

Врубель Иван Игоревич

**Электронная структура и кинетика люминесценции смешанных
 $(Y, Lu, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ гранатов с точечными дефектами**

специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена на физико-техническом факультете федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования “Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики”.

Научный руководитель:

Полозков Роман Григорьевич

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник физико-технического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования “Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики”

Официальные оппоненты:

Васильев Андрей Николаевич

доктор физико-математических наук, заведующий отделом физических проблем квантовой электроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”

Максименко Сергей Афанасьевич

доктор физико-математических наук, профессор, директор Института ядерных проблем Белорусского государственного университета

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого”

Защита состоится 12 декабря 2019 г. в 15 часов на заседании объединенного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 999.069.02, созданного на базе Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 3, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, (191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 5) и на сайте университета по адресу: https://dissert.herzen.spb.ru/Preview/Karta/karta_000000567.html.

Автореферат разослан 3 октября 2019 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Анисимова Надежда Ивановна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Иттрий алюминиевый гранат, активированный церием, широко используется в светодиодах (light emitting diode, LED) [1], плазменных панелях, солнечных элементах, лазерной технике [2] и в качестве эффективных сцинтилляторов [3]. Особый интерес к этому материалу вызван возможностью его использования в качестве сцинтиллятора для позитронно-эмиссионной или компьютерной томографии.

В настоящее время радиоэлектронная, оптическая и компьютерная техника достигла высочайших показателей в производительности, энергопотреблении и функциональности. Уровень технологии позволяет производить цифровую on-line обработку наносекундных сигналов, реализовывать сложные алгоритмы регистрации излучений и извлекать новые, недоступные ранее данные из методики измерения и систем обработки колоссальных объемов информации. Например, рутинными процессами являются временное разрешение наложенных сигналов, вызванных стохастической природой их появления, временная привязка момента регистрации частицы с точностью порядка 0,1 нс и другие [4]. Такое состояние дел приводит к тому, что ограничивающим элементом в современных системах становится именно сцинтиллятор, и дальнейшее развитие техники, регистрирующей ионизирующие излучения, напрямую зависит от улучшения сцинтилляционных материалов.

В случае регистрации гамма-излучения к сцинтилляционному кристаллу предъявляется множество требований [3, 5], например: большая плотность и высокий эффективный атомный номер вещества, высокая конверсионная эффективность, максимальная скорость люминесценции, отсутствие послесвечения и другие. Улучшение любого из представленных параметров или поиск оптимального соотношения между ними позволяет добиться улучшения технических параметров приборов, основанных на этом принципе, таких как: динамический диапазон, быстродействие, энергетическое и временное разрешение или максимальная дозовая нагрузка ионизирующего излучения. Однако, зачастую работа с единственным техническим параметром установки, интересующим конечного пользователя, приводит к необходимости длительных исследований. В качестве одного из наиболее ярких примеров такого параметра может служить, например, временное разрешение время-пролетной методики [6] (time of flight, ToF) в современной позитронно-эмиссионной томографии. Всего один пункт в спецификации установки требует от сцинтиллятора минимальной длительности разгорания люминесценции, максимальную скорость затухания вспышки, максимального световыхода, согласованности спектра излучения со спектром поглощения оптического приемника. В свою очередь за каждым из этих характеристик сцинтиллятора стоят свойства его электронной структуры, характеристики активатора, технология изготовления, чистота начальных материалов и другие особенности.

Видно, что улучшение параметров сцинтилляторов является многопараметрической

задачей, в связи с чем, зачастую исследователи вынуждены использовать мультикомпонентные гранаты $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$, то есть материалы, в которых лёгкие катионы (Al, Y) заменены на более тяжелые. При этом возникают трудности, связанные со сложной кристаллической структурой граната, а именно происходит искажение кристаллической структуры, зонные и энергетические характеристики кристалла также изменяются, состояния активатора искажаются при изменении кристаллического поля. Именно поэтому в последнее время исследования электронной структуры кристаллов со структурой граната вызывают повышенный интерес в мировом научном сообществе.

Помимо целенаправленной модификации свойств кристаллов, также возникает необходимость устранять последствия, вызванные химическими или технологическими процессами. Например, существенная часть исследований, связанная с разработкой сцинтилляторов, направлена на изучение влияния точечных дефектов на транспортные свойства материала. В случае с гранатами точечные дефекты ответственны за значительную временную задержку излучательной релаксации из-за захвата и удержания носителей заряда. В случае использования люминофора в качестве сцинтиллятора при использовании для медицинских установок, спектрометрических установок или систем радиационной безопасности захват носителей на ловушки является нежелательным [7]. Его наличие приводит к негативным последствиям, снижающим качество исследования или достоверность измерения из-за снижения величины полезного сцинтилляционного сигнала и увеличения шума за счет усиления неконтролируемого послесвечения. В связи с этим исследование механизмов создания послесвечения [8] и их корректное описание является важным при проектировании люминофоров. Оно позволяет сократить время, необходимое для получения материала, создать базу для выработки методов проектирования материала с заданными характеристиками и подвести теоретические обоснование полученных результатов.

Целью работы является исследование электронной структуры многокомпонентных твердых растворов оксидных гранатов с формулой $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$, а также влияния точечных дефектов на зарядовый транспорт в этих материалах. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- исследовать с помощью методов квантово-механического моделирования влияние замещения ионов Al^{3+} ионами Ga^{3+} на электронную структуру $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ граната;
- определить порядок кинетики люминесценции в твердых растворах $(\text{Lu}, \text{Gd})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$ для электронных ловушек, связанных с ионами редкоземельных атомов Yb^{3+} и Eu^{3+} ;
- определить кинетические параметры ловушек, связанных с Yb^{3+} и Eu^{3+} , и изучить последствия размещения этих ионов в решетке твердого раствора;

- провести моделирование зарядового транспорта в сцинтилляционном объеме для твердого раствора $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$;
- определить микроскопические параметры ловушек и рекомбинационных центров, характеризующих люминесценцию в $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$.

