис. 1, кривая 2i) асимметрично уширена в область меньших энергий, что указывает на наличие другой малоинтенсивной экситонной люминесценции МК LuAG. Положение этой полосы при 4.95 эВ (250 нм), определенное по спектру быстрой и медленной компонент люминесценции (рис. 1а, кривые 2f и 2s), совпадает с положением полосы люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ) в МК и МП LuAG:Ce [2, 3]. Это свидетельствует о том, что данная полоса люминесценции обусловлена

излучательной релаксацией АЛЭ в регулярных, не возмущенных присутствием дефектов или примесей узлах решетки МК LuAG. Существенно меньшая интенсивность свечения в полосе 4.95 эВ в МК LuAG в сравнении с интенсивностью полосы 4.36 эВ указывает на то, что излучательная релаксация экситонов в МК преимущественно имеет место в окрестности АД Lu_{Al}. Такой тип центров люминесценции в дальнейшем будем называть локализованными экситонами (ЛЭ) вблизи дефектов или примесей, в данном случае ЛЭ (АД)-центрами.

Интенсивность излучения как в полосах ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}-центров, так и в полосе 2.76 эВ зависит от энергии возбуждения в экситонной области (рис. 1а). Наибольший световыход люминесценции ЛЭ (АД)-центров наблюдался при возбуждении СИ с энергией 7.16 эВ (173 нм) (рис. 1а, кривая 1), которая отвечает энергии образования ЛЭ такого типа в МК LuAG. При этом отношение интенсивностей люминесценции ЛЭ (АД)- и АД-центров в полосах 4.36 и 3.76 эВ было равным 1.65. Наибольшая интенсивность люминесценции АД Lu_{Al} имеет место при возбуждении СИ с энергией 7.03 эВ (176 нм) (кривая 3), которая отвечает положению локального уровня АД Lu_{Al} в запрещенной зоне LuAG [2, 3]. При этом отношение интенсивностей люминесценции ЛЭ (АД)- и АД-центров в соответствующих полосах составляет 1.32. Рост интенсивности излучения АД при возбуждении СИ с энергией 7.07 эВ (начало края фундаментального поглощения) в сравнении со спектром, измеренным при возбуждении СИ с энергией 7.41 эВ (максимум возбуждения люминесценции АЛЭ [2, 3]), приводит к смещению максимума полосы люминесценции ЛЭ (АД)-центров в длинноволновую область к 4.30 эВ (рис. 1, кривые 3 и 1 соответственно).

С ростом температуры от 8 до 300 К в МК LuAG наблюдается тушение люминесценции ЛЭ (АД)-центров в полосе 4.36 эВ и рост интенсивности люминесценции АД Lu_{Al} в полосе 3.76 эВ (рис. 1б), что в целом согласуется с данными работы [15]. В области комнатной температуры (КТ) доминирующей полосой люминесценции МК LuAG уже является люминесценция АД Lu_{Al}. Максимумы полос люминесценции ЛЭ (АД)- и АД-центров при 300 К находятся соответственно при 4.15 (298 нм) и 3.68 эВ (336 нм).

В видимой области спектр люминесценции МК LuAG при 8 К также содержит широкую полосу с максимумом при 2.76 эВ (448 нм), которая, очевидно, обусловлена другими, чем АД Lu_{Al}, дефектами структуры МК LuAG (рис. 1а). Полоса люминесценции МК LuAG при 2.76 эВ наиболее интенсивно возбуждается СИ с энергией 7.16 эВ, что отвечает максимуму возбуждения люминесценции ЛЭ (АД)-центров в МК LuAG в экситон-

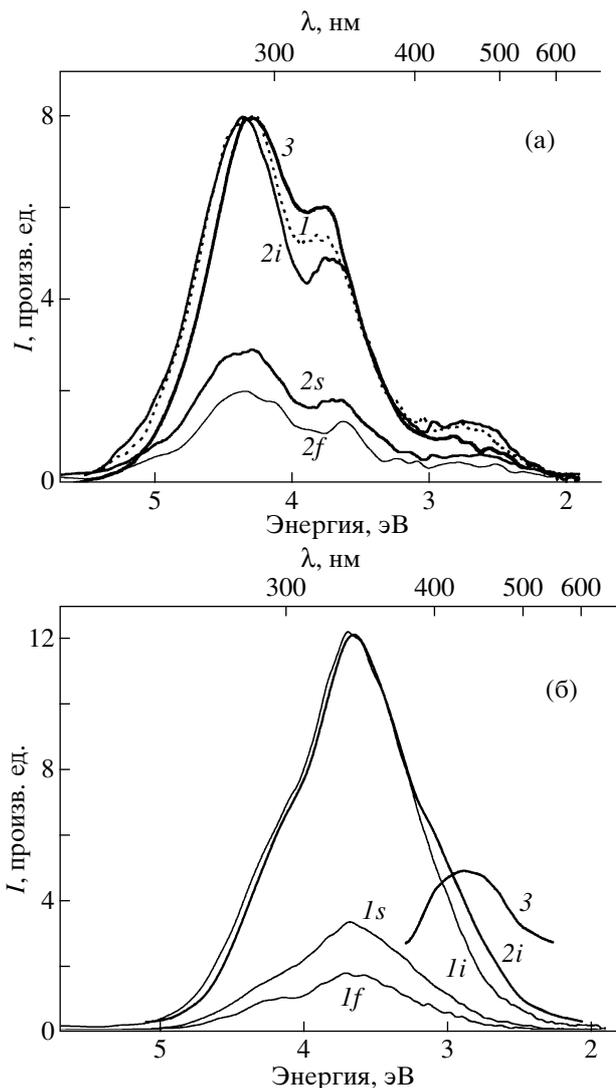


Рис. 1. Спектры люминесценции I МК LuAG при 8 (а) и 300 К (б) в режимах регистрации интегральной (i) быстрой (f) и медленной (s) компонент при возбуждении СИ с энергией 7.41–7.42 эВ в области края фундаментального поглощения этого граната. Подробности в тексте.

ной области (кривая 2i). Это указывает на существование определенной взаимосвязи между условиями возбуждения люминесценции ЛЭ (АД)- и дефектных центров при 2.76 эВ в МК LuAG. Вместе с тем полоса люминесценции при 2.76 эВ, отчетливо наблюдаемая при 8 К (рис. 1а, кривые 1–3), является спектрально не разделенной в спектрах излучения МК LuAG при 300 К (рис. 1б). Тем не менее отличия в форме полос люминесценции АД Lu_{Al} в длинноволновой области при 300 К при возбуждении СИ с энергией 7.07 (175 нм) и 6.92 эВ (179 нм) (кривые 1i и 2i соответственно) позволяют выделить полосу при 2.76 эВ в разностном спектре излучения (рис. 1б, кривая 3).

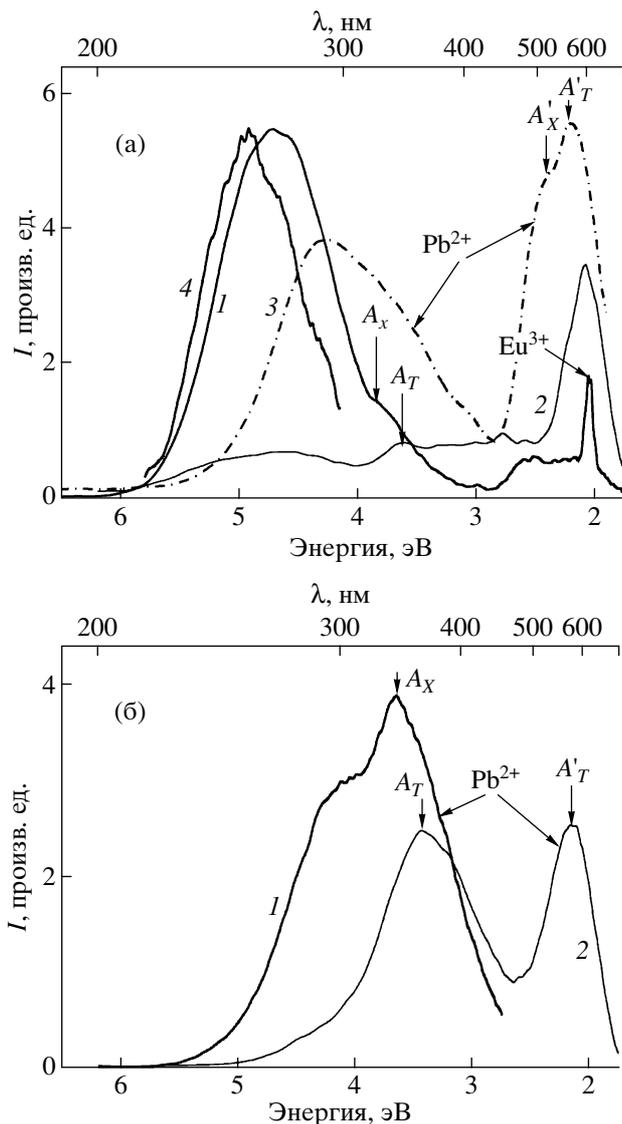


Рис. 2. Спектры люминесценции I МП LuAG1 (1, 2), LuAG2 (3) и LuAG:Ce (4) при 8 (а) и 300 К (б) при возбуждении СИ с энергией 6.98 эВ (б, 1), 7.155 эВ (а, 2; а, 3) и 7.4 эВ (а, 4) в экситонной области и с энергией 11.25 эВ в области межзонных переходов LuAG (а, 2; б, 2).

