02

# Механизм возбуждения импульсной катодолюминесценции церия в иттрий-алюминиевом гранате

© В.И. Соломонов, В.В. Лисенков, А.В. Спирина, А.С. Макарова

Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

e-mail: plasma@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 25.12.2024 г.
В окончательной редакции 25.12.2024 г.
Принята к публикации 06.02.2025 г.

Исследована импульсная катодолюминесценция иона церия в керамических образцах иттрий-алюминиевого граната с содержанием оксида церия 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 и 5.0 at.%. Эти образцы облучались в воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2 ns со средней энергией электронов 170 keV и плотностью тока 130 A/cm$^2$, позволяющим моделировать внешнее ионизирующее излучение для сцинтилляторов. Люминесценция наблюдалась на широкой полосе при 570 nm $d-f$-перехода иона $Ce^{3+}$ и на широкой полосе при 350 nm, обусловленной рекомбинацией автолокализованного экситона. Центр полосы люминесценции церия сдвигается в длинноволновую область с ростом содержания оксида церия. Обнаружено, что затухание интенсивности полосы церия, измеренное для каждой концентрации на длине волны 570 nm, характеризуется двумя максимумами в наносекундном ($t_{m1} \approx 3$ ns) и микросекундном ($t_{m2} \approx 1.3\,\mu$s) интервалах времени. Показано, что первый максимум образуется за счет возбуждения $d$-уровней $Ce^{3+}$ вторичными электронами, генерируемыми электронами пучка, и спонтанного излучения с характерным временем $\tau_s = 100 \pm 10$ ns. Второй максимум возникает при образовании возбужденного $Ce^{3+}$ в процессе рекомбинации ионов $Ce^{2+}$ и $Ce^{4+}$, созданных электронным пучком. После второго максимума затухание интенсивности полосы описывается гиперболическим законом с характерным временем $30-75\,\mu$s в зависимости от содержания ионов церия, причем светосумма этой рекомбинационной люминесценции составляет 60% от общей светосуммы люминесценции полосы. Спад интенсивности полосы при 350 nm носит монотонный характер, и время затухания люминесценции составляет 63.7 ns для образца с содержанием оксида церия 0.1 at.% и порядка 10.5 ns для образцов с содержанием оксида церия 0.5–5 at.%.

**Ключевые слова:** импульсная катодолюминесценция, церий, иттрий-алюминиевый гранат, кинетика, разгорание, затухание, характерные времена.

DOI: 10.61011/OS.2025.02.59965.6934-24

## Введение

Иттрий-алюминиевый гранат, активированный ионами церия (Ce:YAG), благодаря своим сцинтилляционным свойствам применяется в качестве детектора рентгеновского и мягкого гамма-излучения [1–3]. На сегодняшний день разработаны разные способы изготовления таких сцинтилляторов в виде монокристаллов, например, фирмой „Азимут фотоникс“ (https: azimp.ru) и АО „ЛЛС“ г. Санкт-Петербург, а также оптически прозрачных керамик Ce:YAG фирмой Metalaser (ru.metalaser.com). Эти сцинтилляторы высвечивают в широкой полосе иона $Ce^{3+}$ с центром при $\lambda \approx 550-560$ nm со временем затухания 60–70 ns. При этом в затухании люминесценции отмечается наличие второй более медленной компоненты с 260 ns (данные фирмы Metalaser). В [4] приводятся характеристики затухания интенсивности люминесценции, измеренного при длине волны 545 nm в керамических сцинтилляторах Ce:YAG при возбуждении электронным пучком длительностью 15 ns со средней энергией электронов 150 keV. В этой работе подтверждено, что спад хорошо аппроксимируется суммой двух экспонент с различающимися в несколько раз характерными временами, но с устойчивой тенденцией уменьшения обоих характерных времен с 110 до 26 ns и с 562 до 338 ns при увеличении содержания ионов церия с 0.1 до 5 at.%. В [4] также показано, что при содержании церия 1 at.% относительный световыход сцинтилляций составляет 32% от эталонного сцинтиллятора CsI-Tl, но причины относительно низкого световыхода не обсуждаются. Однако в обзорной статье [5] сообщается, что сцинтилляционный выход критически зависит от наличия (концентрации) электронных ловушек, приводящих к изменению временных характеристик.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики затухания импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) ионов церия в керамических образцах Ce:YAG при возбуждении электронным пучком длительностью 2 ns с целью выявления механизмов возбуждения и тушения люминесценции, а также уточнения сцинтилляционных возможностей указанных керамических веществ.

## Образцы и экспериментальная аппаратура

С помощью метода лазерной абляции из исходного сырья (микропорошки $Al_2O_3$, $Y_2O_3$, $CeO_2$) чистотой 99.99% были получены нанопорошки $Al_2O_3$ и Ce:$Y_2O_3$, которые замешивались в стехиометрии граната с учетом получения керамик с указанным далее содержанием церия.

