

# YAG 和 LuAG 晶体中的反位缺陷

冯锡淇

(中国科学院 上海硅酸盐研究所 透明和光功能先进无机材料重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** YAG 不仅是最重要的固体激光材料, 也是有希望的闪烁材料, 自 YAG 晶体问世以来, 晶体缺陷研究对 YAG 晶体的性能改进和发展起到了十分关键的作用. 反位缺陷是 YAG 和 LuAG 晶体中一种特殊类型的缺陷, 它对晶体中载流子的输运过程和其它性质有重要影响, 本文介绍 YAG 和 LuAG 晶体中反位缺陷的类型、产生原因及其对性能的影响和作用机制. 最后, 还对如何测定反位缺陷和抑制反位缺陷的方法进行了简略讨论.

**关 键 词:** 反位缺陷; 非化学计量配比; 陷阱; 闪烁性能

**中图分类号:** O77

**文献标识码:** A

## Anti-site Defects in YAG and LuAG Crystals

FENG Xi-Qi

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** YAG is not only one of the most important solid laser crystals, but also a promising scintillation material. Since it comes out, the studies of defects in YAG crystal have played key roles on the improvement and development of crystal properties. As a special kind of defect in the YAG and LuAG crystals, anti-site defects exert crucial influence on the carrier transportation and other properties. In this paper, the type and the origin of the anti-site defects in the YAG and LuAG crystals, as well as the mechanism of their effects on the crystal properties are described. Also, how to detect and inhibit the anti-site defects in the YAG and LuAG crystals are discussed.

**Key words:** antisite defects; nonstoichiometry; traps; scintillation performance

激光材料是固体激光技术发展的基础. 20 世纪 60 年代诞生了红宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ )晶体激光器; 70 年代二极管泵浦掺钕铝石榴石(YAG:Nd)问世<sup>[1]</sup>, 使固体激光器获得快速发展. YAG 激光晶体以其低的泵浦阈值、高光泵效率、高光束质量和高功率输出而占据了固体激光材料约 90% 的市场. 几十年来, 在强大的需求推动下, YAG 晶体中的缺陷、掺杂、服役行为 and 环境影响等有关问题得到了充分关注, 并从微结构角度进行了深入研究, 这些研究有力地提升了激光晶体的整体水平, 并根据新的目标, 向更高的水平发展.

在 YAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )晶体缺陷的早期研究中, 几乎涉及传统晶体缺陷研究的各个方面, 如开裂<sup>[2-3]</sup>、内核(或称管芯)<sup>[4-5]</sup>、色心<sup>[6-8]</sup>、生长条纹<sup>[9]</sup>、位错<sup>[10-12]</sup>

以及与杂质有关的缺陷等等. 研究重点主要围绕上述缺陷对激光性能的影响及其消除办法. 进入 21 世纪, 新一代全固态激光器(DPL)向着千瓦级高平均功率激光器的快速推进, 对激光晶体的物化性能提出了更高的要求, YAG 晶体的生长缺陷及其与开裂的关系, 再次引起关注<sup>[13-15]</sup>, 而随着 YAG 应用领域的扩展, 由高能射线辐照产生的色心问题, 一度又成为研究热点<sup>[16-18]</sup>.

反位置缺陷, 或简称为反位缺陷是 YAG 和 LuAG( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )晶体中特殊的缺陷类型. 对反位缺陷的研究始于上世纪七十年代<sup>[19-20]</sup>, 人们观察到在富钇的 YAG 晶体中部分多余的 Y 离子可以进入原来由 Al 离子占据的格位, 形成反位缺陷(anti-site defects, 简称 AD)  $\text{Y}_{\text{Al}}^{3+}$ , 并对稀土离子的光谱产生

收稿日期: 2009-11-04, 收到修改稿日期: 2010-03-05

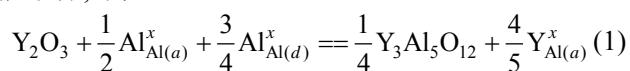
基金项目: 国家自然科学基金重大项目(50990300)

作者简介: 冯锡淇(1939-), 男, 教授. E-mail: xqfeng@sunm.shcnc.ac.cn

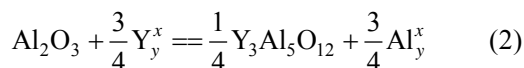


子  $\text{RE}^{3+}$  的半径的逐渐减小, 反位缺陷的浓度增加<sup>[24]</sup>. 此后, 随着测量技术的改进, 上述结果在 YAG:  $\text{Nd}^{3+}$ (1at%)和 YAG:  $\text{Er}^{3+}$ (1at%)晶体中得到更清楚地呈示<sup>[25-26]</sup>. 1991 年, 中国科学院物理研究所的陆坤权和董钧用 EXAFS(X 射线吸收精细结构谱)研究了 YAG、YIG、GGG、YGG( $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ )和 EAG(均为  $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ )五种石榴石晶体的晶体结构, 发现这些晶体中有少量的 A、B 原子互换位置, 亦即出现  $\text{A}_{16a}^{3+}$  和  $\text{B}_{24c}^{3+}$ , 结果造成晶体结构偏离立方对称空间群, 从  $\text{Ia}\bar{3}d$  退化为  $\text{R}\bar{3}$  三方结构<sup>[27-28]</sup>. 1996 年, Landron 等<sup>[29]</sup>报道了 YAG 晶体更精确的 EXAFS 和 XENES(近吸收边 X 射线吸收谱)测试数据, 主要结论是在富 Y 的 YAG 中存在  $\text{RE}_{\text{Al}}^x$  反位缺陷, 过剩的 Y 离子取代八面体而非四面体中的  $\text{Al}^{3+}$ . 观察到三种 Y-O 距离, 除二个分别对应于正常 YAG 的十二面体中二种已知的 Y-O 键长之外, 第三个则对应于进入八面体的  $\text{Y}_{\text{Al}}\text{-O}$  键长, 为 0.21nm, 它小于 YAG 中的平均 Y-O 键长, 而相似于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  晶体中的平均 Y-O 键长<sup>[30]</sup>( $\text{Y}_2\text{O}_3$  中的  $\text{Y}^{3+}$  离子处于八面体位置). 这是反位缺陷存在的最明确证据. 另外, Landron 还认为, 在富 Al 的 YAG 中存在另一种反位缺陷  $\text{Al}_{24c}^{3+}$ , 即  $\text{Al}^{3+}$  进入十二面体, 取代  $\text{Y}^{3+}$  离子<sup>[29]</sup>.