Нужно отметить, что в изоструктурных к LuAG МК YAG в области 350–500 нм имеет место люминесценция F^+ (400 нм) [16] и F -центров (460 нм) [17]. Соответствующие максимумы возбуждения люминесценции этих центров расположены при 3.44, 5.16 (F^+) и 6.2 эВ (F) [13, 14]. Поэтому по аналогии с люминесценцией МК LuAG [16, 17] полосу люминесценции МК LuAG при 2.76 эВ можно отнести к люминесценции F -центров. В пользу этого предположения свидетельствует спектральная близость полосы люминесценции F -центров в LuAG (2.76 эВ) и полосы 2.7 эВ в МК LuAG, а также отсутствие этой полосы в спектрах люминесценции в МП LuAG (рис. 2), которые характеризуются предельно низкой кон-

центрацией дефектов вакансионного типа [1–5]. Так как интенсивность излучения в полосе с максимумом при 2.76 эВ является максимальной при возбуждении люминесценции в экситонной области, можно предположить, что наиболее эффективно люминесценция F -центров в МК LuAG возбуждается при излучательном распаде экситонов, локализованных в окрестности этих центров.

Таким образом, собственное излучение МК LuAG при 8 и 300 К представляет собой суперпозицию люминесценции АЛЭ (полоса с максимумом при 4.95 эВ), доминирующей люминесценции ЛЭ, стабилизированных в окрестности АД Lu_{Al}^{3+} (ЛЭ (АД)-центры), – полоса с максимумом при 4.36 эВ, рекомбинационной люминесценции АД Lu_{Al}^{3+} (полоса с максимумом при 3.76 эВ), а также люминесценции F -центров (полоса с максимумом при 2.76 эВ). Спектральное распределение интенсивности указанных полос в спектрах люминесценции МК LuAG зависит от температуры опыта.

Спектры люминесценции МП на основе LuAG представлены на рис. 2 для температур 8 (а) и 300 К (б). Характерной особенностью спектров излучения МП LuAG (рис. 2) в сравнении с МК (рис. 1) является существенно меньшая интенсивность собственного свечения как при 8 К, так и при 300 К при возбуждении в области межзонных переходов и в экситонной области. В частности, важной особенностью спектров излучения МП LuAG1 (кривые 1, 2) и LuAG2 (кривая 3), как и МП LuAG:Ce (кривая 4), в сравнении с МК LuAG является отсутствие полосы люминесценции АД с максимумом при 3.76 эВ как при 8 К, так и при 300 К, что свидетельствует об отсутствии этих дефектов в МП. В сравнении с МК LuAG (рис. 1а) спектр люминесценции МП LuAG1 при 8 К существенно смещен в область больших энергий (рис. 2, кривая 1). В частности, при возбуждении МП LuAG1 СИ с энергией 7.155 эВ в максимуме спектра возбуждения в экситонной области спектр люминесценции представляет собой доминирующую элементарную полосу с максимумом при 4.715 эВ (262.5 нм). Нужно отметить, что положение этой полосы смещено на 0.235 эВ в область меньших энергий по отношению к положению максимума полосы люминесценции при 4.95 эВ в МП LuAG:Ce (рис. 2а, кривая 4), которая обусловлена люминесценцией АЛЭ в регулярных узлах решетки этого граната [2, 3]. Спектр излучения МП LuAG2 (с более высокой концентрацией ионов Pb^{2+} в сравнении с МП LuAG1) при возбуждении СИ с энергией 7.156 эВ представляет собой доминирующую полосу с максимумом при 4.3 эВ, которая асимметрично уширена в область больших энергий за счет наличия малоинтенсивной полосы люминесценции АЛЭ с максимумом при 4.95 эВ (рис. 2а, кривая 3). С учетом спек-

тральных особенностей люминесценции МП LuAG2 можно допустить, что спектр излучения МП LuAG1 является суперпозицией двух полос с максимумами при 4.95 и 4.3 эВ. Эти полосы обусловлены соответственно люминесценцией АЛЭ в регулярных, не возмущенных присутствием АД узлах решетки граната и люминесценцией ЛЭ, излучательная релаксация которых проходит в окрестности основной фоновой примеси МП – ионов Pb^{2+} (далее ЛЭ (Pb)-центры). В пользу последнего предположения свидетельствует существенная зависимость положения максимумов и интенсивности полос люминесценции ЛЭ в МП LuAG1 и LuAG2 от концентрации ионов Pb^{2+} (рис. 2а, кривые 1–3) и их существенное отличие от характеристик люминесценции АЛЭ в МП LuAG:Ce (кривая 4).

В области меньших энергий (>4 эВ) в спектрах люминесценции МП LuAG1 и LuAG2 наблюдается характерная двухкомпонентная структура спектра свечения фоновой примеси – ионов Pb^{2+} (рис. 2а и 2б). Эта структура при 8 К включает спектрально неразрешенную полосу люминесценции в УФ области (4.0–3.0 эВ) с максимумом при 3.85 эВ, которая в значительной степени перекрывается с полосой излучения ЛЭ (Pb)-центров, а также сложную полосу люминесценции в видимой области спектра (2.8–1.8 эВ) с максимумами 2.21 и 2.40 эВ. Существование двух полос излучения в УФ и видимой областях сравнимой интенсивности при возбуждении в экситонной области (рис. 2а, кривая 2) и области межзонных переходов (рис. 2б, кривая 3) обусловлено их разной природой и разными механизмами возбуждения люминесценции ионов Pb^{2+} в МП LuAG [18, 19]. УФ полоса излучения МП LuAG обусловлена излучательными переходами с релаксированных электронных состояний (РЭС) одиночных ионов Pb^{2+} либо их агрегатов с ионами Pt^{4+} [18, 19], тогда как полоса в видимой области спектра обусловлена парными или кластерными центрами, образованными ионами Pb^{2+} [18]. Преимущественным механизмом возбуждения таких парных/кластерных центров являются переходы с переносом заряда ($Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+} + e$) с образованием ЛЭ в окрестности этих парных центров (см. также работы [20, 21]). Следует отметить, что дублетная структура полос люминесценции ионов Pb^{2+} в видимой и УФ областях спектра (соответственно компоненты A_T , A_X и A'_T и A'_X , рис. 2а и 2б) может возникать вследствие излучательных переходов с T - и X -минимумов возбужденных состояний 3P_1 , 3P_0 иона Pb^{2+} с электронной конфигурацией ns^2 , расщепленных вследствие эффекта Яна–Теллера [22]. Узкая интенсивная полоса люминесценции с максимумом при 2.04 эВ в спектре излучения МП

LuAG (рис. 2а, кривая 1), по-видимому, обусловлена фоновой примесью ионов Eu^{3+} .

При возбуждении СИ с энергией 11.25 эВ в области междзонных переходов LuAG ($E_g = 8.13$ эВ [2, 3]) доминирующей люминесценцией МП LuAG является излучение ионов Pb^{2+} в видимой области спектра (A'_X -компонента при 2.09 эВ) (рис. 2, кривая 2). Широкое плато в области 3.7–2.5 эВ, вероятно, обусловлено суперпозицией A_X -компоненты УФ полосы люминесценции ионов Pb^{2+} с максимумом при 3.63 эВ и спектрально неразрешенной A'_T -компоненты парных Pb^{2+} -содержащих центров соизмеримой интенсивности. Люминесценция экситонов в МП LuAG1 при возбуждении с энергией 11.25 эВ в области межзонных переходов наблюдается в малоинтенсивной сложной полосе с максимумом при 4.65 эВ, которая, очевидно, является суперпозицией люминесценции АЛЭ и ЛЭ (Pb)-центров (рис. 2а, кривая 2). Следует отметить существенно более низкую интенсивность возбуждения люминесценции АЛЭ в области межзонных переходов (рис. 2а, кривая 2), чем в экситонной области (рис. 2а, кривые 1, 4).