Объектами исследования служили образцы прозрачной керамики Ce:YAG в виде шлифованных дисков диаметром 10−12 mm и толщиной 2.2 mm с содержанием оксида церия 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 и 5 at.%. Они были изготовлены в ИЭФ УрО РАН по методике, описанной в [6,7]. Структурно образцы представляли собой плотно упакованные кристаллиты кубической фазы со средним размером, изменяющимся от 11 до 6 $\mu$m с ростом содержания церия. Рентгенофазовый анализ, проведенный на установке D8 Discover, показал, что все образцы однофазные и представляют структуру иттрий-алюминиевого граната ($a = 12.017(3)$ Å, область когерентного рассеяния $\approx 500$ nm, $\rho = 4.546(4)$ g/cm$^3$).

Люминесцентные измерения проводились на воздухе при комнатной температуре. Источником возбуждения ИКЛ служил электронный пучок длительностью 2 ns на полувысоте со средней энергией электронов 170 keV при плотности тока 130 A/cm$^2$, который формировался в вакуумном диоде установки КЛАВИ [8]. Такой пучок электронов является хорошей моделью ионизирующего излучения для сцинтилляторов. Для регистрации обзорного спектра люминесценции в диапазоне от 200 до 850 nm поток люминесценции от образца посредством многожильного кварцевого световода выводился в два полихроматора ОС-13 с интегрирующими по времени фотоприемниками на базе ПЗС-линейки с чувствительностью в областях 200−450 и 400−850 nm соответственно. Соединение спектров проводилось на длине волны 400 nm. Интенсивности полос люминесценции, зарегистрированные этими фотоприемниками, не корректировались между собой. Погрешность измерения длины волны составляла 0.5 nm.

Для оценки оптического качества керамических образцов измерялось их светопропускание в диапазоне от 200 до 1100 nm на спектрофотометре Shimatzu UV-1700.

Измерения кинетики отдельных полос люминесценции проводились на модернизированной установке КЛАВИ, подробное описание которой приводится в [9]. В этой установке поток люминесценции выводился в монохроматор МДР-41, посредством которого выделялся определенный участок полосы люминесценции собственного дефекта и ионов церия шириной 1.5 и 3 nm соответственно. В качестве приемника использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100, работающий в нелинейном токовом режиме [10]. Сигнал с ФЭУ посредством коаксиального кабеля подавался на входное сопротивление $R = 1\,\mathrm{M\Omega}$ осциллографа Keysight DSOX2014A. При этом фототок $I_p$ определялся через

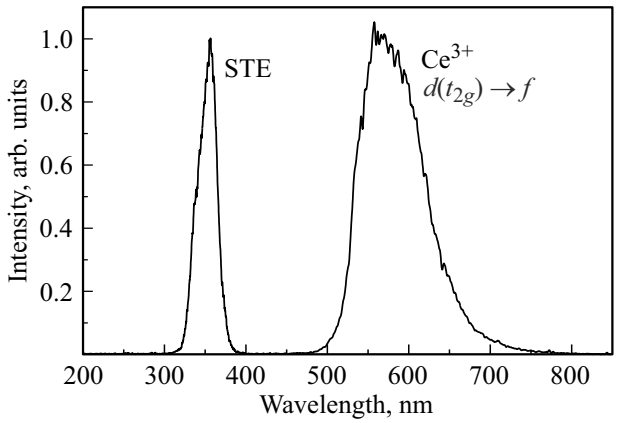


**Рис. 1.** Спектр ИКЛ керамического образца Ce:YAG с содержанием оксида церия 1 at.%. Для наглядности полосы собственной люминесценции и люминесценции церия нормированы на единицу.

измеряемое падение напряжения на входном сопротивлении осциллографа $U_R$ следующим образом:

$$RI_p = LC\,\frac{d^2U_R}{dt^2} + RC\,\frac{dU_R}{dt} + U_R. \qquad (1)$$

Здесь $L$ и $C$ — индуктивность и емкость измерительной цепи ФЭУ. Считалось, что фототок пропорционален текущей интенсивности измеряемой полосы люминесценции.

## Результаты и их обсуждения

Спектры ИКЛ всех исследованных образцов оказались качественно подобными. Для иллюстрации на рис. 1 приведен спектр ИКЛ керамического образца Ce:YAG с содержанием оксида церия 1 at.%. В нем проявляются две сильные широкие полосы с центрами при $\lambda \approx 350$ и 570 nm. Ультрафиолетовая полоса при 350 nm является полосой собственной люминесценции, обусловленной рекомбинацией автолокализованного экситона (STE) [11]. Она более чем на порядок слабее полосы при 570 nm. При увеличении содержания оксида церия в образцах от 0.5 до 5 at.% интенсивность собственной полосы люминесценции монотонно уменьшается.