Методы исследования

Особенностью настоящей диссертационной работы является комплексный, экспериментально-теоретический подход к исследованию. Все исследования базируются на керамических образцах, которые были изготовлены в лаборатории Philips Research Eindhoven (Эйндховен, Нидерланды).

Для получения основных экспериментальных результатов были использованы исследования термостимулированной люминесценции (ТСЛ), произведенные от температуры жидкого азота (77 К) (лаборатория физики сцинтилляторов Санкт-Петербургского Политехнического Университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия). Для измерения рентгенолюминесценции и послесвечения в микросекундном диапазоне была использована оригинальная установка с импульсной рентгеновской трубкой, располагающаяся в лаборатории физики сцинтилляторов Санкт-Петербургского Политехнического Университета Петра Великого. Измерения длительной рентгенолюминесценции и послесвечения (от секунд до тысяч секунд) были произведены на стенде исследовательской компании Philips Research Eindhoven. Для измерения кинетики люминесценции использовалась оригинальная установка импульсного рентгеновского излучения (100 пс), располагающаяся в Делфтском техническом университете (Делфт, Нидерланды).

Теоретические результаты работы получены с помощью численных методов. Для расчета электронной структуры смешанного $\text{Y}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ граната был использован программный пакет квантово-механического моделирования Quantum ESPRESSO. Ключевым этапом квантово-механических расчетов, выполненных с помощью этого пакета, является численное решение одночастичного уравнения Кона-Шэма. Для исследования спектров термостимулированной люминесценции был использована численная реализация метода Тихонова для решения интегрального уравнения Фредгольма первого рода, реализованная автором диссертации. Анализ зарядового транспорта в сцинтилляционном объеме был проведен посредством численного решения системы кинетических уравнений.

Научная новизна работы определяется достигнутыми результатами:

- Равновесная пространственная и электронная структура смешанного $\text{Y}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ граната, полученная с помощью квантово-механического расчета в рамках теории функционала плотности. Показано, что по мере замещения ионов Al^{3+} ионами Ga^{3+}

дно зоны проводимости начинает формироваться за счет внешних атомных оболочек Al и Ga.

- Теоретически показано, что ширина запрещенной зоны при замещении ионов Al^{3+} ионами Ga^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ уменьшается немонотонно, что коррелирует с экспериментальными результатами термостимулированной люминесценции серии $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ образцов.
- Произведена обработка кривой термостимулированной люминесценции сцинтилляторов путем решения интегрального уравнения Фредгольма первого рода с помощью метода Тихонова. Показано, что термическая глубина залегания электронных ловушек в $(\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ распределена с характерной шириной 0,1 эВ.
- Разработан метод моделирования интенсивности послесвечения сцинтиллятора с помощью его кривой термостимулированной люминесценции. Метод апробирован на образцах $(\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ сцинтилляторов.
- Произведено численное моделирование зарядового транспорта в сцинтилляционном объеме для $(\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ граната. Установлено, что в этом материале наблюдается первый порядок кинетики.
- Концентрация окисленных ионов активатора Ce^{4+} в исследованных $(\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ гранатах достигает 10^{17} см^{-3} . Установлено, что благодаря процессу зарядовой компенсации активатора Ce^{3+} , в исследованных образцах наблюдается первый порядок кинетики люминесценции.
- Сечения захвата на электронные ловушки Yb^{3+} и зарядово-компенсированные ионы Ce^{4+} в $(\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ гранате равны $7 \times 10^{-18} \text{ см}^2$ и $2,3 \times 10^{-15} \text{ см}^2$, то есть эти центры обладают характерными размерами равными 2,68 Å и 0,15 Å, соответственно. Рассчитанные величины находятся в согласии с представлением о кулоновской нейтральности ловушки и кулоновской активности иона рекомбинационного центра в трехвалентной решетке граната.

Практическая ценность работы

Практическая ценность работы заключается в том, что она выполнена для экспериментально-технологического проекта. Сцинтилляторы, изготовленные по результатам проекта, вышли на пробную партию для создания томографов Philips нового поколения.

По результатам главы 3 предложен новый метод моделирования послесвечения сцинтилляторов по единственному ТСЛ измерению. Предложенный метод в настоящее время проходит проверку на смежных композициях граната и других сцинтилляторах.

Основные положения выносимые на защиту.

1. Ширина запрещенной зоны немонотонно уменьшается при замещении ионов Al^{3+} ионами Ga^{3+} в матрице $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$, где $x=1-5$, при этом дно зоны проводимости начинает формироваться за счет внешних атомных оболочек Al и Ga.
2. Термическая глубина залегания электронных ловушек, обусловленных ионами Yb^{3+} и Eu^{3+} в матрице $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, распределена с характерным уширением уровня 0,1 эВ.
3. Послесвечение $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ образцов характеризуется первым порядком кинетики, что обусловлено наличием равновесной концентрации ионов активатора Ce^{4+} .

Достоверность полученных в диссертации результатов обусловлена тем, что в их основе лежит экспериментально-технологическое исследование по разработке сцинтилляторов на базе гранатов, произведенное исследовательской фирмой Philips Research и включающее в себя изготовление и исследование порядка тысячи образцов сцинтилляторов. Результаты диссертации базируются на обработке экспериментальных данных для десятков образцов сцинтилляторов с воспроизводимыми параметрами. Все основные результаты, сформулированные по итогам работы, были подтверждены посредством прямой экспериментальной проверки или при помощи взаимодополняющих косвенных измерений. Данные, полученные для специфических композиций сцинтилляторов, имеют прямую корреляцию с соединениями-аналогами, позволяющими производить однозначную трактовку наблюдаемых эффектов для целого семейства материалов. Результаты расчетов и выводы, следующие из моделирования, подводят под имеющиеся научные знания теоретический базис.

Также достоверность результатов полученных при выполнении работы подтверждается апробацией результатов на международных конференциях и публикациями в международных реферируемых журналах.