В области КТ спектр люминесценции МП LuAG1 испытывает существенные изменения (рис. 2б). При возбуждении с энергией 6.97 эВ в максимуме полосы возбуждения в экситонной области в спектре люминесценции МП LuAG1 в УФ области преобладает A_T -компонента излучения ионов Pb^{2+} с максимумом при 3.65 эВ. Вместе с этой полосой наблюдается также полоса с максимумом при 4.13 эВ, которая обусловлена люминесценцией ЛЭ (Pb)-центров. При возбуждении МП LuAG1 СИ с энергией 11.25 эВ в области межзонных переходов при 9 и 300 К доминирует люминесценция ионов Pb^{2+} в полосах 3.42 и 2.16 эВ (A_X - и A'_X -компоненты), тогда как люминесценция ЛЭ (Pb)-центров является практически погашенной (рис. 2б, кривая 2). Разные положения максимумов УФ полосы люминесценции ионов Pb^{2+} в МП LuAG при возбуждении СИ в экситонной области (3.65 эВ) и в области межзонных переходов (3.42 эВ), очевидно, обусловлены превалированием в соответствующих спектрах A_X - или A_T -компонент люминесценции ионов Pb^{2+} и спектральным перекрытием полос люминесценции ЛЭ (Pb)- и Pb^{2+} -центров (рис. 2б, кривые 1 и 2 соответственно).

Таким образом, собственное свечение МП LuAG обусловлено люминесценцией АЛЭ в регулярных, невозмущенных узлах решетки граната в полосе 4.95 эВ и люминесценцией экситонов, локализованных в окрестности ионов Pb^{2+} в полосе 4.3 эВ (ЛЭ (Pb)). В более длинноволновой области спектра люминесценция МП LuAG в полосах с максимумами при 3.85–3.62 и 2.40–2.21 эВ обу-

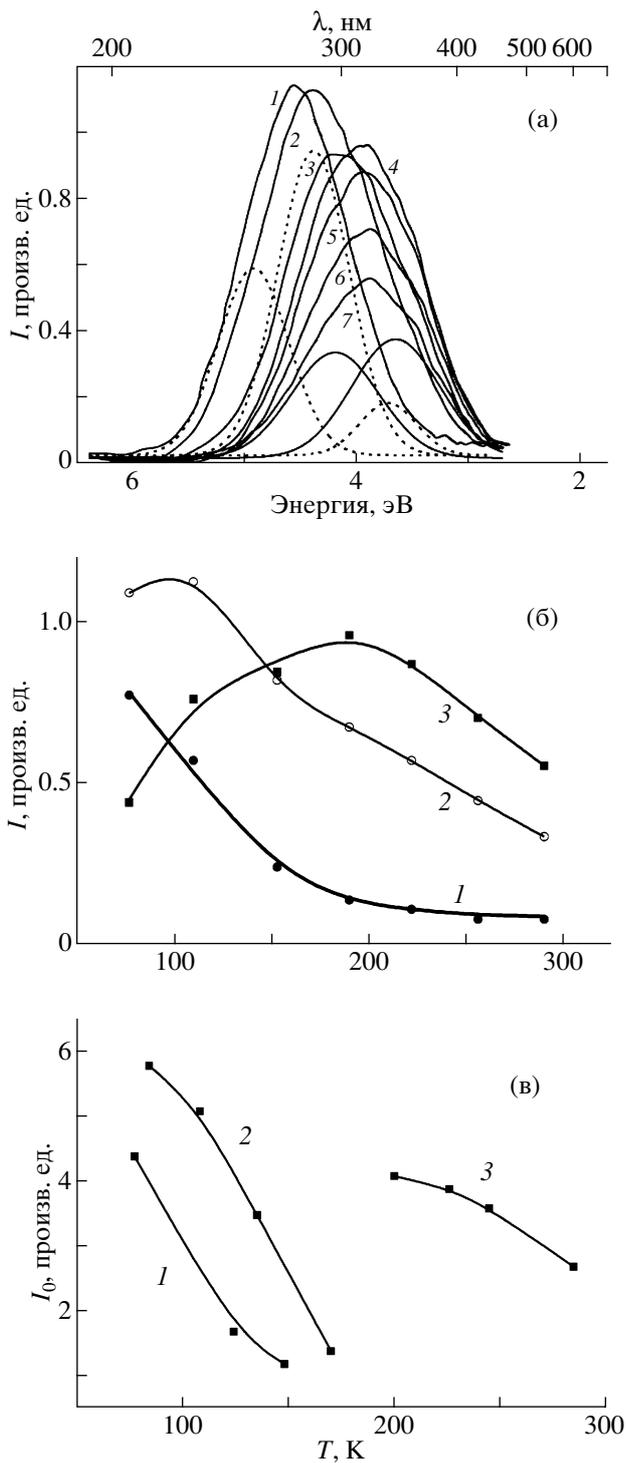


Рис. 3. Температурные зависимости в области 77–290 К: а – спектры люминесценции МК LuAG при импульсном рентгеновском возбуждении, $T = 77$ (1), 110 (2), 153 (3), 190 (4), 222 (5), 256 (6), 290 К (7); (б) – интенсивности люминесценции АЛЭ, ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}-центров соответственно в полосах с максимумами при 4.95 (1), 4.36 (2) и 3.76 эВ (3); (в) – интенсивности “сверхмедленных” компонент излучения этих центров, определенных из начальных участков кривых затухания. Спектры люминесценции при 77 и 300 К (а) разложены на элементарные составляющие.

словлена наличием фоновой примеси ионов Pb²⁺. Характерной особенностью люминесценции МП LuAG является существенно меньшая (почти на порядок) интенсивность излучения ЛЭ (Pb)- и Pb²⁺-центров в сравнении с интенсивностью люминесценции ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}-центров в МК LuAG при возбуждении в экситонной области (рис. 1, кривая 1) и в области межзонных переходов (рис. 2, кривая 2).

Более детально температурная зависимость спектров люминесценции МК LuAG в диапазоне 77–290 К при возбуждении импульсным рентгеновским излучением ($\Delta t = 1.5$ нс) представлена на рис. 3а. Температурные зависимости интенсивности люминесценции АЛЭ, ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}-центров, измеренные соответственно в полосах с максимумами при 4.95, 4.36 и 3.76 эВ, представлены на рис. 3б (кривые 1–3 соответственно). Начиная с температуры 77 К (фактически с 8 К, если принять во внимание результаты рис. 1а), свечение АЛЭ в полосе 4.95 эВ испытывает температурное тушение, и в области температур >200 К эта полоса практически отсутствует в спектрах люминесценции МК LuAG. Температурное тушение люминесценции АЛЭ сопровождается определенным ростом интенсивности свечения ЛЭ (АД)-центров в области температур 8–125 К. При более высоких температурах люминесценция ЛЭ (АД)-центров претерпевает температурное тушение, и ее интенсивность при 300 К составляет лишь ~30% от максимальной интенсивности свечения при 125 К. В свою очередь температурное тушение люминесценции АЛЭ и ЛЭ (АД)-центров сопровождается разгоранием люминесценции АД в полосе с максимумом при 3.76 эВ (кривая 3). Максимум интенсивности свечения в этой полосе достигается при температуре 190 К, после чего уже имеет место температурное тушение люминесценции этих центров. При 300 К интенсивность свечения АД Lu_{Al} составляет ~0.5 от максимального значения интенсивности люминесценции при 190 К.

Для объяснения наблюдаемых температурных зависимостей различных компонент сложной полосы собственного свечения МК LuAG можно предположить, что электроны или дырки, которые высвобождаются после распада АЛЭ в регулярных узлах решетки, начиная с 8 К, мигрируют к более глубоким центрам, которыми являются ЛЭ (АД), а после их термического распада при 120 К – к АД Lu_{Al}, из которых в свою очередь высвобождаются при температурах ≥ 190 К. Таким образом, представленные на рис. 3а и 3б температурные зависимости формы спектров люминесценции и ее интенсивности в УФ области для МК LuAG отображают последовательные процессы термической делокализации, переноса и следующей локализации носителей зарядов из более мелких центров к более глубоким центрам в по-