与实验研究同步, 对 YAG 和 YAP 晶体中缺陷的计算机模拟也成为有力的研究工具. 早期如 Donnerberg<sup>[31]</sup>和 Mianese<sup>[32]</sup>等的研究都表明, 在石榴石结构的一系列晶体中, 肖特基(Schottky)缺陷和弗兰克尔(Frankel)缺陷的形成能都很高, 在这一类晶体中反位缺陷成为占优势的本征缺陷类型. 此后, Kuklja<sup>[21]</sup>完成了 YAG 和 YAP 中本征和非本征缺陷的计算机模拟, 包括各种可能的缺陷类型, 如空位、间隙离子、反位缺陷等, 以及缺陷化学反应. 按照 Kuklja 的计算, 在富 Y 的 YAG 中, 由于  $\text{Y}^{3+}$  进入八面体而产生的  $\text{Y}_{\text{Al}(a)}^x$  反位缺陷, 导致 Y-O 间距变短为 0.208nm, 与 EXAFS 谱得到的结果<sup>[29]</sup>十分符合, 这证明计算机模拟的结果是可信的, 其次计算结果还表明, 对于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  过剩的 YAG, 反应式(1)的反应能最低, 为 -0.3eV.



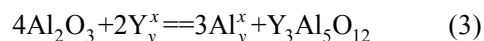
而对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  过剩的 YAG, 反应式(2)的反应能最低, 为 0.2eV.



值得注意的是, 两者虽然同为 YAG 中的反位缺

陷, 但  $\text{Y}_{\text{Al}(a)}^x$  和  $\text{Al}_{\text{y}(c)}^x$  的反应能相差为 0.5eV. 同样地, Milanese 的计算结果为 -1.5eV 和 1.20V, 相差为 2.7eV<sup>[32]</sup>, 更近的结果, 按 Patel 等的计算分别为 1.35eV 和 2.41eV, 相差达 0.94eV<sup>[22]</sup>. 总之, 这说明 YAG 中的组分偏离更容易发生在富 Y 一边, 而不是在富 Al 一边. 或者说 YAG 中富余的 Y 离子比富余的 Al 离子更容易被点阵所容纳. 这一点, 也已被实验所证实: 在富 Y 一边,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的过量可达 2mol%, 而在富 Al 一边,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  过量的程度仅为 0.2mol%<sup>[22]</sup>.

Patel 等<sup>[22]</sup>在进行 YAG 缺陷的计算机模拟的同时, 配制了不同[Y]/[Al]比例的 YAG 陶瓷样品, 以 XRD 确定物相和点阵常数并与计算结果进行对比. 结果表明在富 Y 一侧得出的结论与 Kuklja<sup>[21]</sup>、Milanese<sup>[32]</sup>和 Stanek<sup>[33]</sup>等的相同, 并确定了富 Y 一侧的上限为 1mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . 然而在富 Al 一侧, 情况可能更为复杂, 对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  过剩的 YAG, 下式反应能最低



实验表明, 这一反应仅仅在过量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度较低时适用(<0.2mol%), 而当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度进一步增加时, 可能会有不同的反应发生<sup>[22]</sup>. 因此, 对 YAG 中富 Al 一侧的缺陷结构有进一步研究的必要, 事实上, 即使在过量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度较低的情况, 虽然反位缺陷  $\text{Al}_y^x$  被认为是能量上最有利的形式, 但至今未有 YAG 中  $\text{Al}_y^x$  AD 的详细报导.  $\text{Al}^{3+}$  能否在十二面体格位上保持稳定?  $\text{Al}_{\text{y}(c)}^x$  AD 的产生将会引起 YAG 点阵怎样的弛豫? 这些都有待进一步的研究.

### 3 非化学计量配比(nonstoichiometry)

反位缺陷  $\text{Y}_{\text{Al}(a)}^x$  的存在意味着 YAG 晶体组分出现了化学计量配比的偏离. 这与传统上对 YAG 这一化合物的认识不同. 因为  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  是一种定比化合物(line compound). 图 2 是普遍接受的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  二元系相图<sup>[34]</sup>. 图中 YAG 相对应于一条直线, 意味着 YAG 仅存在于一个非常狭窄的组分范围, 晶体的性质不随组分的改变而变化, 它似乎不应存在化学计量配比问题. 然而, 大量研究工作表明, 从熔体中生长 YAG 晶体过程中组分控制是一个严重问题. 早在 1977 年, Ashurov 就发现, 虽然初始的熔体是按化学计量比配制的, 但生长出的晶体却偏离化学计量比<sup>[24]</sup>. 因此, 对于以 YAG 为代表的一系列石榴石晶体的化学计量配比问题有深入研究的必要.

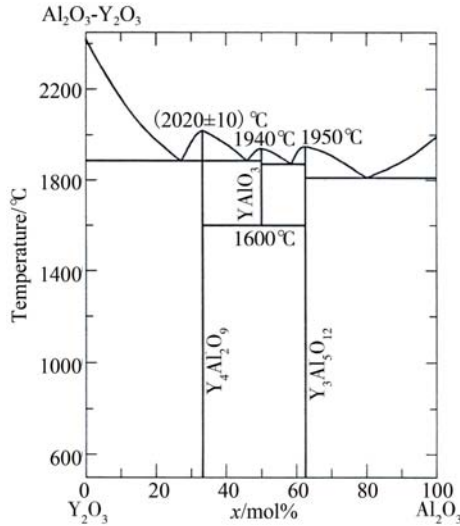


图 2  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元系相图<sup>[34]</sup>  
Fig. 2 Phase diagram of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[34]</sup>

Collins 研究了定比化合物的非化学量配比问题<sup>[35]</sup>. 一般地, 二元系的相图可以由 XRD 分析加以确定, 这类测量的不确定性为 1at%.  $\text{GdAl}_2$  是金属间化合物, 也是一种定比化合物. Collins 制备了两种不同组分的样品, 其组分值分别处于该化合物相界线的两侧, 相界宽度为 1at%. 结果表明, 该化合物的某些性质强烈依赖于该化合物相界范围内的精确组分值<sup>[35]</sup>. 这表明即使对定比化合物也存在非化学计量配比问题. 因此 Collins 认为对于定比化合物也应该从相界线两侧范围内仔细测量该化合物的某些性质, 因为在中心线两边的性质可能会有相当大的差异.