Апробация результатов работы

Результаты работы и основные положения были доложены и обсуждались на:

- международной конференции 24th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology (27 июня – 1 июля 2016 г., г. Санкт-Петербург, Россия);
- семинаре COEXAN seminars 2017 (14–22 июня 2017 г., г. Минск, Республика Беларусь);
- международной конференции 25th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology (26–30 июня 2017 г., г. Санкт-Петербург, Россия);
- международной конференции 26th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology (18–22 июня 2018 г., г. Минск, Республика Беларусь);

- международной конференции Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, LumDeTr2018 (9–14 сентября 2018 г., г. Прага, Чехия).

Публикации

Результаты проведенных исследований изложены в 7 научных работах, 4 из которых опубликованных в реферируемых российских и зарубежных периодических изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и базы данных Web of Science и Scopus, а 3 – в трудах конференций.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 124 страницы, включая 48 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 112 библиографических ссылок.

Основное содержание работы

В **первой главе** “Многокомпонентные оксидные гранаты, как перспективные люминофоры и сенсоры” произведен обзор современной литературы об использовании многокомпонентных гранатов в качестве люминофоров и сцинтилляторов. Рассмотрена электронная структура ячейки граната, методология выбора активатора, а также электронная структура зарядовых ловушек. Кратко описаны основные модели и методы, позволяющие проводить экспериментальные и теоретически исследования.

Во **второй главе** “Влияние внесения Ga на электронную структуру YAG” исследовано изменение электронной структуры $Y_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ граната по мере замещения ионов Al^{3+} на ионы Ga^{3+} . Установлены причины немонотонного уменьшения ширины запрещенной зоны.

Гранаты, используемые в практических применениях, характеризуются в основном сложной химической формулой. Так, важным представителем многокомпонентных гранатов [9] является твердый раствор с общей формулой $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ (YAGG), где “x” может варьироваться в диапазоне от 0 до 5. Как было показано ранее [10] внесение более тяжелых ионов Ga^{3+} искажает кристаллическую матрицу граната, тем самым модифицируя электронную структуру и, как следствие, ширину запрещенной зоны. Внедрение ионов Ga^{3+} в решетку граната возможно за счет схожего с Al^{3+} ионного радиуса для октаэдрической (0,62 Å против 0,535 Å) и тетраэдрической (0,47 Å против 0,39 Å) позиций.

Для квантово-механического моделирования электронной структуры реальной кристаллической решетки граната справедливо произвести расчет пространственной конфигурации в приближении Борна-Оппенгеймера для равновесной геометрии, т.е. той, при которой силы, действующие на каждый атом системы равны нулю. В качестве основного приближения для расчета пространственной, а затем электронной структуры смешанного граната была использована теории функционала плотности, реализованная в пакете квантово-

механического моделирования Quantum ESPRESSO [11]. Данный пакет использует для поиска одночастичных волновых функций базис плоских волн, естественный для кристаллических структур и метод псевдопотенциала, заменяющий глубоко лежащие остовные уровни их эффективным потенциалом.

После оптимизации равновесной геометрии элементарной ячейки было произведено моделирование одночастичных волновых функций. Результаты расчета показывают, что рассматриваемые композиции $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ являются прямозонными материалами, с минимальной величиной энергетической щели в Γ -точке зоны Бриллюэна, что находится в соответствии с полученными ранее результатами [12]. Функция спроецированной на атомные орбитали плотности состояний (projected density of states, PDOS) позволяет оценить локализацию молекулярных орбиталей и, соответственно, вклад различных атомов в формирование разрешенных состояний. Диаграмма плотности состояний показывает, что валентная зона сформирована следующим образом: занятые глубоколежащие состояния соответствуют 2s орбиталям атомов кислорода, состояния вблизи энергии Ферми обусловлены 2p орбиталями кислорода. В свою очередь вакантные молекулярные орбитали являются оценкой состояний зоны проводимости и формируются 4d орбиталями иттрия. Небольшие, но крайне важные изменения, возникающие при внесении ионов Ga^{3+} в матрицу граната, проявляются на краях функций плотностей состояний в виде уширений. Особый интерес представляют состояния дна зоны проводимости. Подробно структура и состав низкоэнергетического края состояний зоны проводимости приведена на рисунке 1.

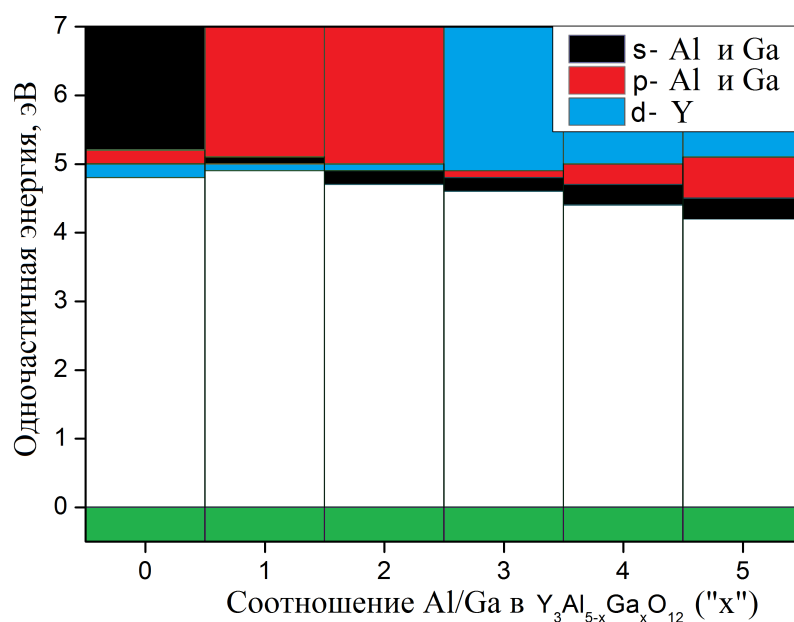


Рисунок 1 – Диаграмма плотности состояний, спроецированной на атомы Y, Al и Ga для $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$, где $x=0, 1, 2, 3, 4$ и 5

Из рисунка 1 следует, что внесение в решетку $Y_3Al_5O_{12}$ 20 % Ga^{3+} не приводит к изменению оценки ширины запрещенной зоны. Вклад атомных орбиталей в структуру дна

зоны проводимости при этом также не испытывают значительных искажений. Дальнейшее увеличение количества Ga^{3+} приводит к тому, что ширина запрещенной зоны уменьшается. При этом структурный состав ее низкоэнергетического края начинает формироваться со значительным вкладом s- и p- атомных оболочек Ga и Al. При полном замещении ионов Al^{3+} и переходе к $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ наблюдается минимальная ширина запрещенной зоны и полное доминирование Ga атомных оболочек в формировании состояний, соответствующих дну зоны проводимости.