На рис. 2 приведено поведение желтой полосы при 570 nm в спектрах ИКЛ образцов керамики Ce:YAG с содержанием оксида церия 0.1, 0.5 и 3 at.%. Эта полоса описывается с коэффициентом корреляции более чем 98% функцией Гаусса, из которой были определены такие параметры полосы, как ширина и положение максимума. С ростом содержания оксида церия в образцах длина волны центра этой полосы смещается в длинноволновую сторону (рис. 2, вставка), а ее ширина на полувысоте в пределах погрешности измерений не изменяется и равна 75 nm. Исключение составляет образец с содержанием оксида церия 0.1 at.%, для которого

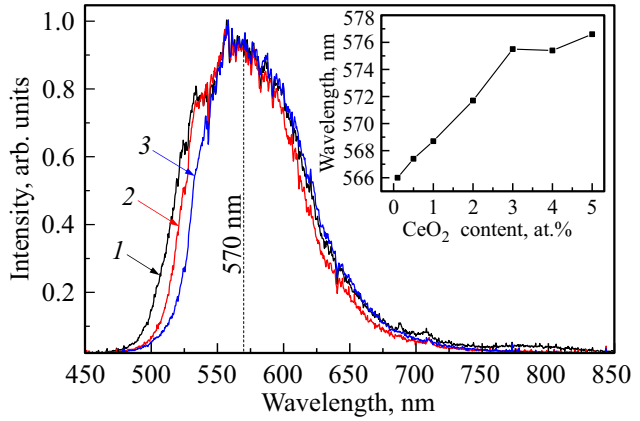


**Рис. 2.** Спектры ИКЛ керамических образцов Ce:YAG с содержанием оксида церия 0.1 (кривая *1*), 0.5 (*2*) и 3 at.% (*3*). Для наглядности максимумы интенсивности полос приведены к одной величине. На вставке — зависимость длины волны центра полосы от содержания церия в образцах.

эта величина составляет 83 nm. Причина этого не совсем понятна. Возможно, что при содержании оксида церия больше 0.1 at.% сужение полос обусловлено концентрационным тушением. В [4,11–13] эту полосу связывают с излучением иона $Ce^{3+}$ на $d-f$-переходе. Кинетика люминесценции регистрировалась на длине волны 570 nm. Это значение приходится примерно на среднюю величину между максимальным и минимальным значениями длины волны центра полосы, изменяющейся в зависимости от концентрации церия.

Ион $Ce^{3+}$ замещает основной катион $Y^{3+}$ в додекаэдрической позиции. В этой позиции $d$-уровни иона церия расщепляются на орбитальный дублет $e_g$ (верхний) и триплет $t_{2g}$ (нижний), между которыми энергетическое расстояние равно силе кристаллического поля в додекаэдрической позиции YAG, $\Delta \approx 17000\,\mathrm{cm}^{-1}$ [14]. В спектрах поглощения [4] этих керамических образцов Ce:YAG имеются две сильные полосы при $\lambda = 337$ и 457 nm и две более слабые полосы $\lambda = 258$ и 301 nm. Разность волновых чисел $\Delta\nu = 16880\,\mathrm{cm}^{-1}$ между полосами при $\lambda = 457$ и 258 nm хорошо соответствует силе кристаллического поля $\Delta$. Поэтому именно эти две полосы можно связать с поглощением на штарковские уровни $e_g$ и $t_{2g}$ иона $Ce^{3+}$. Остальные две полосы поглощения при $\lambda = 301$ и 337 nm, как и в [13], следует отнести к поглощению другими дефектами. Поэтому наблюдаемую в спектре ИКЛ (рис. 1) сильную желтую полосу следует считать результатом $d(t_{2g}) \to f$-перехода в ионах $Ce^{3+}$. Для нее стоксов сдвиг относительно полосы поглощения составляет около $4025\,\mathrm{cm}^{-1}$. Излучения с $e_g$-компоненты $d$-уровня в основное состояние иона $Ce^{3+}$ в явном виде не проявляется. С учетом приведенного выше стоксова сдвига полоса излучения на переходе с этого уровня должна проявляться в области 288 nm.

Для всех образцов иттрий-алюминиевого граната поведение $U_R$ (1) обеих полос ИКЛ имеет экстремальный вид (рис. 3). Причем для собственной полосы при 350 nm участок до достижения максимума имеет монотонно нарастающий характер (рис. 3, вставка, кривая *1*), в то время как в кинетической кривой полосы церия при 570 nm всех образцов явно выделяется плато в интервале $0.4-4\,\mu$s (рис. 3, вставка, кривая *2*).

Решение уравнения (1) с использованием осциллограмм $U_R$ разного временного разрешения было проведено средствами MathCad. Фильтрация шумов производилась с помощью функции быстрого преобразования Фурье.

Для всех керамических образцов восстановленные кинетические кривые фототока $I_p$ от соответствующих полос люминесценции оказались качественно подобными. Однако кинетические кривые полосы иона церия и собственной полосы существенно различаются между собой. Для иллюстрации на рис. 4 представлено поведение интенсивностей полос при 350 и 570 nm в логарифмической шкале для образца с содержанием оксида церия 3 at.%. Считалось, что фототок $I_p$ пропорционален текущей интенсивности $I$ измеряемой полосы люминесценции.