众所周知, 非化学计量配比现象广泛存在于很多氧化物晶体中, 如  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{PbWO}_4$  等等, 以铌酸锂为例,  $\text{LiNbO}_3$  晶体中  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  恒小于 1, 而其相界宽度可达约 6mol%, 它的某些性质如居里温度, 双折射率等随  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  的改变而有较大变化<sup>[36]</sup>, 从微结构的角度来看,  $\text{LiNbO}_3$  晶体内部是以何种结构来容纳宽范围的化学计量配比偏离呢? 这就是  $\text{LiNbO}_3$  的缺陷结构问题, 有关评述见文献<sup>[37]</sup>. 同样

地, 既然 YAG 中存在非化学配比现象, 就必须研究它的缺陷结构问题, 不过, 与  $\text{LiNbO}_3$  相比有二点不同: 一是 YAG 中的组分偏离可能发生在 Y 和 Al 两侧; Y 离子和 Al 离子都是 +3 价, 组分偏离不造成电荷失衡. 如上节所述, YAG 组分向富 Y 一侧的偏离是通过产生  $\text{Y}_{\text{Al(a)}}^x$  AD 来达到平衡的, 因此, YAG 也可写作  $\text{Y}_3\text{Y}_x^{\text{Al(a)}}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ . 然而反位缺陷 AD 的浓度上限尚未确定, 已报道的数值有 0.05at%~0.25at%<sup>[38]</sup>、1.0mol%<sup>[22]</sup>、5.0mol%<sup>[28]</sup>. 因此, 期待更精确的 YAG 富 Y 一侧的相界数据. 而在 YAG 的富 Al 一侧, 在过剩  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度较低的情况下 (<0.2mol%), 组分向富 Al 一侧的偏离可能是通过产生  $\text{Al}_y^x$  AD 来实现平衡的. 但是它的存在形式, 稳定性以及过剩  $\text{Al}_2\text{O}_3$  更高浓度下的缺陷类型, 期待更深入的研究. 而对于 YAG 的实际应用来说, 重要的是大量研究表明, 在 YAG 相区范围下, YAG 晶体的某些性质是与组分相关的, 换言之, 需要仔细研究反位缺陷对某些性质的影响.

4 反位缺陷对晶体性能的影响

自五十年代以来, 人工合成了三种主要类型的石榴石晶体: YAG、YIG 和 GGG 现都已成为重要的功能材料. 如六十年代诞生的 YAG: Nd 至今仍是最重要的激光晶体材料, 而自七十年代以后, YAP: Ce<sup>[39]</sup>、YAG: Ce<sup>[40]</sup> 作为一类新的快速、高光输出闪烁材料相继出现, 逐渐引起重视, 特别是同结构的 LuAG( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) 晶体, 其密度达 6.67 g/cm<sup>3</sup>, 远高于 YAG 的 4.56 g/cm<sup>3</sup>, 更适用于高能射线的检测<sup>[41]</sup>. 它们都是宽禁带(>3.4eV)的石榴石型(或钙钛矿型)晶体为基质, 利用稀土离子如  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  的  $5d \rightarrow 4f$  的允许电偶跃迁, 以获得高效快发光过程, 典型的衰减常数为 10~60ns. 表 2 为四种代表性的石榴石型闪烁晶体的性能数据.

说明它们具有很快的响应速度和很高的稳态闪烁效率, 几乎是 BGO( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) 晶体的 7~9 倍. 然

表 2 YAG: Ce, LuAG: Ce, YAG : Pr, LuAG : Pr 的闪烁性能<sup>[42-44]</sup>  
Table 2 A survey of characteristic of TAG and LuAG scintillators<sup>[42-44]</sup>

Compound	Density /(g · cm <sup>-3</sup> )	Emission /nm	Decay time /ns	Scint.eff* of BGO	Light yield(LY) /% BGO
YAG: Ce	4.56	550(max.)	66	about 700	280
LuAG: Ce	6.67	530(max.)	55	about 800	145
YAG : Pr	4.56	318+375	14/17	700	160
LuAG : Pr	6.67	308+365	21/20	930	160

\*Steady-state scintillation efficiency: radioluminescence intensity under steady-state X-ray excitation

而它们的光产额(测试门宽为  $1\mu\text{s}$ ), 实际上却只是 BGO 的 2.8~1.45 倍, 如此大的差别说明这些晶体的闪烁发光中具有很大的慢发光分量, 它们对 LY 没有贡献. 进一步的研究表明, 慢发光分量与上述晶体中的反位缺陷 AD 有密切关系, YAG 和 LuAG 的熔点分别为  $1970^\circ\text{C}$  和  $2010^\circ\text{C}$ , 高温和漫长的晶体生长过程为 AD 的产生提供了必要的外部条件. 而这类晶体的结构特点, 又成为 AD 产生的内部原因. 因此, 在生成态(as-grown)的晶体中存在一定浓度的 AD. 为了更清楚地呈现 AD 对性能的影响, 需要一组 AD 浓度尽可能低的晶体作为对照样品, 据 Zorenko 报道<sup>[45]</sup>, 用液相外延法, 以  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  作为助熔剂生长 YAG 和 LuAG 单晶薄膜(SCF), 生长温度  $885\sim 1040^\circ\text{C}$ , 在这样低的温度下形成的晶体中不会形成 AD<sup>[24]</sup>, 其性能接近未受扰动的状态, 此后的实验结果也证实了这一点<sup>[46]</sup>.