Сопоставление экспериментальных данных и результатов квантово-механического моделирования показывает взаимную корреляцию оценок ширины запрещенной зоны. Прямое экспериментальное измерение ширины запрещенной зоны дает величину, варьирующуюся в интервале от 7,1 эВ (для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) до 6,1 эВ (для $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) [13]. При этом композиция с 20% содержанием Ga показывает равное с $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ фазой значение ширины запрещенной зоны. Положение дна зоны проводимости, измеренное с помощью метода ТСЛ, при внесении галлия показывает схожий результат: в композиции $\text{Y}_3\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ ТСЛ пик, ассоциированный с электронной ловушкой Cr^{3+} , имеет ту же термическую глубину, что и в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, равную 0,81 эВ. Затем по мере замещения $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ термическая глубина рассмотренной электронной ловушки уменьшается до величины 0,48 эВ. С учетом подъема потолка валентной зоны на величину порядка 0,4 эВ при переходе от $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ к $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, получается результат, согласующийся с результатами квантово-механического моделирования, где ширина запрещенной зоны для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ одинакова, а для последующих композиций уменьшается на 1 эВ (при переходе к $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$).

Анализ результатов квантово-механических расчетов показывает, что немонотонное изменение ширины запрещенной зоны и положения дна зоны проводимости происходит из-за двух процессов. Первый процесс - подъем нижнего края расщепленной 4d орбитали иттрия, происходящий за счет того, что в $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, искажение додекаэдрической позиции иттрия меньше, чем в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Второй процесс связан с увеличением ковалентности материала по мере увеличения содержания Ga^{3+} , что видно на спроецированной на атомные орбитали плотности состояний как повышение вклада s и p орбиталей Al и Ga в состояния зоны проводимости в Γ точке.

В **третье** главе “Распределение энергии активации ловушек в смешанных гранатах” подробно рассмотрена структура пиков термостимулированной люминесценции для электронных ловушек в гранатах. ТСЛ сигнал, использованный в главе 2 при изучении зонной структуры смешанных композиций, позволил установить картину плотности электронных состояний исследованных керамик. Основным параметром, интересующим при измерений ТСЛ в этом случае, являлась термическая энергия активации, позволяющая вычислить взаимное расположение дна зоны проводимости и уровня залегания специфической ловушки.

Однако, ТСЛ измерения предназначены в том числе для установления характеристик зарядовой миграции. Дополнительный краткий анализ ТСЛ пиков в главе 2 показал, что они обладают симметричной формой, что может свидетельствовать о кинетике второго порядка в многокомпонентных гранатах, т.е. доминантном захвате не зарядовые ловушки.

Экспериментальные исследования ТСЛ сигнала гранатов широко представлены в литературе [14,15]. Так как форма ТСЛ сигнала гранатов является сложной, большинство исследований направлены на установление типа дефектов, ответственных за появление характерной ТСЛ интенсивности. Так, известно, что для гранатов рабочий диапазон температур для измерений (от 10 К до 600 К) условно можно разделить на низко- и высокотемпературную части. Первая обладает значительной интенсивностью, которая зависит, например, от нестехиометрии образца [15], поэтому возникновение пиков в низкотемпературном диапазоне связывают с дефектами перестановки [16]. Высокотемпературный ТСЛ сигнал появляется при внесении в матрицу граната различных примесей в том числе содержащихся в исходных веществах в следовых количествах. Известно, что ионы переходных металлов Cr^{3+} [9], Ti и V [17], а также редкоземельных элементов Yb^{3+} [18] и Eu^{3+} [19] являются эффективными электронными ловушками.

Исследованные в работе образцы $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ керамик получены из исходных материалов высокой чистоты. Внесение в керамику дополнительных 40 ppm Yb^{3+} приводит к значительному росту пика ТСЛ, имеющего температуру максимума 305 К. В свою очередь внесение 40 ppm Eu^{3+} приводит к увеличению интенсивности пика при температуре 462 К. Эксперименты (частично опубликованные в работах [15, 20]) показывают, что легирование чистых исходных материалов редкоземельными или переходными металлами также имеет влияние только на интенсивность специфических пиков ТСЛ.

В дополнение к ТСЛ кривым для чистого и легированных образцов были измерены изотермические послесвечения. При комнатной температуре чистый и легированный Eu^{3+} образцы имеют практически одинаковые сигналы послесвечения, тогда как легированный Yb^{3+} образец имеет значительно превосходящую интенсивность в интервале от единиц до сотен секунд. Это соответствует тому, что на ТСЛ термическая глубина залегания ловушки, ассоциированной с Eu^{3+} намного больше, чем у ловушки, связанной с Yb^{3+} . При высокой температуре (423 К) сигнал послесвечения образца, легированного Eu^{3+} , значительно превосходит по интенсивности два других.

Помимо этого симметричная форма ТСЛ пиков согласуется с не экспоненциальной формой послесвечения, что согласно классической литературе [21] может является признаком доминантного перезахвата на ловушки. Однако, это противоречит высокому наблюдаемому световыходу (порядка 40000 фотонов/МэВ) изученных образцов, который свидетельствует об активном захвате электронов из зоны проводимости на рекомбинационные центры.