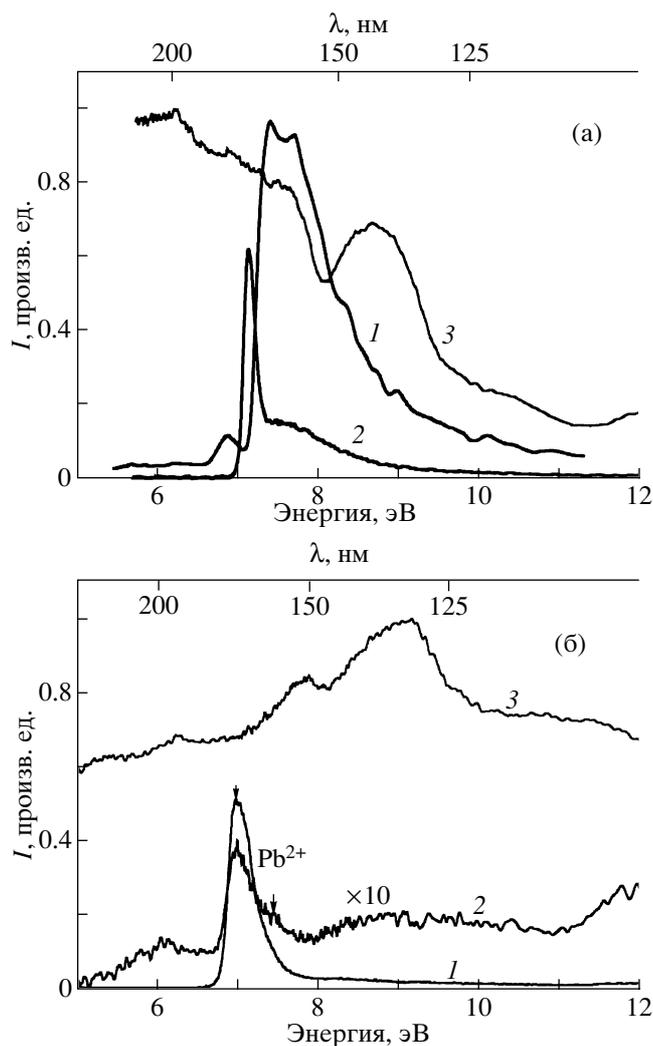


Рис. 4. а – спектры возбуждения люминесценции АЛЭ и ЛЭ (Pb) при 8 К соответственно на длине волны 250 нм в МП LuAG:Ce (а, 1) и 260 нм в LuAG1 (а, 2); б – спектр возбуждения люминесценции ионов Pb²⁺ в МП LuAG1 в УФ и видимой областях спектра при КТ соответственно на длине волны 350 (1) и 580 нм (2). Для сравнения приведены спектры отражения МП LuAG1 (кривые 3) при 8 (а) и 300 К (б).

следовательности АЛЭ → ЛЭ (АД) → АД Lu_{Al} с соответствующими полосами люминесценции с максимумами при 4.95, 4.36 и 3.76 эВ (250, 284 и 329 нм).

Структура спектра возбуждения люминесценции АЛЭ в LuAG наиболее выразительно представлена на рис. 4а, где изображены спектры возбуждения интегральной компоненты свечения МП LuAG:Ce на длине волны 250 нм (4.95 эВ) (кривая 1) и люминесценции МП LuAG1 на длине волны 260 нм (4.76 эВ) (кривая 2). Следует отметить существенное различие в форме спектров возбуждения экситонной люминесценции для этих двух типов МП. В частности, спектр возбуж-

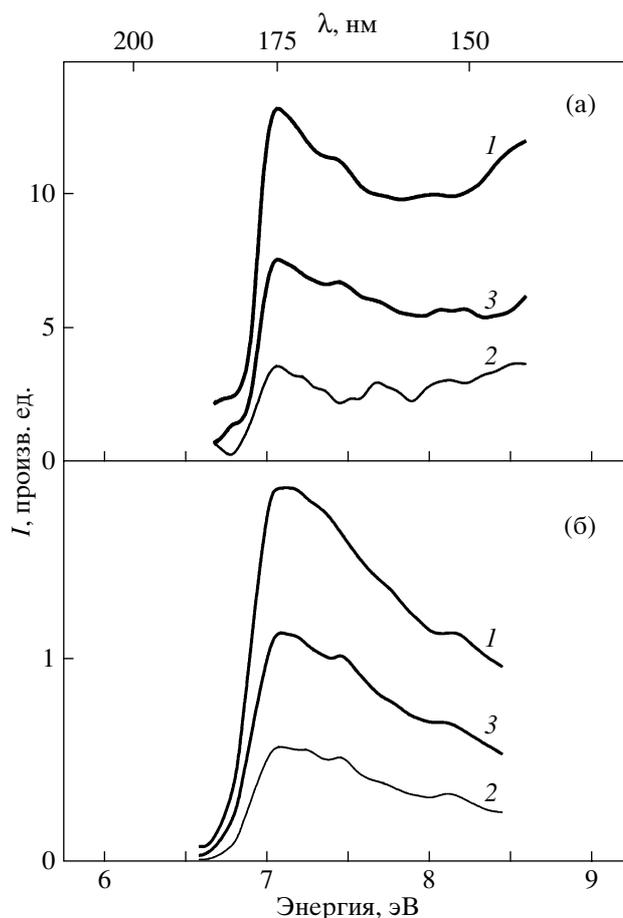


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции АЛЭ и ЛЭ (АД) в МК LuAG на длине волн 260 нм при 8 (а) и 300 К (б) при регистрации интегральной (1), быстрой (2) и медленной (3) компонент.

дения люминесценции АЛЭ в полосе 4.95 эВ в МП LuAG:Ce (кривая 1) содержит малоинтенсивную полосу при 6.88 эВ и характерную дублетную структуру, которая состоит из двух широких полос соизмеримой интенсивности с максимумами при 7.4 и 7.71 эВ, которые обусловлены наличием двух излучательных уровней АЛЭ [2, 3]. Наличие этих двух возбужденных уровней АЛЭ может быть причиной существования двух излучательных переходов с существенно различными временами затухания люминесценции.

Спектры возбуждения люминесценции МК LuAG на длине волны 260 нм (4.76 эВ) при возбуждении СИ в области края фундаментального поглощения этого граната (6.6–8.5 эВ) при 8 (а) и 300 К (б) представлены на рис. 5. Учитывая температурную зависимость составляющих спектра люминесценции МК LuAG (рис. 1 и 3), спектр возбуждения на длине волны 260 нм при 8 К в большей мере будет определяться люминесценцией ЛЭ (АД)-центров в полосе 4.36 эВ и частичным вкладом люминесценции АЛЭ в полосе 4.95 эВ,

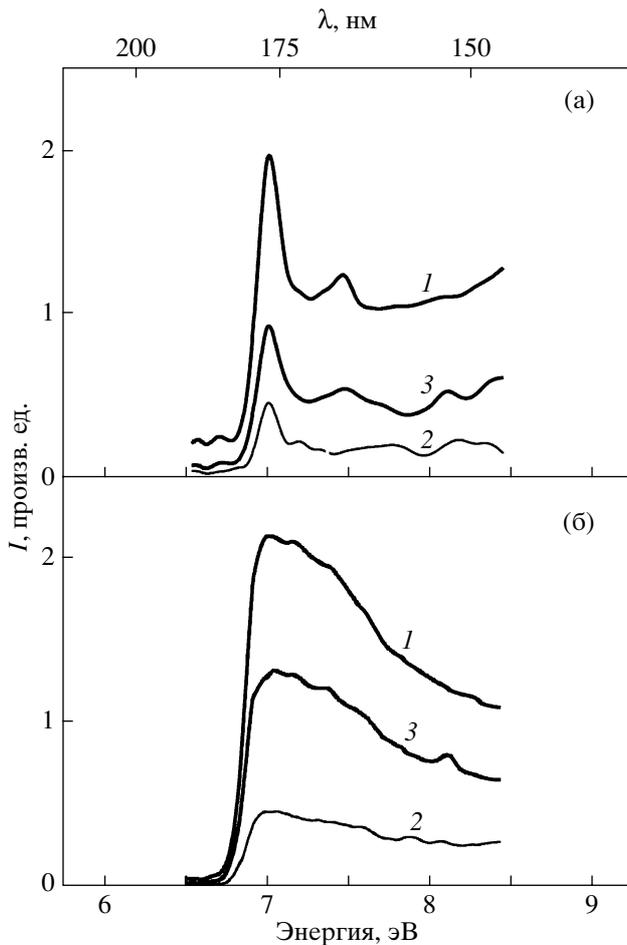


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции АД LuAl в МК LuAG на длине волны 330 нм при 8 (а) и 300 К (б) при регистрации интегрального (1), быстрого (2) и медленного (3) компонент.

тогда как спектр возбуждения на этой же длине волны при 300 К – преимущественно люминесценцией ЛЭ (АД)-центров (рис. 5б).

Из рис. 5а видно, что возбуждение люминесценции ЛЭ (АД) в МК LuAG при 8 К имеет место в широкой дублетной полосе с максимумами при 7.05 и 7.45 эВ. На высокоэнергетическом крыле этой полосы при регистрации интегральной (кривая 1) и медленной (кривая 3) компонент люминесценции наблюдается также дополнительная полоса с максимумом при 8.13 эВ, которая, по-видимому, отвечает началу межзонных переходов в LuAG [2, 3]. Таким образом, возбужденное состояние ЛЭ (АД)-центра в МК LuAG характеризуется наличием как минимум двух уровней с существенно различными вероятностями излучательных переходов. На это указывает определенное отличие в спектрах возбуждения люминесценции ЛЭ (АД)-центров при регистрации быстрой (кривые 2) и медленной (кривые 3) компонент. В частности, полоса с максимумом при 7.45 эВ, практи-

чески отсутствующая в спектре возбуждения быстрой (кривая 2) компоненты свечения, тем не менее отчетливо регистрируется в спектрах интегральной (кривая 1) и медленной (кривая 3) компонент люминесценции (рис. 5а, кривые 1 и 2 соответственно).