YAG SCF(单晶膜)中的发光由自陷激子(STE)的退激发产生, 发射峰在  $260\text{nm}(10\text{K})$ , 它在  $300\text{K}$  消失, 见图 3<sup>[47]</sup>. 而在 LuAG SCF 中, STE 发射峰值为  $250\text{nm}$ , 激发波长  $7.35\text{eV}$ <sup>[48]</sup>. 然而, 在 YAG SC(单晶体)中, 除 STE 峰大大增强外, 出现了新的  $320\text{nm}$  发光峰, 衰减常数  $300\text{ns}$ , 它是由  $\text{Y}_{\text{Al}}^{3+}$  AD 所形成的发光中心的复合发光<sup>[47]</sup>, 该中心的激发波长为  $6.8\text{eV}$ , 位于基本吸收边低能一侧. 至于 LuAG, AD 发射峰为  $325\text{nm}$ , 衰减常数  $\sim 540\text{ns}(300\text{K})$ <sup>[48]</sup>. AD 的出现, 对 YAG:RE(RE=Ce, Pr, Nd)中的载流子输运过程将产生重大影响. 在没有 AD 的情况下, 如 YAG:Ce SCF 和 LuAG:Ce SCF, STE 发射峰的衰减时间由未掺杂晶体中的  $12\sim 18\text{ns}$ <sup>[49-50]</sup>, 减少到掺

Ce 晶体中的  $1.2\sim 1.5\text{ns}$ , 说明  $\text{Ce}^{3+}$  附近的 STE 向  $\text{Ce}^{3+}$  的通道转移过程十分顺畅<sup>[47]</sup>. 而在存在 AD 的 YAG:Ce SC 和 LuAG:Ce SC 中, 由射线激发的载流子在向  $\text{Ce}^{3+}$  的输运过程中, 被  $\text{Y}_{\text{Al}}^{3+}$  和  $\text{Lu}_{\text{Al}}^{3+}$  AD 俘获后再释放, 产生延迟, 以及由 AD 产生的发射 ( $320\sim 335\text{nm}$ )被  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f-5d$  吸收带的再吸收一再发射. 这就是产生慢发光分量的原因. 在 YAG:Ce SC 中除  $\text{Ce}^{3+}$  的  $530\text{nm}$  发射带的衰减常数为  $66\text{ns}$  外, 还出现了一个  $\tau_{\text{AD}}=320\text{ns}$  的发光分量<sup>[47]</sup>. 此外, Babin<sup>[51]</sup>和 Blazek<sup>[52]</sup>等报道了类似的结果, 在未掺杂的 YAG 和 LuAG 晶体中, 与 AD 相关的紫外发射带分别为  $314$  和  $340\text{nm}$ , 由 AD 产生的慢发光分量的衰减常数分别为  $3\mu\text{s}(85\text{K})$ 和  $\sim 10\mu\text{s}(156\text{K})$ , 在室温下, 则减少到  $0.4$  和  $1\mu\text{s}$ <sup>[51]</sup>. Nikl 等也观察到, 当以脉冲 X 射线激发 LuAG:Ce 晶体, 它所产生的  $500\sim 550\text{nm}$  闪烁光中, 约有  $65\%$ 来自慢发光分量, 衰减时间为  $151$  和  $1515\text{ns}$ , 见图 4<sup>[53]</sup>. 在对上述样品的进一步研究中, 热释光(TSL)是研究闪烁材料中由缺陷产生陷阱的有力工具, 研究发现, 含有 AD 的 YAG 和 LuAG 晶体中存在很强的 TSL 信号, 对于 YAG, 与 AD 对应的 TSL 峰在  $90\sim 100\text{K}$  之间, 热陷阱深度为  $0.18\text{eV}$ <sup>[51]</sup>; 而对于 LuAG, 与 AD 对应的 TSL 峰在  $120\sim 200\text{K}$ , 热陷阱深度为  $0.29\text{eV}$ <sup>[54]</sup>.

反位缺陷 AD, 何以能在 YAG 和 LuAG 产生陷阱? 研究表明, YAG 和 LuAG 的能带结构中, 导带底能级主要由 Y 或 Lu 离子的波函数决定<sup>[55]</sup>. 因此, 当  $\text{Y}^{3+}$ 或  $\text{Lu}^{3+}$ 取代  $\text{Al}^{3+}$ 进入八面体位置, 虽然这是三价离子的同价取代, 不造成电荷失衡, 但新形成的  $(\text{YO}_6)$ 八面体(或  $(\text{LuO}_6)$ 的共价性较原有八面体增

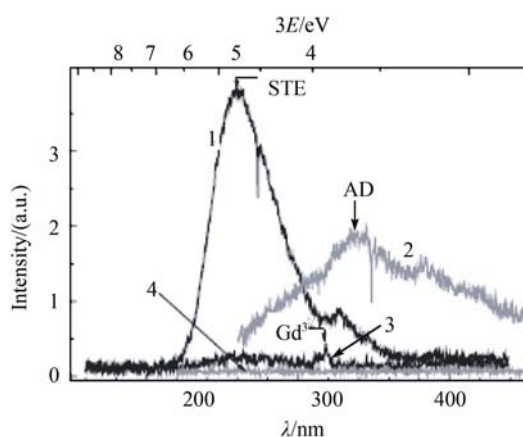


图3 未掺杂 YAG SCF(单晶膜 3, 4)和 YAG:SC(单晶体 1,2)在  $10\text{K}$ (1,3)和  $300\text{K}$ (2,4)以同步辐射激发下的发光光谱<sup>[47]</sup>  
Fig. 3 Luminescence spectra of YAG:SC(1,2) and YAG:Ce SCF(3,4) at  $10\text{K}$ (1,3) and  $300\text{K}$ (2,4)<sup>[47]</sup>  
Under excitation by SR with energy  $20\text{eV}$ (1,3) and  $11.3\text{eV}$ (2,4)