Для собственной полосы при $\lambda = 350$ nm аппроксимация проводилась в диапазоне $0.01-2\,\mu$s (рис. 4, *a*), в котором кинетическая кривая имеет вид прямой с наименьшей шумовой составляющей в логарифмическом масштабе. Кривая интенсивности люминесценции $I(t)$ этой полосы хорошо описывается гиперболическим законом Беккереля первой степени:

$$I(t) = I_0\left(1 + \frac{t}{\tau_{tr}}\right)^{-1}, \qquad (2)$$

где $I_0$ — интенсивность люминесценции в момент прекращения возбуждения, $\tau_{tr}$ — характерное время, обусловленное линейной рекомбинацией на собственном

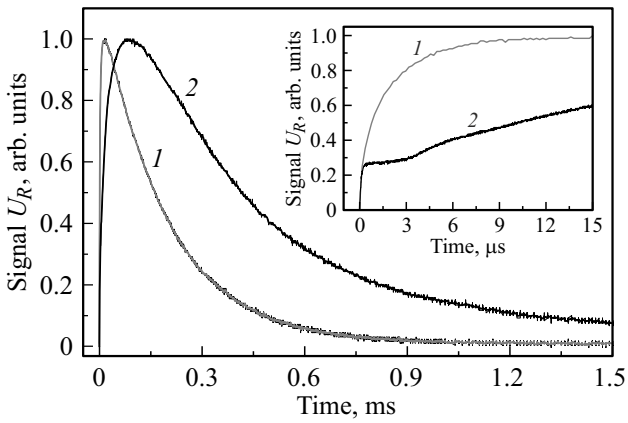


**Рис. 3.** Нормированные осциллограммы с ФЭУ ($U_R$) для полос при 350 (*1*) и 570 nm (*2*) образца Ce:YAG с содержанием оксида церия 3 at.%. На вставке приведены начальные участки осциллограмм обеих полос.

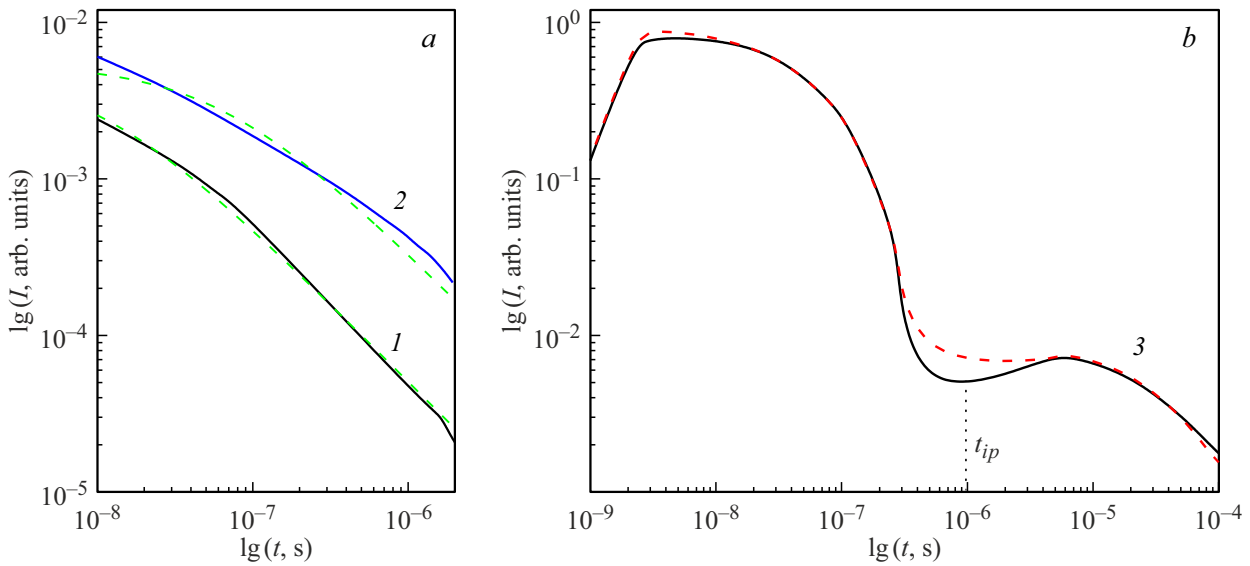


**Рис. 4.** Поведение интенсивностей полос ИКЛ при 350 (*a*) и 570 nm (*b*) керамических образцов Ce:YAG с содержанием оксида церия 3 (кривые *1, 3*) и 0.1 at.% (кривая *2*), полученные в результате решения уравнения (1). Зеленая штриховая линия — аппроксимация гиперболической функцией (2), красная штриховая линия — аппроксимация согласно кинетической модели для ИКЛ ионов церия в YAG, представленной в тексте.