Альтернативой модели доминантного перезахвата является модель, в которой уровни залегания ловушек по энергии рассматриваются как функция распределения $\eta(E_t)$, а не набор дискретных значений. Такое описание правомерно из-за следующих факторов: локальная флуктуация дна зоны проводимости из-за сложной смешанной композиции, искажение кристаллического поля из-за статистической вариации окружения ловушки во второй координационной сфере, расщепление уровней из-за взаимодействия ловушек. При этом наблюдаемое изотермическое послесвечение может принимать неэкспоненциальную форму, а пики ТСЛ – искажаться в соответствии с формулой:

$$I_{TSL}(T) = \int_{\Delta E} \eta(E_t) Ker(T, E_t) dE_t, \quad (1)$$

где E_t - термическая глубина залегания, ΔE - область интегрирования по энергии активации, $\eta(E_t)$ - плотность заселенности ловушек с энергией активации E_t , $Ker(E_t, T)$ - функция отклика или ядро уравнения.

Уравнение 1, описывающее интенсивность ТСЛ является интегральным уравнением Фредгольма первого рода. Прямое решение этого уравнения применительно к экспериментальным данным невозможно, т.к. такая задача является некорректной. Для устранения некорректности при решении этого уравнения был использован метод регуляризации, предложенный А.Н. Тихоновым [22]. Результат его использования с параметром регуляризации $\xi = 10^{-3}$ и частотным фактором $s=4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ [19] в ядре интегрального уравнения в виде кинетики первого порядка приведен на рисунке 2. Из рисунка видно, что ширина на половине высоты плотности заселенности составляет порядка 100 мэВ и для Eu^{3+} и для Yb^{3+} ловушек, что находится в согласии с экспериментальными результатами [23].

Связь определенной плотности заселенности ловушек ($\eta(E_t)$) с наблюдаемой кинетикой послесвечения была рассмотрена с использованием формулы:

$$I_{distr}(t) = C \cdot \int_{\Delta E} \eta(E_t) \cdot \frac{1}{\tau(E_t)} e^{-\frac{t}{\tau(E_t)}} \cdot dE_t \quad (2)$$

где C - нормировочная константа, ΔE - область интегрирования по энергии активации. Моделирование показало, что модель распределения энергии, дает наиболее гладкую кривую, максимально приближенную к эксперименту. Этот факт позволяет заключить, что в образцах наблюдается распределение термической глубины залегания и первый порядок кинетики.

В четвертой главе “Расчет сечений захвата электронов на ионы Ce^{4+} и Yb^{3+} с помощью кинетических уравнений” разработан метод калибровки микроскопических параметров зарядовых ловушек и рекомбинационных центров с помощью системы экспериментальных измерений. Метод применен к номинально чистому и легированному 40 ppm Yb образцам

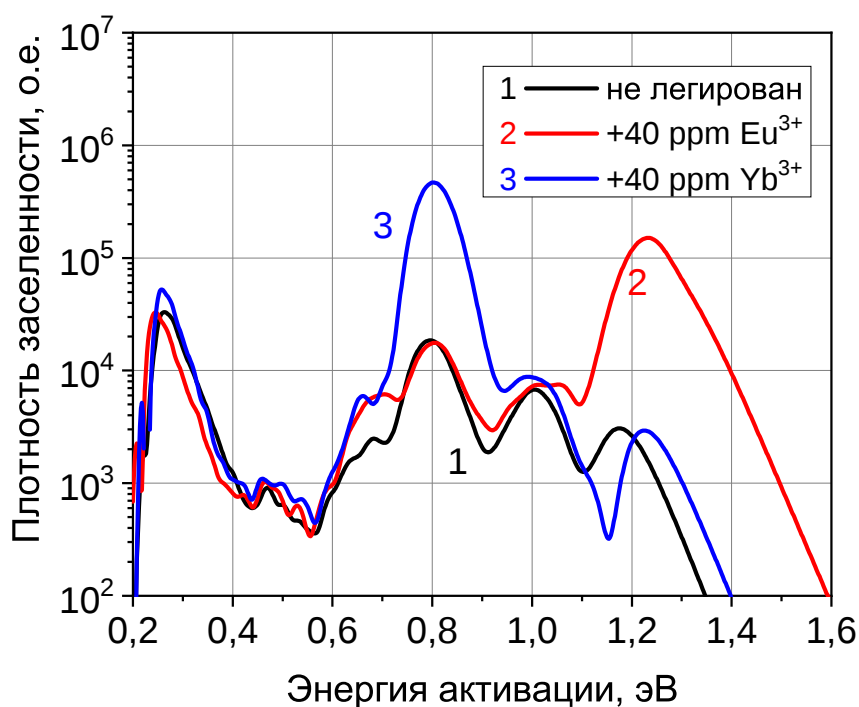


Рисунок 2 – Функция плотности заселенности ловушек по энергии активации для номинально чистого образца (1) и образцов, легированных Eu^{3+} (2) и Yb^{3+} (3)

$(\text{Lu}, \text{Gd})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ граната. Установлены микроскопические параметры ионов Yb^{3+} и Ce^{4+} . Показано, что в исследованных образцах наблюдается первый порядок кинетики, обусловленный наличием зарядово-компенсированных ионов Ce^{4+} в решетке этих материалов.

Плотность возбуждения, создаваемая в объеме ионизационного трека первичного электрона, не превышает величину 10^{18} см^{-3} , что позволяет рассматривать эволюцию возбуждения в классическом представлении кинетических уравнений. Это накладывает некоторые ограничения, например, такие как отсутствие учета влияния температуры на процесс захвата носителей. От квантового представления эта модель требует строение зонной структуры материала в том числе информацию об основных рекомбинационных центрах.