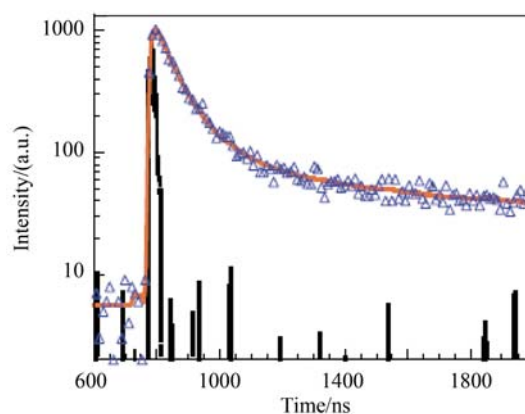


图4 LuAG:Ce 以室温 X 射线激发  $500\text{nm}$  发射带的闪烁衰减曲线<sup>[53]</sup>

Fig. 4 Scintillation of the  $0.05\text{wt}\%$  Ce-doped LuAG at  $500\text{nm}$  excited by X-ray pulsed at room temperature<sup>[53]</sup>  
Three-exponential approximation provides the decay time with  $\tau_1=57.9\text{ns}$ , and  $\tau_2=151\text{ns}$  and  $\tau_3=1595\text{ns}$  respectively



加<sup>[48]</sup>, 由此产生的非库仑势能造成导带底能级分裂, 从而在禁带中产生局部能级, 成为载流子陷阱<sup>[38,54]</sup>. 因此, 在 AD 附近能形成较低能量的激子: 在不含 AD 的 YAG 和 LuAG, STE 发射的激发带分别在 7.2 和 7.35eV, 而在含有 AD 的对应样品中, 激发带则分别降低至 6.9 和 7.2eV<sup>[51]</sup>.

由 AD 产生的陷阱如何对闪烁发光过程产生影响? 图 5 为晶体中闪烁发光过程的示意图<sup>[56]</sup>. 按照 Ce 掺杂氧化物晶体中常见的闪烁机制, 当高能射线辐照闪烁体, 晶体中产生电子-空穴对, 空穴将被  $\text{Ce}^{3+}$  俘获而形成  $\text{Ce}^{4+}$ , 并与迁移至此处的电子复合发射光子. 当晶体中存在由 AD 产生的陷阱, 部分电子在输运过程中被俘获, 使到达 Ce 离子的时间被延迟, 这就是慢发光分量产生的原因. 进一步的研究还发现, 除上述电子被俘获→再激发→迁移至 Ce 离子附近, 并复合发光外, 可能还存在另一种复合发光机制——热激隧穿复合发光(thermally assisted tunneling – driven radiate recombination)<sup>[57]</sup>. 在将 LuAG:Ce SC(晶体)和 LuAG:Ce SCF(单晶膜)中  $\text{Ce}^{3+}$  的 ESR(电子顺磁共振)谱进行比较后看到, 晶体中的  $\text{Ce}^{3+}$  受  $\text{Lu}_{\text{Al}}$  AD 的扰动而形成新的 ESR 谱线, 这说明,  $\text{Ce}^{3+}$  与 AD 十分接近, 是空间相关的<sup>[58]</sup>. 这就为  $\text{Ce}^{3+}$  离子上的空穴与 AD 上俘获的电子(陷阱电子)之间通过隧穿机制复合创造了条件. 图 6 为这一复合发光机制的示意图<sup>[57]</sup>. 此外, 对此样品在 10~100K 温度范围内的 X 射线激发发光随时间的衰减规律按  $t^{-1}$  方式, 而不像在大多数闪烁发光的衰减方式是多个指数衰减曲线的叠加(如图 4 所示).

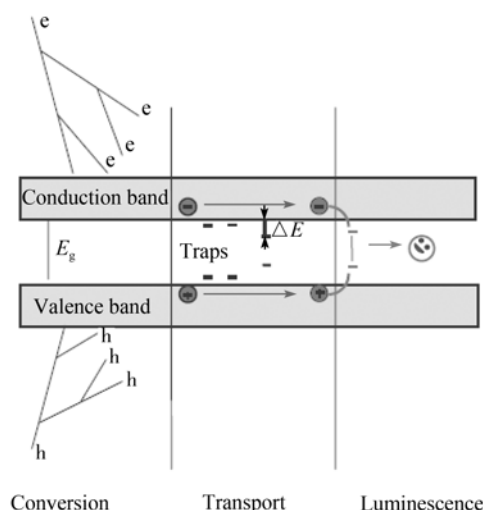


图 5 晶体中闪烁发光过程示意图<sup>[56]</sup>

Fig. 5 Sketch of the scintillator mechanism<sup>[56]</sup>

It included three stages: 1. Generation of electron-hole pairs (1ps or less); 2. Transport of carrier towards the luminescence center slowed down by the presence of traps; 3. Carrier recombination luminescence

同时, 在室温下, LuAG:Ce 中的慢发光分量也是按  $t^{-1}$  方式衰减, 而这正符合热激隧穿复合机制的规律<sup>[59]</sup>. 显然, 这一新机制的发现, 对于进一步理解石榴石型, 以及钙钛矿型闪烁晶体中慢发光分量的本质, 并提出相应的对策是十分重要的.

除闪烁晶体外, 关于反位置缺陷 AD 对于以 YAG、GGG 等为基质的激光晶体性能的影响, 尚未见系统的研究工作. 继早期关于 YAG 中组分偏离对稀土离子发光光谱的影响的研究工作之后<sup>[20,24]</sup>, Lupei 等用高分辨率光谱方法仔细观察了由 AD 所造成的 YAG:Nd 和 YAG:Er 等晶体中的谱线分裂, 在主要谱线如  $\text{Nd}^{3+}$  的  $^4I_{9/2(1)} \rightarrow ^4F_{9/2(1)}$  ( $18426 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{Er}^{3+}$  的  $^9I_{15/2(1)} \rightarrow ^4S_{3/2(1)}$  ( $18397.5 \text{ cm}^{-1}$ ) 的两侧出现了强度和间距相同的一组卫星谱线<sup>[26,60]</sup>. 近年来, 这方面未见进一步的报道. 然而, 随着对 AD 研究的逐步深入, 相信关于 YAG 等晶体中 AD 与激光性能的关系将会引起更多的关注. 例如在射线辐照下, YAG 和 LuAG 晶体中的 AD 是否会参与色心形成过程? 又如, 在强激光照射下, AD 是否会降低损伤阈值? 等等. 或许还可以利用 AD 的某些性质产生新的效应和应用, 当然, 这有赖于人们对 AD 的认识和掌控程度.