центре „свободных“ электронов и дырок, генерируемых в веществе электронным пучком. Характерное время затухания люминесценции на спектральной полосе 350 nm для исследуемых образцов составляет около 10.5 ns. Исключением является керамический образец с содержанием оксида церия 0.1 at.%, у которого $\tau_{tr} = 63.5$ ns.

На кривых фототока полосы ИКЛ церия при $\lambda = 570$ nm всех образцов имеются два максимума интенсивности и точка перегиба в окрестности $t_{ip} \approx 1\,\mu$s (рис. 4, *b*).

Для определения характерных времен люминесценции церия и механизмов её возбуждения были использованы математические модели, основанные на кинетических уравнениях. Аппроксимация поведения интенсивности люминесценции со временем $I(t)$ осуществлялась путем численного решения этих кинетических уравнений для каждого исследуемого образца. При этом для удобства интенсивность $I(t)$ вычислялась в безразмерном виде, а входящие в кинетические уравнения константы подбирались исходя из требования максимального сходства аппроксимации с экспериментальными данными.

Известно, что пучок быстрых электронов ионизирует вещество, причем спектр энергии вторичных электронов простирается на всю ширину зоны проводимости, включая ее самые верхние уровни. Релаксация энергии электронов с характерным временем порядка $\tau_{\rm rel} \sim 10^{-12}$ s осуществляется в процессах взаимодействия с фононами, а также с дефектами (в том числе примесными) кристаллической решетки. В таком случае заселение возбужденных состояний трехвалентного иона церия с концентрацией $[Ce^{3+*}]$ в ближнем послесвечении ($t \le t_{ip} \approx 1\,\mu$s) можно представить следующей системой уравнений:

$$\frac{dn_e^*}{dt} = \frac{N\sigma_i J_b(t)}{e} - \nu_{\rm rel} n_e^*, \tag{3}$$

$$\frac{d\lfloor Ce^{3+*}\rfloor}{dt} = \eta_{n-Ce}\nu_{\rm rel} n_e^*. \tag{4}$$

Здесь $n_e^*$ — концентрация вторичных электронов с энергией больше $E_g + E_i$, где $E_g$ — ширина запрещенной зоны, а $E_i$ — энергия возбуждения излучательного уровня; $J_b(t) = J_{b0}\sin(\pi t/\tau_b)$ — импульс плотности тока электронного пучка, форма которого представлена в виде первого полупериода синусоиды с амплитудой импульса $J_{b0}$ и полной длительностью $\tau_b = 3$ ns [15]; $N$ — концентрация атомов в керамическом образце; $\sigma_i$ — сечение ионизации; $e$ — заряд электрона; $\eta_{n-Ce}$ — доля релаксируемой энергии вторичных электронов, передаваемая на возбуждение ионов $Ce^{3+}$; $\nu_{\rm rel} = 1/\tau_{\rm rel}$. Поскольку $\tau_{\rm rel} \ll \tau_b$, то зависимость $n_e^*$ от времени будет определяться формой пучка возбуждающих электронов, т. е. она может быть описана формулой

$$n_e^*(t) = \frac{N\sigma_i J_{b0}}{e\nu_{\rm rel}} \sin\left(\frac{\pi t}{\tau_b}\right). \tag{5}$$

Принимая, что интенсивность люминесценции пропорциональна $[Ce^{3+*}]$, для ближнего послесвечения полосы при $\lambda = 570$ nm можно использовать следующее кинетическое уравнение для интенсивности:

$$\frac{dI}{dt} = \hbar\omega c\left(\frac{n_e^*(t)}{\tau_s} + \frac{\eta_d n_d}{\tau_l}\exp\left(-\frac{t}{\tau_l}\right)\right) - I\left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{2\sqrt{\tau_f t}}\right). \tag{6}$$

**Таблица 1.** Характерные времена затухания люминесценции полосы при 570 nm иона $Ce^{3+}$ ($t_s$ и $t_f$) и отношение амплитуд скоростей возбуждаемых процессов ($I_l/I_{b0}$) в ближнем послесвечении

| Содержание оксида церия в образце, at.% (светопропускание, %) | $\tau_s$, ns | $\tau_f$, ns | $\frac{I_l}{I_{b0}}$ |
|---|---|---|---|
| 0.1 (81.4) | 100 | 12 | $1.0 \cdot 10^{-2}$ |
| 0.5 (77.1) | 97 | 6500 | $< 10^{-4}$ |
| 0.5 (76.6) | 100 | 6900 | $< 10^{-4}$ |
| 1 (79.9) | 110 | 346 | $1.5 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 (37.3) | 103 | 11100 | $< 10^{-4}$ |
| 3 (66.0) | 110 | 309 | $1.4 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 (34.9) | 100 | 28 | $9.7 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 (33.1) | 90 | 25 | $1.0 \cdot 10^{-2}$ |