Зонная структура граната хорошо исследована в литературе и может быть представлена в виде схемы, изображенной на рисунке 3. На рисунке представлены основные процессы и допущения, позволяющие провести моделирование зарядового транспорта в гранатах, а именно. Известно, что ионы активатора Ce^{3+} являются эффективными дырочными ловушками. Это означает, что дырки, имеющие ионизационную природу прежде всего захватываются ионами церия, после ион Ce^{4+} способен захватывать электроны на возбужденный $5d_1$ уровень. Электроны в гранате могут быть захвачены как на ловушки, так и на рекомбинационные центры, причем конкуренция этих процессов определяется сечениями их захвата (индивидуальными для каждого уровня) и термической скоростью движения электрона. В

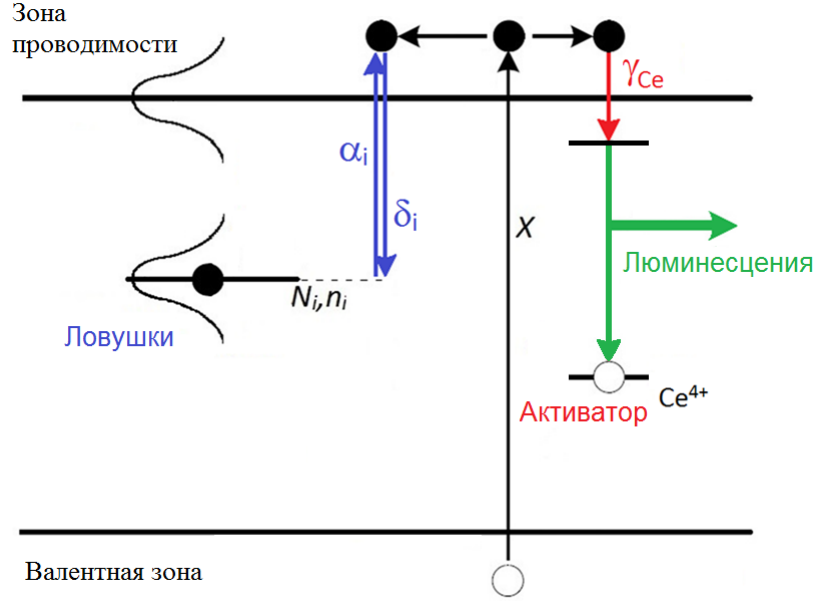


Рисунок 3 – Зонная структура активированного Ce^{3+} граната

рассматриваемой модели захват электронов на ловушки происходит обратимо с возможностью термической ионизации только в зону проводимости. Система уравнений, описывающих зарядовую миграцию в гранатах с учетом указанных особенностей, приведена на формуле 3.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_i(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\alpha_i n_i(\mathbf{r}, t) + \delta_i n_{cb}(\mathbf{r}, t)(N_i - n_i(\mathbf{r}, t)) \\ \dots \\ \frac{dn_{cb}(\mathbf{r}, t)}{dt} = \sum_i [\alpha_i n_i(\mathbf{r}, t) - \delta_i n_{cb}(\mathbf{r}, t)(N_i - n_i(\mathbf{r}, t))] - \\ \quad - \gamma n_{cb}(\mathbf{r}, t)(n_{cb}(\mathbf{r}, t) + n_{\text{Ce}^{4+}} + \sum_i n_i(\mathbf{r}, t)) \\ \frac{dn_{\text{Ce}^{4+}}(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\text{Ce}^{4+}}} n_{\text{Ce}^{4+}}(\mathbf{r}, t) + \gamma n_{cb}(\mathbf{r}, t)(n_{cb}(\mathbf{r}, t) + \\ \quad + n_{\text{Ce}^{4+}} + \sum_i n_i(\mathbf{r}, t)) \end{array} \right. , \quad (3)$$

где “i” - последовательный номер электронной ловушки; $\tau_i = 1/(\alpha_i)$, [с] - термическое время жизни ловушки; n_i , n_{cb} и $n_{\text{Ce}^{4+}}$ [см⁻³] - популяция электронов на ловушках, в зоне проводимости и на рекомбинационных центрах; δ_i и γ [см³·с⁻¹] - коэффициенты захвата электронов на ловушки и рекомбинационные центры соответственно; N_i [см⁻³] - полная концентрация ловушек типа “i”; $\tau_{\text{Ce}^{4+}}$ [с] - радиационное время жизни возбужденного иона Ce^{3+} для перехода $5d_1 \rightarrow 4f$ в гранатах [2]; $n_{\text{Ce}^{4+}}$ [см⁻³] - концентрация зарядово-компенсированных ионов церия Ce^{4+} . Приведенная система уравнений была решена численными методами в виде решения задачи Коши.

Люминесцентный сигнал, связывающий модель с экспериментом, является радиацион-

ной утечкой популяции возбужденных атомов Ce^{3+} , т.е. равен:

$$Lum(t) = \frac{1}{\tau_{\text{Ce}^{3+}}} n_{\text{Ce}^{3+}}(t). \quad (4)$$

Процедура калибровки модели состоит из нескольких шагов, выполняемых самосогласованно для серий экспериментальных данных. На первом шаге происходит подстройка пар параметров, характеризующих конкуренцию между захватом на рекомбинационные центры и на все типы ловушек: $\delta_i \cdot n_i$ и $\gamma \cdot n_{\text{Ce}^{4+}}$ по соотношению интегральных интенсивностей рентгенолюминесценции и послесвечения. На втором этапе с помощью измерения времени разгорания определяются абсолютные значения скоростей захвата для всех типов центров. На третьем этапе, осуществляется определение равновесной концентрации ионов Ce^{4+} по серии образцов с изменяющейся концентрацией активатора Ce^{3+} .

Полученные величины скоростей захвата для рекомбинационных центров, а также ловушек, зависящих от термического времени жизни (τ_i), для $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce} \ 0,2\%$ и $\text{Lu}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce} \ 0,2\%, \text{Yb} \ 0,004\%$ керамик представлены на рисунке 4.