## 5 YAG 和 LuAG 晶体中反位缺陷的控制和性能改进

综上所述, 反位缺陷 AD 对 YAG、LuAG 晶体

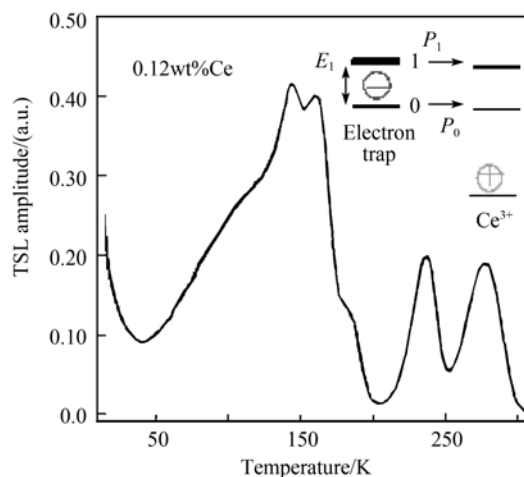


图 6 LuAG 0.12wt% Ce 晶体在 10K 经 X 射线辐照后的热释光曲线, 插图中为 Ce 离子和邻接的电子陷阱之间热激隧穿过程示意图<sup>[57]</sup>

Fig. 6 TSL glow curve of LuAG 0.12wt% Ce after X-ray irradiation at 10K, X-ray dose=10GY

Inset is a sketch of thermally assisted tunneling process between adjacent electron trap and  $\text{Ce}^{3+}$  recombination center

的性能,特别是闪烁性能有很大影响,为了对晶体中 AD 的形成实现一定程度的控制,需要了解为何在 YAG 和 LuAG 中能够形成高浓度的 AD. 这可能与石榴石晶体自身的特点有关: YAG 晶体结构中有三种格位,即十二面体的 24(c),八面体的 16(a) 和四面体的 24(d).  $Y^{3+}$  处于 24(c) 位置, Y-O 键长度为  $0.243\text{nm}^{[61]}$ ;  $Al^{3+}$  的 40% 进入 16(a), Al-O 键长度为  $0.1937\text{nm}$ ; 其余 60% 的  $Al^{3+}$  进入 24(d), Al-O 键长度为  $0.176\text{nm}$ . 而  $Y^{3+}$  的离子半径在十二面体(畸变立方)时为  $0.102\text{nm}$ , 配位数为 6 时为  $0.090\text{nm}$ . 因此, YAG(或 LuAG)中的八面体位置,既可容纳  $Al^{3+}$ ,也可在富 Y 条件下容纳富余的  $Y^{3+}$  离子. 况且,  $Y^{3+}$  取代  $Al^{3+}$  并不造成电荷失配. Landron 以 EXAFS 谱测得  $Y^{3+}$  进入 16(a) 位置后,新的 Y-O 八面体中 Y-O 键长度为  $0.210\text{nm}^{[29]}$ ,这个数值与  $Y_2O_3$  晶体中, Y-O 的平均键长为  $0.225\text{nm}$  较为接近<sup>[62]</sup>,在该晶体中的  $Y^{3+}$  也位于  $(YO_6)$  八面体中. 这说明  $Y_{Al}^{3+}$  可以稳定地存在于 YAG 晶格中,这是 YAG 中 AD 形成的内在原因. 与此类似,在 LuAG 晶体中,  $Lu^{3+}$  在 24(c) 位置和 16(a) 位置的离子半径分别为  $0.097$  和  $0.086\text{nm}^{[38]}$ ,这样  $Lu_{Al}^{3+}$  可以,而且能以更高的比例存在于 LuAG 晶体中. 其次, YAG 和 LuAG 的熔点分别为  $1970$  和  $2010^\circ\text{C}$ ,晶体生长过程中的高温使晶体中的离子有足够的能量在不同的格位间转移,这是形成 AD 的外部条件.

降低样品制备温度是减少乃至消除 AD 的有效途径之一. 采用液相外延方法,以  $PbO-B_2O_3$  为助熔剂,制备温度为  $850\sim 1040^\circ\text{C}$ ,结果表明,如上节所述,在这样得到的 YAG:Ce 和 LuAG:Ce SCF(单晶膜)中,在紫外区的发光峰中不存在 AD 引起的  $320$  和  $325\text{nm}$  峰<sup>[47]</sup>,也不存在与之相应的低温热释光峰<sup>[54]</sup>,载流子传输过程顺畅,闪烁光中的慢发光分量大大降低<sup>[45,47]</sup>. 这些都说明,这些样品中的 AD 浓度已降低很多,或趋于消失.

近年来,闪烁陶瓷特别是 YAG 和 LuAG 为基质的透明闪烁陶瓷的发展十分迅速,与单晶相比由于其在制备工艺、掺杂、形状等方面的优点而有很好的发展前景,日本 Konoshima 公司在 2005 年就有 YAG:Ce 闪烁陶瓷产品<sup>[63]</sup>,性能逐步改进<sup>[64-65]</sup>. 此后, LuAG:Ce<sup>[66]</sup> 和 LuAG:Pr<sup>[67]</sup> 闪烁陶瓷也相继制备成功,并迅速提高性能. YAG 和 LuAG 陶瓷的烧结温度分别为  $1750^\circ\text{C}$  和  $1760\sim 1800^\circ\text{C}$ ,虽低于单晶生长温度,但仍远高于液相外延生长温度,那末,在这些闪烁陶瓷中是否存在 AD 呢? 图 7 为 YAG:Ce 陶瓷的室温闪烁性能,情况也与此类似,在 X 射线

激发发光谱中未观察到  $200\sim 400\text{nm}$  波段内的发射峰<sup>[47]</sup>. 而且,热释光谱也证明陶瓷样品中可能不存在反位缺陷. 不过,在 YAG 和 LuAG 透明陶瓷中,  $200\text{K}$  以上的热释光峰强度大大增加,这意味着这些样品中存在比 AD 引起的更深的载流子陷阱. 事实上,这些样品的闪烁光中存在很大的慢发光分量. 它们是由 AD 引起还是由其它类型的缺陷如晶界等产生的<sup>[64,66]</sup>尚难肯定. 但不管怎样,对于闪烁陶瓷中的反位缺陷问题,仍值得关注.