В нем первые два члена в правой части, стоящие в первых скобках, описывают возбуждение излучательного уровня: первый член описывает „прямое“ возбуждение излучательного уровня церия быстрыми вторичными электронами, тогда как второй член с характерным временем $\tau_l$ описывает его возбуждение путем передачи энергии с других дефектов. При этом $n_d$ — концентрация возбужденных дефектов, $\eta_d$ — часть энергии возбуждения, перенесенной возбужденным ионам $Ce^{3+*}$, $\hbar\omega$ — энергия фотона, $c$ — скорость света. Третий и четвертый члены уравнения во вторых скобках (6) описывают девозбуждение излучательного уровня в процессах спонтанного излучения и ферстеровского тушения с характерными временами этих процессов $\tau_s$ и $\tau_f$ соответственно. Последний механизм — наиболее типичный для внутрицентровой люминесценции в твердых телах, обусловленной безызлучательной диполь-дипольной передачей энергии от донора ($Ce^{3+*}$) акцепторам, которыми могут быть различные дефекты решетки.

Уравнение (6) решалось численно для каждого исследуемого образца. Полученные в результате решения параметры процессов возбуждения и тушения излучательного уровня церия для всех исследованных образцов представлены в табл. 1. В ней в скобках первого столбца представлено светопропускание образцов в окрестности длины волны при 570 nm.

Оказалось, что второй член уравнения (6), описывающий передачу энергии на ион церия от дефектов кристаллической структуры, характеризуется временем $\tau_l = 100$ ns с разбросом 20 ns для образцов с разным содержанием церия. Амплитуды этого процесса $I_l$ (как и отношение амплитуд $I_l/I_{b0}$) имеют существенно отличающиеся значения и не коррелируют ни с содержанием церия в образцах, ни с их светопропусканием. Этот факт и отсутствие зависимости $\tau_l$ от концентрации ионов $Ce^{3+}$ указывает на то, что в участвующих в этом процессе дефектах отсутствуют ионы церия. Интегральный вклад в возбуждение излучательного уровня церия путем передачи энергии от этих дефектов $I_l\tau_l$ меньше вклада от „прямого“ возбуждения вторичными электронами $I_{b0}\tau_b$. Только для образцов с содержанием церия 0.1, 4 и 5 at.% отношение этих вкладов достигает значения 1/3. Поэтому механизмом возбуждения излучательного уровня церия, описываемого вторым членом уравнения (6), для этих образцов нельзя пренебрегать, а сам механизм и природа дефектов, способных передавать энергию на излучательный уровень иона церия, требуют дополнительного исследования.

Характерное время спонтанного излучения $\tau_s \approx 100$ ns в пределах 10% оказалось одинаковым для всех образцов. Это доказывает, что оно является константой излучательного уровня. Спад интенсивности после первого максимума определяется не только этим временем, но и ферстеровским временем тушения излучательного уровня $\tau_f$:

$$I(t) \sim \exp\left\{-\frac{t}{\tau_s} - \left(\frac{t}{\tau_f}\right)^{1/2}\right\}. \tag{7}$$

Из табл. 1 видно, что в разных образцах ферстеровские времена $\tau_f$ значительно различаются, причем это время не коррелирует со светопропусканием образцов. Однако для образцов с высокой скоростью ферстеровского тушения наблюдается повышенное отношение $I_l/I_{b0}$ и четкая обратная корреляция между $\tau_f$ и отношением $I_l/I_{b0}$. Это означает, что часть дефектов, активных в ферстеровском тушении излучательного уровня иона $Ce^{+3}$, передает на излучательный уровень свою энергию с характерным временем $\tau_l$. В [4] закон спада (7), по существу, аппроксимировался суммой двух экспонент. В результате были получены два эффективных времени спада интенсивности, зависящие от концентрации церия в образцах.

В дальнем послесвечении ($t > t_{ip} \approx 1\,\mu$s) изменяется доминирующий механизм возбуждения излучательного уровня. Ранее [16] при исследовании кинетики „свободных“ (вторичных) электронов и дырок, генерируемых в веществе электронным пучком, было показано, что при времени больше характерного времени линейной рекомбинации этих носителей заряда доминирующим механизмом спада их концентрации становится линейная рекомбинация. Она осуществляется в процессах локализации вторичных электронов и дырок на дефектах кристаллической структуры, а спад их концентраций протекает по экспоненциальным законам с характерными временами $t_{p1}$ и $t_{p2}$. Мы предполагаем, что основными ловушками являются ионы церия, поскольку он имеет устойчивые валентности II, III, IV. То есть при захвате примесными ионами $Ce^{3+}$ „свободных“ электронов кратковременно образуется заполненная ловушка — ион $Ce^{2+}$, а при захвате дырки — ион $Ce^{4+}$. Возможность существования иона $Ce^{2+}$ показана в [17].