Дополнительные полосы с максимумами при 7.22 и 7.67 эВ в спектрах возбуждения быстрой компоненты свечения при 8 К (кривая 2), вероятно, отвечают полосам возбуждения люминесценции АЛЭ в МК LuAG, так как их спектральное положение является довольно близким к положению аналогичных полос возбуждения люминесценции (при 7.28 и 7.68 эВ) АЛЭ в МК LuAG:Ce [2, 3].

Отчетливая дублетная структура спектра возбуждения при регистрации как интегральной, так и медленных компонент свечения АЛЭ в МП LuAG и ЛЭ (АД) в МК LuAG свидетельствует об образовании экситонов, характеризующихся наличием двух возбужденных уровней с существенно различными вероятностями излучательных переходов (предположительно переходы типа синглет–синглет (σ) и триплет–синглет (π)) [23]. В рамках этого предположения полосы возбуждения при 7.4 и 7.05 эВ могут принадлежать к σ -компонентам свечения АЛЭ и ЛЭ (АД)-центров с короткой (несколько наносекунд) постоянной времени затухания, тогда как полосы возбуждения с максимумами при 7.71 и 7.45 эВ могут отвечать доминирующей π -компоненте излучения АЛЭ и ЛЭ (АД) с промежуточной (десятки и сотни наносекунд) и медленной (микро- или даже миллисекунды) постоянной времени затухания. В последнем случае можно допустить наличие двух близлежащих излучательных уровней, в которых нижний уровень является метастабильным по отношению к верхнему. Подобная структура спектра возбуждения имеет место в люминесценции АЛЭ в других оксидных соединениях, в частности в Al_2O_3 [24, 25].

Аналогичные соображения можно применить для анализа спектров возбуждения люминесценции АД LuAl при 8 и 300 К (соответственно рис. 6а и 6б). Хорошо разрешимая дублетная структура из двух полос с характерным интенсивным узким пиком с максимумом при 7.01 эВ и менее интенсивным пиком с максимумом при 7.46 эВ в экситонной области указывает на формирование связанного экситона с двумя излучательными уровнями с разными дипольными моментами, что обуславливает наличие быстрых и медленных компонент свечения. Максимум возбуждения быстрых компонент находится при 7.01 эВ (рис. 6а, кривая 2), тогда как медленные компоненты свечения АД LuAl возбуждаются также в полосе 7.47 эВ (кривая 3). Таким образом, имеет место формирование связанного экситона, локализованного непосредственно на АД LuAl с электронной структу-

рой, отличной от АЛЭ и ЛЭ (АД)-центров. При увеличении температуры до 300 К наиболее интенсивный максимум возбуждения люминесценции АД Lu_{Al} (при регистрации интегральной компоненты свечения) испытывает температурный сдвиг до 6.99 эВ. При этом отчетливо видно различие в положении максимумов при регистрации быстрой (6.98 эВ) и медленной (7.03 эВ) компоненты свечения. Это явление является типичным для люминесценции связанных экситонов в различных оксидных соединениях [2, 3, 23–26]. В частности, подобная структура спектра наблюдалась нами раньше [2, 3] в спектрах возбуждения люминесценции связанных экситонов, локализованных возле ионов Ce³⁺ в МК и МП LuAG. Указанные отличия в спектрах возбуждения при регистрации быстрых и медленных компонент (рис. 6б) могут свидетельствовать об образовании синглетного и триплетного состояний связанных экситонов, локализованных непосредственно на примесях и дефектах в соединениях со структурой граната.

Спектр возбуждения люминесценции в МП LuAG1 (рис. 4а, кривая 2) на длине волны 260 нм при 8 К, наиболее адекватный спектру возбуждения люминесценции ЛЭ (Рb)-центров, представляет собой типичную структуру из двух полос с максимумами при 7.14 и 7.50 эВ. Форма этого спектра возбуждения (узкая интенсивная полоса в области экситонного поглощения) свидетельствует об образовании экситона, локализованного в окрестности дефекта или примеси.

Следует отметить, что положение полосы возбуждения люминесценции ЛЭ (Рb)-центров (рис. 4а, кривая 2) существенно отличается от спектров возбуждения люминесценции ионов Рb²⁺ (рис. 4б) в УФ и видимой областях спектра, измеренных соответственно на длинах волн 350 и 580 нм (кривые 1 и 2). Люминесценция ионов Рb²⁺ в УФ области возбуждается в доминирующей полосе при 6.97 эВ в экситонной области, тогда как в видимой области она возбуждается в полосах при 6.97 и 6.10 эВ. Так как температурный сдвиг ширины запрещенной зоны LuAG в диапазоне 8–300 К, оцененный нами по сдвигу доминирующего минимума спектра отражения МП LuAG в экситонной области (рис. 4а и 4б, кривые 3) и равный 0.085 эВ, заметно меньше разности положений максимумов возбуждения люминесценции ЛЭ (Рb)- и Рb²⁺-центров (0.19 эВ), можно утверждать, что полоса возбуждения с максимумом при 6.97 эВ при 300 К отвечает энергии создания связанного экситона, локализованного на ионе Рb²⁺ (подобно связанным экситонам, локализованным на АД Lu_{Al} в МК LuAG или ионах Ce³⁺ в МП LuAG:Ce [2, 3]). Полоса с максимумом при 6.10 эВ в спектре возбуждения люминесценции МП LuAG1 отвечает переходам с переносом заря-

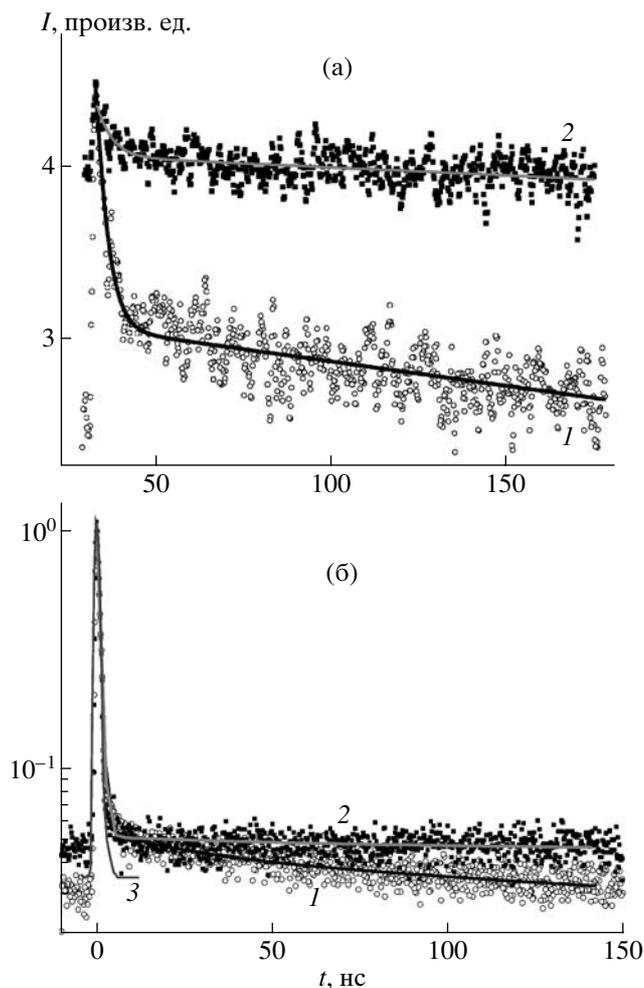


Рис. 7. а – кинетика затухания люминесценции МК LuAG в интегральном режиме при возбуждении СИ с энергией 7.07 эВ в экситонной области при 8 К (1) и 300 К (2); б – кинетика затухания люминесценции МП LuAG1 в УФ (1) и видимой (2) областях спектра при 300 К в сравнении с откликом системы регистрации на единичный импульс СИ. Подробности в тексте.

да между ионами Рb²⁺ и дном зоны проводимости [14, 18].