调节组分也是抑制 AD 产生的途径之一. 2006 年 Nikl 曾制备了一种“无 AD”的闪烁晶体: 用  $Ga^{3+}$  取代  $Al^{3+}$  得到  $Lu_3(Ga_xAl_{1-x})O_{12}:Pr$  晶体, TSL(热释光)测量未发现  $120\sim 200\text{K}$  之间与 AD 对应的 TSL 峰,其衰减常数仅  $18\text{ns}$ ,闪烁光中未发现与 AD 有关的慢发光分量<sup>[45,47]</sup>. 作者对这一结果的最初解释是: 由于 Ga 的加入,使晶体中 16(a) 格位由更多的  $Ga^{3+}$  而不是  $Al^{3+}$  占据,这抑制了  $Lu_{Al}^{3+}$  AD 的产生. 但实际上,从离子半径考虑,情况可能恰恰相反. 去年, Nikl 对上述结果作出了新的解释: 该晶体的真空紫外激发谱显示,随着  $Ga^{3+}$  的掺入量逐渐增加,其吸

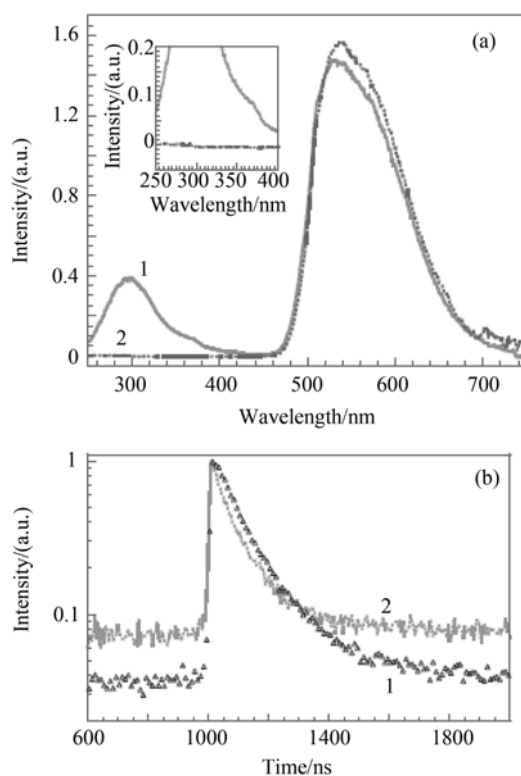


图 7 YAG:Ce 单晶(1)和透明陶瓷(2)的室温闪烁性能比较<sup>[42]</sup>  
Fig. 7 (a) Radioluminescence spectra of YAG:Ce single crystal (1) and ceramics (2) at room temperature, (b) scintillation decay of the YAG:Ce single crystal (1) and ceramics (2) at room temperature<sup>[42]</sup>

Approximation by the sum of exponentials yields the decay time of  $119\text{ns}$  (1) and  $85\text{ns}$  (2) in the domain decay component

收边向长波方向移动. 对于  $x=0.4$  的样品, 约移动  $0.4\text{eV}$ , 这一数据与  $\text{Lu}_{\text{Al}}$  AD 的陷阱深度接近. 这就使由 AD 引起的陷阱能级被淹没在逐渐降低的导带之中, 陷阱作用因此消失<sup>[68]</sup>. 然而, 一般而言, 调节组分会引起该材料一系列相关连的闪烁参数的改变, 造成总体性能下降. 因此用调节组分的方法抑制 AD 要兼顾对性能的影响, 加以综合考虑.

研究者们也曾试图通过共掺杂(激活离子以外的离子)来改善由 AD 带来的不利影响, Kuklja<sup>[21]</sup>和 Stanek<sup>[33]</sup>等用计算机模拟分别讨论了二价或四价离子共掺杂 YAG 和 YAP 中的缺陷平衡情况,  $\text{Me}^{2+}$  和  $\text{Me}^{4+}$  异价离子的掺入, 将分别引入间隙氧离子  $\text{O}_i$  和氧空位  $\text{V}_\text{O}$ . 虽然这不会降低晶体中的总缺陷浓度, 但在理想情况下, 它们可能抵消原样品中有害缺陷的影响, 然而效果似乎不明显. 虽然如此, 在今后有关反位缺陷的进一步研究中, 计算机模拟仍将是这一研究中不可或缺的一部分, 其重要性不低于实验研究.

最后, 为了对 YAG 和 LuAG 中的 AD 进行调控, 需要发展测定 AD 及其浓度的有效方法. 除了上文中提到的低温 TSL 谱, 稀土离子的高分辨率光谱, EXAFS 和 XENES 谱等方法之外, 还需要有一些相对简便的方法, 例如 NMR 谱(核磁共振谱)可能成为一种候选的方法. 事实上, NMR 谱曾成功地测定了铌酸锂晶体中的反位置缺陷  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , 在建立铌空位模型(1972 年)<sup>[69-70]</sup>和锂空位模型(1968, 1992 年)<sup>[71-72]</sup>的过程中起到了关键的作用. 最近, Laguta 利用  $^{89}\text{Y}$  同位素的 NMR 信号成功地测得 YAP 晶体中的  $\text{Y}_{\text{Al}}^{3+}$  AD 浓度达  $(2.5 \pm 0.2)\%$ <sup>[73]</sup>. 看来, NMR 谱有望成为测定 YAG 和 LuAG 晶体中反位缺陷的重要方法之一. 图 8 为 YAP 晶体中  $^{89}\text{Y}$  的 NMR 谱, 其中两条强的锐线为正常格位上  $^{89}\text{Y}$  的信号, 在它们两侧的弱线为在反位格位上的  $^{89}\text{Y}$  的信号, 测量温度:  $296\text{K}$ .