Полагаем, что рекомбинация этих ионов

$$Ce^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + Ce^{3+*} \tag{8}$$

**Таблица 2.** Параметры кинетики дальнего послесвечения полосы при 570 nm иона $Ce^{3+}$

| Содержание оксида церия в образце, at.% | $\frac{A_{p2}}{A_{p1}}$ | Время рекомбинации $(\beta_r n_0)^{-1}$, $\mu$s |
|---|---|---|
| 0.1 | 0.11 | 38.8 |
| 0.5 | 0.15 | 74.1 |
| 1.0 | 0.40 | 64.2 |
| 2.0 | 0.35 | 67.2 |
| 3.0 | 0.26 | 70.8 |
| 4.0 | 0.42 | 47.9 |
| 5.0 | 0.11 | 36.0 |

приводит к образованию возбужденного иона $Ce^{3+*}$ и сопровождается люминесценцией в микросекундном диапазоне. Предполагается, что при таком захвате обеспечивается равенство концентраций двухвалентного $[Ce^{2+}]$ и четырехвалентного $[Ce^{4+}]$ ионов церия в каждый момент времени. При этом для описания кинетики дальнего послесвечения простейшая система уравнений имеет вид

$$\frac{d[Ce^{2+}]}{dt} = \frac{d[Ce^{4+}]}{dt} = A_{p1}\exp\left(-\frac{t}{\tau_{p1}}\right) + A_{p2}\exp\left(-\frac{t}{\tau_{p2}}\right) - \beta_r[Ce^{2+}][Ce^{4+}], \quad (9)$$

$$\frac{d[Ce^{3+*}]}{dt} = \beta_r[Ce^{2+}][Ce^{4+}] - [Ce^{3+*}]\left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{2\sqrt{\tau_f t}}\right), \quad (10)$$

где $A_{p1}$ и $A_{p2}$ — амплитуды процессов локализации „свободных“ электронов и дырок на примесных ионах $Ce^{3+}$, $\beta_r$ — коэффициент рекомбинации ионов $Ce^{2+}$ и $Ce^{4+}$. При этом интенсивность излучения будет равна

$$I = \frac{\lfloor Ce^{3+*} \rfloor}{\tau_s} h\nu. \quad (11)$$

Поскольку коэффициент пропорциональности между интенсивностью излучения и фототоком ФЭУ неизвестен, то эту систему уравнений также удобнее решать в безразмерном виде. Расчеты на основе экспериментальных осциллограмм дальнего послесвечения показали, что характерные времена $\tau_{p1} = 7.0$ ns и $\tau_{p2} = 3.5$ ns одинаковы для всех образцов. Это указывает на то, что линейная рекомбинация электронов и дырок на кристаллических дефектах протекает с разными скоростями, а роль примесных ионов $Ce^{3+}$ в качестве таких дефектов невелика. Расчеты позволяют также определить характерные времена квадратичной рекомбинации ионов церия, захвативших электроны и дырки, $(\beta_r n_0)^{-1}$ ($n_0$ — начальная концентрация ионов), и отношения амплитуд $A_{p2}/A_{p1}$ процессов локализации „свободных“ электронов и дырок на ионах $Ce^{3+}$. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что амплитуда $A_{p1}$ процесса локализации заряда с характерным временем $\tau_{p1} = 7$ ns во всех случаях больше амплитуды $A_{p2}$ процесса со временем $\tau_{p2} = 3.5$ ns. При этом наблюдается корреляция между увеличением влияния второго процесса и ростом содержания церия в образцах, за исключением образца с содержанием оксида церия 5 at.%. Характерное время рекомбинации, определяющее длительное затухание люминесценции, имеет тенденцию к уменьшению с увеличением концентрации ионов церия, особенно выраженную для содержаний церия от 3 до 5 at.%. Заметим, что разгорание люминесценции под действием этого механизма возбуждения приводит к замедлению спада интенсивности после первого максимума (рис. 4, *b*).

Путем интегрирования кинетических кривых (рис. 4, *b*) проведена оценка долей светосумм ближней (наносекундной $0-1\,\mu$s) и дальней (микросекундной $1-80\,\mu$s) стадий люминесценции в полосе при 570 nm. Они составляют приблизительно 0.4 и 0.6 от общей светосуммы соответственно. Таким образом, в исследованных образцах Ce:YAG более половины общей светосуммы внутрицентровой люминесценции иона церия приходится на дальнюю (микросекундную) стадию спада, что является причиной малой доли выхода сцинтилляций в наносекундном диапазоне.

## Заключение

Кинетика затухания собственной полосы люминесценции при 350 nm описывается гиперболическим законом с характерным временем 63.7 ns для образца с содержанием оксида церия 0.1 at.% и 10.5 ns для образцов с содержанием оксида церия 0.5–5 at.%. Это время обусловлено линейной рекомбинацией „свободных“ электронов и дырок, генерируемых в веществе электронным пучком.