Приведенные соображения относительно энергетической структуры АЛЭ, ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}-центров подтверждаются кинетикой затухания люминесценции МК LuAG при 8 К при возбуждении СИ с энергией 7.97 эВ в максимуме возбуждения люминесценции ЛЭ (АД) в экситонной области (рис. 7а). Приведенные кривые затухания были аппроксимированы суммой из трех экспоненциальных компонент $I(t) = I_0 + \sum_i^3 A_i \exp(-t/\tau_i)$. Из рис. 7а видно, что кривая затухания люминесценции ЛЭ (АД), измеренная в интегральном режиме (кривая 1), содержит очень быструю ($\tau_1 = 2.1$ нс, 42.1% от начальной интенсивности свечения) и две более медленных компоненты

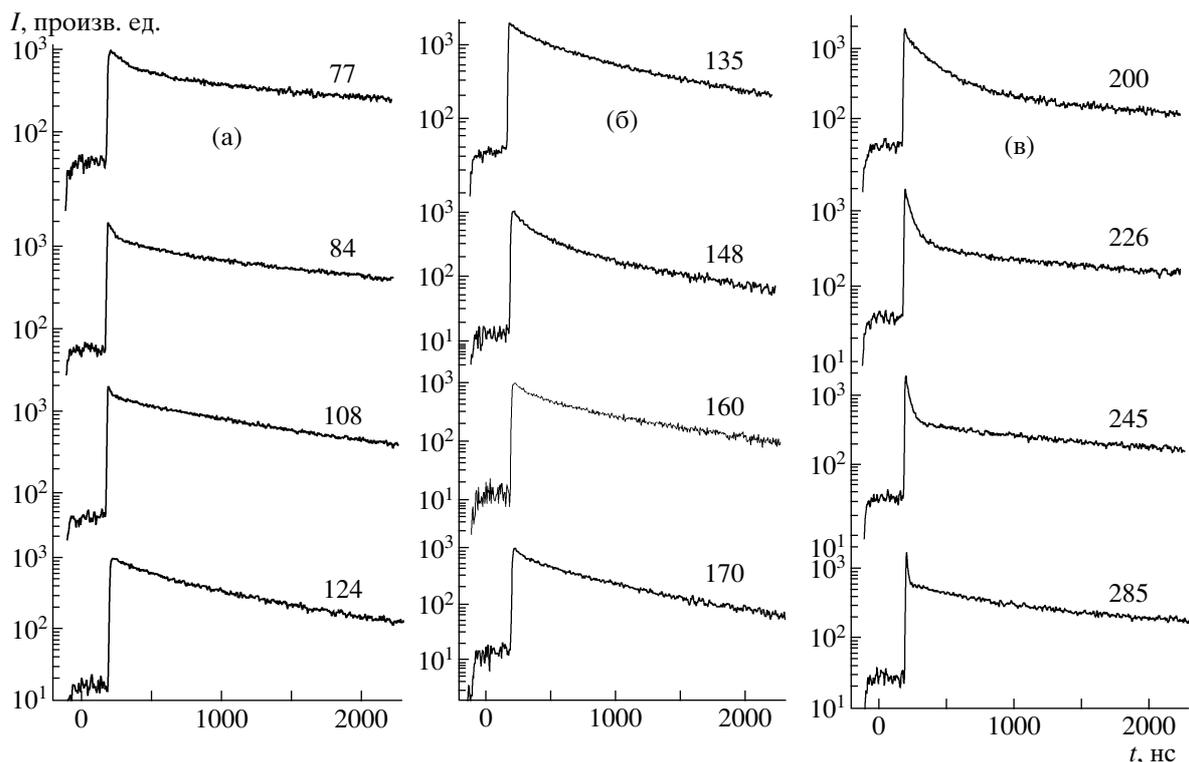


Рис. 8. Кинетика затухания люминесценции МП LuAG на длинах волн 250, 280 и 325 нм, отвечающих максимумам соответствующих полос люминесценции АЛЭ (а), ЛЭ (АД) (б) и АД Lu_{Al} (в) в области температур 77–285 К. Цифры у кривых – значения температуры в градусах Кельвина.

свечения с 16.9 (29.9%) и 734 нс (28.0%), которые могут отвечать соответственно σ - и π -компонентам свечения ЛЭ (АД)-центров. В пользу этого предположения свидетельствует также кинетика затухания люминесценции МК LuAG при 300 К (рис. 8а, кривая 2) при возбуждении СИ с энергией 7.0 эВ в максимуме возбуждения люминесценции АД Lu_{Al} в полосе 3.68 эВ (рис. 16). Приведенная на этом рисунке кривая затухания излучения АД Lu_{Al} также может быть аппроксимирована совокупностью трех компонент с $\tau_1 = 2.45$ нс (4.3%), $\tau_2 = 8.0$ нс (5.7%) и $\tau_3 = 4370$ нс (90%). Как и в случае с исследованием кинетики затухания люминесценции ЛЭ (АД), использование СИ позволяет выделить очень быструю компоненту свечения с $\tau_1 = 2.45$ нс, которая может соответствовать σ -компоненте, тогда как компоненты с $\tau = 8.0$ нс и $\tau_3 = 4370$ нс могут отвечать π -компоненте излучения АД Lu_{Al}. Вместе с тем вследствие большой частоты повторения импульсов СИ и узкого (200 нс) временного диапазона измерения кинетики затухания люминесценции детальное изучение и определение параметров π -компонент люминесценции ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}-центров в микро- и миллидиапазонах не может быть произведено.

В связи с этим дальнейшее изучение кинетики затухания люминесценции МК LuAG было про-

должено при возбуждении импульсным ($\Delta t = 1.5$ – 2.0 нс) рентгеновским излучением в температурном интервале 77–300 К (рис. 8). Вследствие близкого положения полос свечения АЛЭ, ЛЭ (АД) и АД кинетика затухания в интегральном режиме содержит совокупность компонент, которые принадлежат этим трем центрам люминесценции. Вместе с тем, учитывая температурную зависимость интенсивности и форму спектра люминесценции МК LuAG в УФ области (рис. 3а и 3б), можно достаточно достоверно осуществить разделение компонент излучения разных центров люминесценции (рис. 7). Следует отметить, что температурные зависимости кинетики затухания МК LuAG, которые были измерены на длинах волн 250, 280 и 320 нм (рис. 8а, 8б, 8в соответственно), хорошо согласуются с температурными зависимостями формы спектров люминесценции АЛЭ, ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}-центров в МК LuAG в диапазоне 77–295 К (рис. 3б).

Из приведенных на рис. 8а и в табл. 1 данных видно, что кривые затухания люминесценции МК LuAG на длине волны 250 нм (4.95 эВ) в интервале температур 77–108 К, когда в спектре излучения доминирует люминесценция АЛЭ (рис. 3б), можно аппроксимировать суперпозицией трех экспонент с постоянными времени затухания соответственно в несколько десятков, сотен наносе-

Таблица 1. Постоянные времена затухания τ_1 , τ_2 , τ_3 компонент свечения АЛЭ, ЛЭ (АД) и АД Lu_{Al}, полученные из стандартной процедуры трехкомпонентной аппроксимации $I(t) = I_0 + \sum_i^3 A_i \exp(-t/\tau_i)$ кривых затухания люминесценции МК LuAG на длинах волн 250, 280 и 325 нм соответственно в температурных интервалах 77–124, 135–170 и 200–290 К, где доминирует излучение указанных центров

Тип центра люминесценции и положение максимумов соответствующих им полос свечения	Температура, К	τ_1 , нс	τ_2 , нс	τ_3 , нс
АЛЭ, 4.905 эВ	77	94.9	586.9	4238.8
	84	37.9	313.3	2284.6
	108	19.2	347.3	1667.2
	124	10.5	304.6	1281.0
ЛЭ (АД), 4.36 эВ	135	74.2	385.8	1389.6
	148	55.0	252.6	1289.8
	160	43.2	231.2	1172.3
	170	47.1	333.7	937.7
АД, 3.76 эВ	200	85.4	229.9	2716.3
	226	43.6	230.5	3125.4
	245	28.2	487.3	3269.6
	285	7.44	439.7	3005.1

кунд и микросекунд (или даже миллисекунд). Это означает, что релаксированное электронное состояние (РЭС) АЛЭ можно представить как триплетное состояние, из которого возможны разрешенные, частично разрешенные и запрещенные переходы. Такая кинетика затухания имеет место при люминесценции АЛЭ в простых оксидах, в частности в Al₂O₃ [23, 24]. Температурные зависимости постоянных времени затухания для быстрой (τ_1), промежуточной (τ_2) и медленной (τ_3) компонент люминесценции АЛЭ в МК LuAG в диапазоне температур 77–290 К представлены в табл. 1.

Как видно из рис. 8а–8в, характер кинетики затухания МК LuAG существенно изменяется, начиная с температур 124 и 200–205 К. При этих температурах имеет место наивысшая интенсивность люминесценции ЛЭ (АД) и АД (рис. 3б, кривые 2 и 3). С учетом этого кинетика затухания люминесценции МК LuAG, измеренная на длинах волн 280 и 320 нм в температурных интервалах 124–170 К (рис. 8б) и 200–285 К (рис. 8в), будет в наибольшей степени соответствовать люминесценции соответственно ЛЭ (АД)- и АД-центров. Аппроксимация соответствующих кривых затухания (табл. 1) указывает на то, что кинетика люминесценции ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}-центров в МК LuAG является качественно подобной кинетике затухания АЛЭ и описывается совокупностью трех экспонент с разными по величине постоянными затухания. Это означает, что возбужденное состояние этих центров также характеризуется триплетным РЭС.