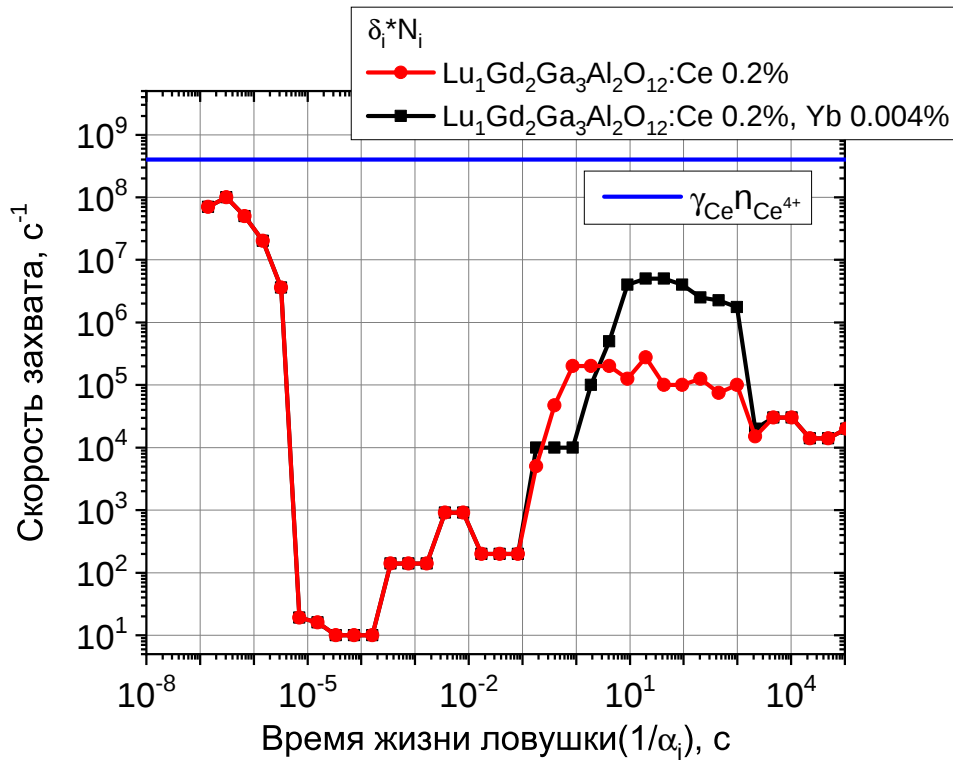


Рисунок 4 – Скорости захвата на ловушки типа “i” в зависимости от их времени жизни τ_i . Скорость захвата на ионы рекомбинационных центров Ce^{4+} , не зависящая от порядкового номера, изображена в виде горизонтальной линии

Коэффициенты захвата и концентрации, рассчитанные при калибровке модели для рекомбинационных центров и ловушек, позволяют определить в классическом приближении сечения этих локализованных состояний в виде:

$$\delta_i = \sigma_i \cdot v_{el}, \quad (5)$$

где v_{el} - скорость термического движения электрона, а σ_i - полное сечение ловушки или рекомбинационного центра. Это же соотношение справедливо для коэффициента захвата на рекомбинационные центры γ .

Учитывая форму дисперсии зоны проводимости в гранатах [12], эффективную массу электрона можно считать равной двум массам свободной частицы. Тогда характерная скорость теплового движения электронов в гранате можно оценить равной $v_{el}=7 \cdot 10^7$ см·с⁻¹. Из чего следует, что характерные размеры электронных ловушек, связанных с Yb^{3+} , и рекомбинационных центров Ce^{4+} равны:

$$r_{Yb} = \sqrt{\frac{\delta_{Yb}}{\pi v_{el}}} = 0,15 \text{ \AA} \text{ и } r_{RC} = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi v_{el}}} = 2,68 \text{ \AA}. \quad (6)$$

Величина, полученная для иона активатора, характерна для кулон-активных центров [24], коим является ион Ce^{4+} в решетке с трехвалентными ионами металлов. Результат, полученный для ловушек, связанных с атомами Yb , типичен для нейтральных ловушек. Этот результат подтверждается прямым наблюдением перехода $4f \rightarrow 5d_1$ для иона Yb^{2+} в твердом растворе $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce, Yb$ [25], свидетельствующем о захвата электрона ионом Yb^{3+} .

Список цитируемой литературы

1. *Schlotter, P.* Luminescence conversion of blue light emitting diodes / P Schlotter, R Schmidt, J Schneider // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. — 1997. — Vol. 64, no. 4. — Pp. 417–418.
2. *Bachmann, Volker.* Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG: Ce / Volker Bachmann, Cees Ronda, Andries Meijerink // *Chemistry of Materials*. — 2009. — Vol. 21, no. 10. — Pp. 2077–2084.
3. *Nikl, Martin.* Scintillation detectors for x-rays / Martin Nikl // *Measurement Science and Technology*. — 2006. — Vol. 17, no. 4. — P. R37.
4. Precise rise and decay time measurements of inorganic scintillators by means of X-ray and 511 keV excitation / S Gundacker, RM Turtos, E Auffray, P Lecoq // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 2018. — Vol. 891. — Pp. 42–52.
5. *Ronda, Cees.* Challenges in Application of Luminescent Materials, a Tutorial Overview / Cees Ronda // *Progress In Electromagnetics Research*. — 2014. — Vol. 147. — Pp. 81–93.
6. Analytical model of coincidence resolving time in TOF-PET / H Wieczorek, A Thon, T Dey et al. // *Physics in Medicine & Biology*. — 2016. — Vol. 61, no. 12. — P. 4699.
7. *van Eijk, Carel W E.* Inorganic scintillators in medical imaging / Carel W E van Eijk // *Physics in Medicine and Biology*. — 2002. — Vol. 47, no. 8. — P. R85.
8. *McKeever, S. W. S.* Thermoluminescence of Solids / S. W. S. McKeever. Cambridge Solid State Science Series. — Cambridge University Press, 1985.
9. *Ueda, Jumpei.* Bright persistent ceramic phosphors of Ce³⁺-Cr³⁺-codoped garnet able to store by blue light / Jumpei Ueda, Keisuke Kuroishi, Setsuhisa Tanabe // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 104, no. 10. — P. 101904.
10. *Dorenbos, Pieter.* Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated RE₃(Al_{1-x}Ga_x)₅O₁₂ (RE=Gd, Y, Lu) garnet compounds / Pieter Dorenbos // *Journal of Luminescence*. — 2013. — Vol. 134. — Pp. 310 – 318.
11. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21, no. 39. — P. 395502.
12. *Munoz-Garcia, Ana Belen.* First-principles study of the structure and the electronic structure of yttrium aluminum garnet Y₃Al₅O₁₂ / Ana Belen Munoz-Garcia, Eduardo Anglada, Luis Seijo // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 2009. — Vol. 109, no. 9. — Pp. 1991–1998.
13. Control of electron transfer between Ce³⁺ and Cr³⁺ in the Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ host via conduction band engineering / Jumpei Ueda, Pieter Dorenbos, Adrie J. J. Bos et al. // *J. Mater. Chem. C*. — 2015. — Vol. 3. — Pp. 5642–5651.