В кинетике полосы ИКЛ при 570 nm $d-f$-перехода иона $Ce^{3+}$ в иттрий-алюминиевом гранате, кроме максимума интенсивности в наносекундном диапазоне времени с быстрым спадом, обнаружен дополнительный максимум интенсивности при $1.3\,\mu$s, после которого спад интенсивности протекает по гиперболическому закону с характерным временем около $30-75\,\mu$s в зависимости от содержания ионов церия. Показано, что на начальной стадии, совпадающей по времени с длительностью электронного пучка, возбуждение излучательного уровня церия осуществляется в результате релаксации энергии быстрых вторичных электронов. На второй стадии доминирующим механизмом возбуждения излучательного уровня становится рекомбинация ионов $Ce^{2+}$ и $Ce^{4+}$, образующихся в результате локализации медленных свободных электронов и дырок на ионах $Ce^{3+}$, вследствие чего возникает второй максимум интенсивности. Его величина приблизительно на два порядка меньше первого, при этом время затухания интенсивности после первого максимума приблизительно на два порядка меньше, чем после второго. В результате доля светосумм ближней

и дальней временных стадий люминесценции составляют 0.4 и 0.6 от общей светосуммы. Это является причиной относительно низкого световыхода сцинтилляций Ce:YAG в наносекундном диапазоне.

### Финансирование работы

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 124022200004-5.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] K.J. Wilson, R. Alabd, M. Abolhasan, M. Safavi-Naeini, D.R. Franklin. Sci. Rep., **10** (1), 1409 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-58208-y
[2] A.A. Fyodorov, V.B. Pavlenko, M.V. Korzhik, W.P. Trower, R.F. Zuevesky. Radiat. Meas., **26** (2), 215 (1996). DOI: 10.1016/1350-4487(95)00293-6
[3] A. Ikesue. Ceram. Soc. Jpn., **108** (1263), 1020 (2000). DOI: 10.2109/jcersj.108.1263_1020
[4] V.V. Osipov, A.V. Ishchenko, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, K.E. Lukyashin, V.V. Platonov, A.N. Orlov, S.N. Osipov, V.V. Yagodin, L.V. Viktorov, B.V. Shulgin. Opt. Mat., **71**, 98 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.05.016
[5] M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda. Phys. Stat. Sol. B, **245** (9), 1701 (2008). DOI: 10.1002/pssb.200844039
[6] S.N. Bagayev, V.V. Osipov, S.M. Vatnik, V.A. Shitov, I.Sh. Shteinberg, I.A. Vedin, P.F. Kurbatov, K.E. Luk'yashin, R.N. Maksimov, V.I. Solomonov, P.E. Tverdokhleb. Quantum Electron., **45** (5), 492 (2015). DOI: 10.1070/QE2015v045n05ABEH015769
[7] S.N. Bagayev, V.V. Osipov, E.V. Pestryakov, V.I. Solomonov, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, A.N. Orlov, V.V. Petrov. J. Appl. Mech. and Techn. Phys., **56** (1), 150 (2015). DOI: 10.1134/S0021894415010228
[8] V.I. Solomonov, S.G. Michailov, A.I. Lipchak, V.V. Osipov, V.G. Shpak, S.A. Shunailov, M.I. Yalandin, M.R. Ulmaskulov. Laser Physics, **16**, 126 (2006). DOI: 10.1134/S1054660X06010117
[9] V.I. Solomonov, A.V. Spirina, A.S. Makarova. Phys. Solid State, **64** (13), 2088 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.13.52306.24s
[10] V. Solomonov, A. Spirina, A. Makarova, A. Lipchak, A. Spirin, V. Lisenkov. J. Opt. Technol., **89** (12), 728 (2022). DOI: 10.1364/JOT.89.000728
[11] V.I. Solomonov, V.V. Osipov, V.A. Shitov, K.E. Luk'yashin, A.S. Bubnova. Opt. Spectrosc., **128** (1), 5 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20010221
[12] B. Sun, L. Zhang, T. Zhou, C. Shao, L. Zhang, Y. Ma, Q. Yao, Z. Jiang, F.A. Selim, H. Chen. J. Mater. Chem. C, **7**, 4057 (2019). DOI: 10.1039/C8TC06600K
[13] E.F. Polisadova, Tao Han, V.I. Oleshko, D.T. Valiev, V.A. Vaganov, C. Zhanga, A.G. Burachenko. Fund. Research, **12** (1), 103 (2017). DOI: 10.17513/fr.41987
[14] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах* (Наука, М., 1976).
[15] S.N. Ivanov, V.V. Lisenkov. Tech. Phys., **55** (1), 53 (2010). DOI: 10.1134/S1063784210010093
[16] В.И. Соломонов, С.Г. Михайлов. *Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ* (УрО РАН, Екатеринбург, 2003).
[17] R.Yu. Shendrick, A.S. Myasnikova, A.V. Egranov, E.A. Radzhabov. Opt. Spectrosc., **116** (5), 845 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14050221