Следует отметить, что кинетика затухания люминесценции АД Lu_{Al} существенно отличается от кинетики затухания люминесценции АЛЭ и ЛЭ (АД) (рис. 8в). В частности, кривая затухания АД Lu_{Al} при 285 К характеризуется наличием существенно более быстрой, чем для люминесценции АЛЭ и ЛЭ (АД)-центров, компонент с $\tau_1 = 7.44$ нс и доминирующими промежуточной и медленной составляющими соответственно с $\tau_2 = 440$ нс и $\tau_3 = 3.0$ мкс (табл. 1). Такая кинетика затухания люминесценции, очевидно, является типичной для излучения связанных экситонов, локализованных непосредственно на АД и изоэлектронной примеси (ИП) в оксидных соединениях разных структурных типов [27, 28]. Эти экситоны образуются путем предварительной локализации электронов или дырок некулоновским потенциалом АД или ИП с последующей локализацией носителей заряда противоположного знака кулоновским потенциалом уже локализованного электрона или дырки [27, 28].

Следует отметить, что для триплетного РЭС АЛЭ, ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}-центров нижние возбужденные состояния являются, по-видимому, метастабильными. Свидетельством этого является наличие “сверхмедленных” компонент в излучении этих центров в миллисекундной области при низких температурах, которые экспериментально неразрешимы используемым нами оборудованием. Вместе с тем существование таких компонент хорошо видно по наличию температурно-зависимых амплитуд пьедесталов на на-

чальных участках кривых затухания, предшествующих участкам возрастания интенсивности излучения. Температурные зависимости интенсивностей таких начальных участков для кривых затухания, измеренных на длинах волн 250, 280 и 320 нм, приведены на рис. 3в (кривые 1–3). Как видно из этого рисунка, имеет место корреляция между температурными зависимостями интенсивностей излучения АЛЭ, ЛЭ (АД) и АД Lu_{Al} (рис. 3б) и соответствующими зависимостями интенсивностей “сверхмедленных” компонент излучения этих центров. Эти результаты указывают на существование метастабильного уровня для РЭС упомянутых выше центров со временем затухания в диапазоне 10^{-5} – 10^{-3} с.

Следует отметить, что величины постоянных времени затухания τ_2 и τ_3 , полученные из аппроксимации кривых затухания при возбуждении СИ, в целом согласуются с величинами τ_1 и τ_3 компонент люминесценции ЛЭ (АД) и АД Lu_{Al} , полученных по данным кинетики рентгенолюминесценции (РЛ) МК LuAG на длинах волн 280 и 320 нм (табл. 1). Вместе с тем существенное отличие кинетики затухания люминесценции ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al} -центров при возбуждении СИ в экситонной области (рис. 7а, 1) от кинетики затухания РЛ при 77 К (рис. 8) заключается в возможности регистрации очень быстрых (2.1–2.45 нс) составляющих излучения, соответствующих σ -компонентам люминесценции ЛЭ (АД)- и Lu_{Al} -центров, тогда как при возбуждении рентгеновским излучением можно более детально изучить π -компоненты люминесценции этих центров.

Кинетика затухания люминесценции ионов Pb^{2+} в УФ полосе (кривая 1) и в видимой области (кривая 2) в МП LuAG представлена на рис. 6б. Там же для сравнения приведена форма возбуждающего импульса СИ (кривая 3). Из приведенных на рис. 6б результатов видно, что кинетика затухания УФ полосы люминесценции ионов Pb^{2+} является существенно более быстрой, чем кинетика затухания свечения в видимой области, что является свидетельством различной природы возбуждения люминесценции этих центров в МП. В частности, кривые затухания люминесценции в УФ и видимой областях спектра можно аппроксимировать совокупностью трех экспонент с постоянными времени затухания $\tau_1 = 0.81$ нс, $\tau_2 = 25.6$ нс, $\tau_3 = 420$ нс и $\tau_1 = 0.81$ нс, $\tau_2 = 80.7$ нс, $\tau_3 = 9$ мкс. Так как длительность быстрых компонент свечения (0.81 нс) является соизмеримой с продолжительностью возбуждающего импульса СИ, мы не делаем в данной работе каких-либо выводов относительно природы этих компонент. Наличие двух других компонент (быстрой (τ_2) и медленной (τ_3)), с постоянными времени затухания соответственно в наносекундном и микросекундном диапазонах является типичным для люминесценции ns^2 -ионов в оксидах [18, 19, 29]. Такая кинетика затухания свидетельствует об излучательной ре-

лаксации с двух возбужденных уровней 3P_1 и 3P_0 РЭС единичных и парных центров люминесценции, образованных ионами Pb^{2+} , в УФ и видимой областях спектра.

ВЫВОДЫ

В МП LuAG собственная люминесценция определяется только излучением АЛЭ (4.95 эВ) в невозмущенных присутствием АД регулярных узлах решетки этого граната, тогда как в МК LuAG, для которых характерна высокая (до 0.5 ат. %) концентрация АД Lu_{Al} , излучательная релаксация экситонов имеет место преимущественно в местах локализации АД. В связи с этим излучение ЛЭ (АД)- (4.36 эВ) и АД Lu_{Al} -центров (3.76 эВ) является доминирующим в спектрах собственной люминесценции МК LuAG.

Положение максимумов 7.4 и 7.71 эВ возбуждения люминесценции АЛЭ в МП LuAG существенно отличается от положения соответствующих максимумов возбуждения люминесценции ЛЭ (АД) (7.06 и 7.45 эВ)- и АД Lu_{Al} -центров в МК LuAG (7.01 и 7.46 эВ). Следует отметить еще одну важную особенность люминесценции АЛЭ в МП LuAG, где имеет место существенно меньшая (на порядок величины) интенсивность этого свечения при возбуждении в области межзонных переходов (рис. 2а, кривая 2) в сравнении с интенсивностью возбуждения в экситонной области (рис. 2а, кривые 1 и 4). Малая интенсивность люминесценции АЛЭ в МП LuAG при зона-зонном возбуждении свидетельствует о малом поперечном сечении S для e/h -рекомбинации составляющих АЛЭ в регулярных узлах этого граната [24]. Вместе с тем сечение S существенно возрастает в случае наличия примесей или дефектов; как раз это имеет место в МК LuAG с большой (до 0.5 ат. %) концентрацией АД Lu_{Al} .

Относительно малый стоксов сдвиг (2.45 эВ) и низкая интенсивность люминесценции АЛЭ в МП LuAG, особенно при возбуждении в области межзонных переходов (рис. 2а, кривая 2), указывают на то, что структура АЛЭ в этом гранате существенно отличается от щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК), где имеет место высокая интенсивность люминесценции АЛЭ при зона-зонном возбуждении [30]. Это обусловлено большими значениями S при двухгалоидной автолокализации дырок (АЛД). Поэтому в отличие от ЩГК можно предположить, что подобно простым оксидам Al_2O_3 и Y_2O_3 [23–26] люминесценция АЛЭ в LuAG возникает как результат излучательной релаксации экситонов, сформированных из электронов, локализованных на $6s + 5d$ -уровнях катионов Lu^{3+} , с АЛД, образованных несвязующими $2p$ -орбиталями однозарядных ионов O^- .

Следует также отметить значительное отличие спектрально-кинетических характеристик

Таблица 2. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции различных типов центров в МК и МП LuAG

Тип центра люминесценции	МП LuAG			МК LuAG		
	полосы люминесценции, эВ	полосы возбуждения люминесценции, эВ	кинетика затухания, нс	полосы люминесценции, эВ	полосы возбуждения люминесценции, эВ	кинетика затухания, нс
АЛЭ	4.95 (8 К)	7.4; 7.71 (8 К)	–	4.95 (8 К)	7.22, 7.68 (8 К)	95, 587, 4240, >10 ⁶ (77 К)
ЛЭ (АД)	–	–	–	4.36 (8 К) 4.15 (300 К)	7.06, 7.45 (8 К)	3.1, 1100 (8 К) 74, 386, 1390, >10 ⁶ (135 К)
ЛЭ (Pb)	4.3 (8 К), 4.13 (300 К)	7.14, 7.35 (8 К)	–	–	–	–
АД Lu _{Al}	–	–	–	3.76 (8 К) 3.68 (300 К)	7.01, 7.46 (8 К) 6.99, 7.38 (300 К)	2.45, 8.0, 4370 (8 К) 74, 386, 1390, >10 ⁶ (300 К)
Pb ²⁺	3.85, 3.65 (8 К), 2.40, 2.26 (8 К), 3.65, 3.42 (300 К) 2.16 (300 К)	6.97 (300 К) 6.97, 6.1 (300 К)	25.6, 420 (300 К) 80.7, 9000 (300 К)	–	–	–

люминесценции экситонов в нелегированных и легированных ионами Се³⁺ МП и МК этого граната. Эти отличия заключаются в доминирующей роли люминесценции ЛЭ (АД)- и ЛЭ (Pb)-центров в нелегированных МК и МП LuAG, тогда как в спектрах люминесценции и спектрах возбуждения люминесценции МК и МП LuAG:Се в УФ области преобладает свечение АЛЭ (рис. 2а, кривая 4 и рис. 7, кривая 1; см. также [2, 3]). Этот вывод является несколько неожиданным, если не учитывать существующий эффективный перенос энергии между ЛЭ (АД)- и АД Lu_{Al}³⁺-центрами и ионами Се³⁺ в МК LuAG:Се, а также между ЛЭ (Pb)- и Pb²⁺-центрами и ионами Се³⁺ в МП LuAG:Се. Детальное исследование условий такого переноса энергии возбуждения между АД Lu_{Al} и ионами Се³⁺ в МК LuAG:Се было выполнено нами в предыдущих работах [2, 3]. Подобные исследования переноса энергии возбуждения от центров ЛЭ (Pb) и ионов Pb²⁺ к ионам Се³⁺ в МП LuAG представлены в работе [29].