14. Shallow traps and radiative recombination processes in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ single crystal scintillator / M. Nikl, A. Vedda, M. Fasoli et al. // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Vol. 76. — P. 195121.
15. Changes in trap parameters in various mixed oxide garnets / V. Khanin, I. Venevtsev, P. Rodnyi, C. Ronda // *Radiation Measurements*. — 2016. — Vol. 90. — Pp. 104 – 108.
16. Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet scintillators using Ga^{3+} doping / M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl et al. // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 081102.
17. Vacuum referred binding energy of 3d transition metal ions for persistent and photostimulated luminescence phosphors of cerium-doped garnets / Jumpei Ueda, Atsunori Hashimoto, Shota Takemura et al. // *Journal of Luminescence*. — 2017. — Vol. 192, no. Supplement C. — Pp. 371 – 375.
18. Electron transfer process between Ce^{3+} donor and Yb^{3+} acceptor levels in the bandgap of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) / Fangtian You, Adrie J J Bos, Qiufeng Shi et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2011. — Vol. 23, no. 21. — P. 215502.
19. Testing a model-guided approach to the development of new thermoluminescent materials using YAG:Ln produced by solution combustion synthesis / E.D. Milliken, L.C. Oliveira, G. Denis, E.G. Yukihara // *Journal of Luminescence*. — 2012. — Vol. 132, no. 9. — Pp. 2495 – 2504.
20. A new method for unambiguous determination of trap parameters from afterglow and TSL curves connection: Example on garnets / Vasilii Khanin, Ivan Venevtsev, Sandra Spoor et al. // *Optical Materials*. — 2017. — Vol. 72. — Pp. 161 – 168.
21. *Klasens, H. A.* Discussion on "The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors-/ H. A. Klasens, G.F.J. Garlick, A.F. Gibson // *Proceedings of the Physical Society*. — 1948. — Vol. 61, no. 1. — P. 101.
22. *Tikhonov, A. N.* Solution of Ill-posed Problems / A. N. Tikhonov, V. Y. Arsenin. — Washington: Winston & Sons, 1977.
23. Discrete zero-phonon Cr^{3+} lines in the spectra of Terbium–Yttrium–Lutetium Aluminum garnets solid solutions: Lattice compression and dilation / S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, K.L. Ovanesyan, A.G. Petrosyan // *Solid State Communications*. — 2016. — Vol. 226, no. Supplement C. — Pp. 39 – 43.
24. *Chen, Reuven.* Thermally and optically stimulated luminescence: a simulation approach / Reuven Chen, Vasilis Pagonis. — John Wiley & Sons, 2011.
25. *Ueda, Jumpei.* Formation of Deep Electron Traps by Yb^{3+} Codoping Leads to Super-Long Persistent Luminescence in Ce^{3+} -Doped Yttrium Aluminum Gallium Garnet Phosphors / Jumpei Ueda, Shun Miyano, Setsuhisa Tanabe // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2018. — Vol. 10, no. 24. — Pp. 20652–20660.

Публикации автора по теме диссертации

Публикации в научных изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus:

- A1. Врубель И.И. Квантово-механическое моделирование пространственной и зонной структуры сцинтилляционного кристалла $Y_3Al_5O_{12}$ / Врубель И.И., Полозков Р.Г., Шелых И.А. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики.– 2016.– Т. 16, №3.– С. 409–415. (0,375 п.л. / 0,35 п.л.)
- A2. Vrubel I. Bandgap Engineering in Yttrium–Aluminum Garnet with Ga Doping / I. Vrubel, R. Polozkov, I. Shelykh, V. Khanin, P. Rodnyi, C. Ronda // Crystal Growth & Design.– 2017.– Vol. 17, no. 4.– P. 1863–1869. (0,438 п.л. / 0,35 п.л.)
- A3. Vrubel I. Variation of the Conduction Band edge of $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ garnets studied by thermally stimulated luminescence / V. Khanin, I. Venevtsev, K. Chernenko, P. Rodnyi, T. van Swieten, S. Spoor, J. Boerekamp, H. Wiczorek, I. Vrubel, A. Meijerink, C. Ronda // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol. 211. (март)– P. 48–53. (0,375 п.л. / 0,1 п.л.)
- A4. Vrubel I. Modeling and Assessment of Afterglow Decay Curves From Thermally Stimulated Luminescence of Complex Garnets / V. Khanin, I. Vrubel, R. Polozkov, I. Shelykh, I. Venevtsev, P. Rodnyi, H. Wiczorek, J. Boerekamp, S. Spoor, A. Meijerink, C. Ronda // The Journal of Physical Chemistry A.– 2019.– Vol. 123 (март), no. 9.– P. 1894–1903. (0,625 п.л. / 0,4 п.л.)

Публикации, вошедшие в сборники трудов конференций:

- A5. Vrubel I. The effect of geometry optimization on the calculated electronic structure of the YAG garnet / Vrubel I., Polozkov R. // 24th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”. Proceedings.– 2016.– P. 276–277. (0,125 п.л. / 0,11 п.л.)
- A6. Vrubel I. The effect of the Ga-doping on the electronic structure of the yttrium aluminium garnet / Vrubel I., Polozkov R., Shelykh I. // 25th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”. Proceedings.– 2017.– P. 246–247. (0,125 п.л. / 0,11 п.л.)
- A7. Vrubel I. X-ray excited and persistent luminescence through modelling and experiment for complex garnets / Vrubel I., Khanin V., Polozkov R. // 26th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”. Proceedings.– 2018.– P. 33–34. (0,125 п.л. / 0,11 п.л.)