Результатом такого переноса энергии возбуждения является то, что в спектрах люминесценции МК и МП LuAG:Се в УФ области спектра при возбуждении в экситонной области преобладающей является люминесценция АЛЭ в отличие от МК и МП LuAG, где доминирует люминесценция ЛЭ (АД)- и ЛЭ (Pb)-центров при высоких концентрациях этих дефектов и примесей.

Параметры энергетической структуры АЛЭ, ЛЭ (АД) и АД Lu_{Al} в МК LuAG и АЛЭ, ЛЭ (Pb) и

ионов Pb²⁺ в МП LuAG и LuAG:Се обобщены нами в табл. 2. Приведенные в табл. 2 отличия в спектрально-кинетических характеристиках собственной люминесценции МК и МП LuAG и LuAG:Се [2, 3] обусловлены существенно разными концентрациями преобладающего типа дефектов или примесей (АД Lu_{Al} в МК или ионы Pb²⁺ в МП). Значительная (~0.5 ат. %) концентрация АД в МК LuAG и LuAG:Се определяется условиями высокотемпературной кристаллизации этих МК из расплава методом Чохральского. В противоположность этому при кристаллизации МП LuAG и LuAG:Се методом ЖФЭ существует возможность существенной минимизации концентрации ионов Pb²⁺ в составе МП путем изменения температуры роста. Это позволяет получать фосфоры на основе МП LuAG:Се с лучшими спектрально-кинетическими характеристиками по сравнению с их МК-аналогами. В частности, МП этих фосфоров характеризуются существенно более быстрой кинетикой затухания и меньшим вкладом медленных компонент свечения в общий световыход сцинтилляций [2–4, 31], что обусловлено отсутствием в них центров люминесценции и центров захвата, созданных АД Lu_{Al} [32, 33].

Авторы работы выражают свою благодарность С. Заубович (ИФ Университета Тарту) за полезные дискуссии и замечания относительно люминесценции ЛЭ (АД)-центров и ионов Pb²⁺. Работа выполнена в рамках исследований по проекту INTAS 04-78-7084 и проекту Czech Science Foundation 202/05/2471.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zorenko Y., Voloshinovskii A., Konstankevych I., Kolobanov V., Mikhailin V., Spassky D. // *Radiation Measurements*. 2004. V. 38. P. 677–680.
2. Zorenko Yu., Gorbenko V., Voloshinovskii A., Stryganyuk G., Mikhailin V., Kolobanov V., Spassky D., Nikl M., Blazek K. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2005. V. 202. № 6. P. 1113–1119.
3. Зоренко Ю.В., Горбенко В.И., Стрыганиук Г.Б., Колобанов В.Н., Спасский Д.А., Блажек К., Никл М. // *Опт. и спектр.* 2005. Т. 99. № 6. С. 957–966.
4. Zorenko Yu., Gorbenko V., Konstankevych I., Voloshinovskii A., Stryganyuk G., Mikhailin V., Kolobanov V., Spassky D. // *J. Luminesc.* 2005. V. 114. № 4. P. 85–94.
5. Зоренко Ю.В., Констанкевич И.В., Михайлин В.В., Колобанов В.Н., Спасский Д.А. // *Опт. и спектр.* 2004. Т. 96. № 3. С. 390–397.
6. Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Zimmerer G. // *ECS Prociding Volume*. 1999. V. 99–40. P. 113–122.
7. Kuznetsov A.I., Namozov B.R., Murk V.V. // *Phys. Sol. Stat.* 1985. V. 27. P. 3030–3037.
8. Murk V., Jaroshevich N. // *J. Phys.: Cond. Matt.* 1995. V. 7. P. 5857–5865.
9. Nikl M., Maresh J., Solovieva N., Hubler J., Voloshinovskii A., Nejezchleb K., Blazek K. // *Phys. Stat. Sol. (a)* 2004. V. 201. P. R41–R44.
10. Ashurov M.Kh., Voronko Yu.K., Osiko V.V., Sobol A.A. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1977. V. 42. P. 101–108.
11. Geller S., Espinosa J.P., Fullmer L.D., Grandall P.B. // *Matt. Res. Bull.* 1972. V. 7. P. 1219–1224.
12. Zorenko Yu., Konstankevych I., Gordenko V., Yurchyshyn P. // *J. Appl. Spectrosc.* 2002. V. 69. № 5. P. 665–670.
13. Zorenko Yu., Gorbenko V., Konstankevych I., Grinev B., Globus M. // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*. 2002. V. 486. P. 309–314.
14. Scott G.B., Page J.L. // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 1342.
15. Babin V., Blazek K., Krasnikov A., Nejezchleb K., Nikl M., Savikhina T., Zazubovych S. // *Phys. Stat. Sol. (c)*. 2005. V. 2. P. 97–100.
16. Springis M., Pujats A., Valbis J. // *J. Phys.: Cond. Matt.* 1991. V. 3. P. 5457–5462.
17. Pujats A., Springis M. // *Radiat Eff. Defects Solids*. 2001. V. 155. P. 65–70.
18. Zorenko Yu., Voznyak T., Gorbenko V., Kolobanov V., Spassky D., Nikl M. // *HASYLAB Ann. Rep.* 2005. Part 1. P. 423–424.
19. Babin V., Gorbenko V., Makhov A., Nikl M., Zazubovich S., Zorenko Y. // *Phys. Stat. Sol. (c)*. 2007. V. 4. № 3. P. 797–800.
20. Zorenko Yu., Gorbenko V., Voznyak T., Vistovsky V., Nediiko S., Nikl M. // *Rad. Measurements*. 2007. doi: 10.1016/j.radmeas.2007.02.030.
21. Nagirnyi V., Zazubovych S., Zepelin S., Nikl M., Pazzi G.P. // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 227. P. 533–538.
22. Tanimizu Sh. *Phosphors Handbook* / Ed. by Shinoya Sh., Yen W.M. N.Y.: CRC Press LLC, 2000. P. 141.
23. Lushchik A., Kirm M., Feldbach E., Martinson I., Zimmerer G. // *J. Luminesc.* 2000. V. 87–89. P. 232–234.
24. Namozov B.R., Fominich M.E., Murk V.V., Zaharchenya R.I. // *Phys. Sol. Stat.* 1998. V. 40. № 5. P. 910–912.
25. Kirm M., Zimmerer G., Feldbach E., Lushchik A., Lushchik Ch., Savikhin F. // *Phys. Rev.* 1999. V. 60. P. 502–510.
26. Lushchik A., Feldbach E., Kirm M., Liblik P., Lushchik Ch., Martinson I., Savikhin F., Zimmerer G. // *J. Electron Spectrosc.* 1999. V. 101–103. P. 587–591.
27. Zorenko Yu., Gorbenko V., Voloshinovskii A., Stryganyuk G., Nelidko S., Degoda V., Chukova O. // *Phys. Stat. Sol. (c)*. 2005. V. 2. № 1. P. 105–108.
28. Зоренко Ю.В. // *Опт. и спектр.* 2006. Т. 100. № 4. P. 617–625.
29. Babin V., Makhov A., Nikl M., Zazubovych S., Zorenko Y. // *J. Luminesc.* 2007. V. 127. № 2. P. 384–390.
30. Lushchik Ch., Lushchik A., Karner T., Kirm M., Dolgov S. // *Russian Phys. J.* 2002. V. 43. P. 171–180.
31. Zorenko Yu., Gorbenko V., Konstankevych I., Nikl M., Mares J.A., Blazek K., Nejezchleb K., Grinyov B., Mikhailin V., Kolobanov V., Spassky D. // *Proc. SCINT 2005. Alushta (Crimea), Kharkiv*, 2006. P. 428–435.
32. Nikl M., Mihokova E., Pejchal J., Vedda A., Zorenko Yu., Nejezchleb K. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2005. V. 242. P. R119–R121.
33. Vedda A., Fasoli M., Moretti F., Mihokova E., Nikl M., Pejchal J., Zorenko Yu., Gorbenko V., Blazek K., Nejezchleb K. // *Proc. SCINT 2005. Alushta (Crimea), Kharkiv*, 2006. P. 235–239.