## 6 结束语

晶体中的点缺陷包括空位、间隙原子或离子、反位缺陷以及由它们构成的各类缺陷簇, 在生成态(as-grown)的晶体中原生(native)缺陷的状态(缺陷结构)如主要的缺陷类型、相对浓度等与晶体结构和组成离子种类密切相关, 并随外界环境(如热处理、高能射线或粒子辐照等)的改变而变化. 最终形成的缺陷状况对晶体性能有重要影响, 这也是缺陷研究的主要内容之一. 如前所述, YAG 等石榴石晶体的

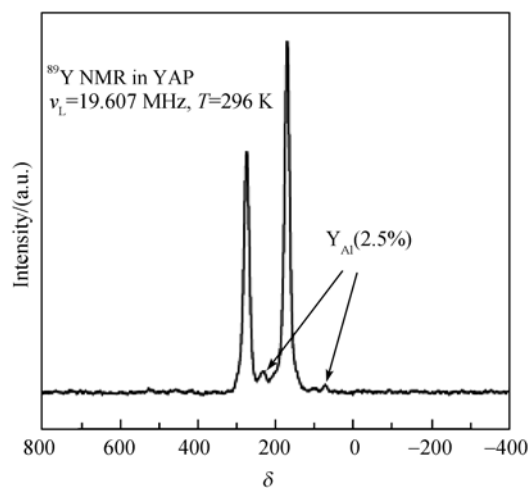


图 8 YAP 晶体中  $^{89}\text{Y}$  的室温 NMR 谱, 磁场方向  $[110]$

Fig. 8  $^{89}\text{Y}$  NMR spectrum in YAP measured at BII  $[110]$  and  $T=296\text{K}$

Two strong peak lines correspond to resonances from regular Y ions while two other weak lines correspond to Y in antisite positions

反位缺陷研究始于上世纪七十年代. 其实, 反位缺陷曾经成为当时晶体缺陷研究中的一个热点, 除 YAG 等之外, 还有尖晶石型  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ <sup>[74]</sup>,  $\text{ABO}_3$  型如  $\text{LiNbO}_3$ <sup>[69-70]</sup>等等. 而更大量的研究则多为化合物半导体, 如  $\text{GaAs}$ <sup>[75]</sup>,  $\text{GaP}$ <sup>[76]</sup>,  $\text{GaSb}$ <sup>[77]</sup>等 III-V 族化合物半导体, 乃至 II-IV-V<sub>2</sub> 族半导体如  $\text{ZnGeP}_2$ ,  $\text{CdSiP}_2$  等等<sup>[76,78]</sup>. 因为, 研究表明, 反位缺陷在半导体的禁带中产生深能级, 形成电子或空穴陷阱, 从而影响器件性能. 同时这些能级也将在半导体界面上产生费米能级钉扎效应<sup>[79]</sup>. 由于上述材料在现代技术中日益显现的重要性, 对他们的反位缺陷的研究一直延续至今, 包括实验、理论和计算机模拟研究, 并已得到新的和更精确的结果. 然而, 国内的反位缺陷研究似乎尚处于起步阶段, 已有的报道仅见于化合物半导体如  $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$  和金属间化合物中的反位缺陷, 如  $\text{Ni}_3\text{Al}$ <sup>[80]</sup>、 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_x\text{V}_{25-x}$ <sup>[81]</sup>等. 至于 YAG 和 YAP 晶体中的反位缺陷, 几乎尚未涉及. 我国对于 YAG 晶体的研究起步很早, 经过多年努力已经在晶体生长、晶体缺陷、激光光谱、材料物理等方面取得很大进展<sup>[82]</sup>. 国际上, YAG 和 LuAG 中的反位缺陷研究是随着这些晶体的应用由激光材料向闪烁材料的扩展而引起重视的, 而反位缺陷对激光谱线的影响, 可能随着日新月异的激光新应用而变得有实用价值. 另外, 由反位缺陷引起的 YAG 晶体的非化学计量配比现象也可能对 YAG 原料的制备带来影响. 因此, 及早开展 YAG、LuAG 和 YAP 等晶体的反位缺陷研究对于它们在闪烁和激光材料中的应用是有现实意义的.



致谢: 本文起因于香港浸会大学邓棠波教授和南京大学顾明教授的建议, 并得到潘裕柏研究员、赵景泰研究员、李伟峰博士、李江博士、姜本学博士和沈毅强的帮助, 谨致感谢!

## 参考文献:

- [1] Danielmeyer H G, Ostermayer F W. Diode-pump-modulated Nd: YAG laser. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**(6): 2911–2913.
- [2] Cockayne B. Non-uniform impurity distribution in YAG crystals. *Phil. Mag.*, 1965, **12**(119): 943–950.
- [3] Cockayne B. Development in melt-grown oxide crystals. *J. Cryst. Growth*, 1968, **3–4**: 60–70.
- [4] Basterfield J, Prescott M J, Cockayne B, *et al.* An X-ray diffraction topographic study of single crystals of melt-grown yttrium aluminium garnet. *J. Mat. Sci.*, 1968, **3**(1): 33–40.
- [5] Wilcox W R. The influence of a temperature gradient on crystal faceting. *J. Cryst. Growth*, 1970, **7**(2): 203–208.
- [6] Bass B, Paladino A E. Color center in YGG and YAG. *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**(6): 2706–2711.
- [7] Willis J B, Dixon M. Assessment and control of imperfections in crystals for laser devices. *J. Cryst. Growth*, 1968, **3–4**: 236–240.
- [8] 颜声辉, 钟永成, 方佩莹, 等. YAG 晶体的  $\gamma$  射线辐照和退火效应. 人工晶体学报, 1990, **19**(4): 331–335.
- [9] Cockayne B, Gates M P. Growth striations in vertically pulled oxide and fluorides crystals. *J. Mat. Sci.*, 1967, **2**(2): 118–123.
- [10] Moriya K, Ogawa T. Observation of growth defect in quartz by light-scattering tomography. *J. Cryst. Growth*, 1978, **44**(1): 53–60.
- [11] 邓佩珍, 张守都, 等(DENG Pei-Zhen, *et al.*) YAG 晶体位错研究. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 1978, **7**(3): 183–187.
- [12] 邓佩珍, 乔景文, 等. YAG 晶体中位错对激光性能的影响. 光学学报, 1982, **2**(3): 259–263.
- [13] Eakins D E, Held M, Norton M G, *et al.* A study of fracture and defects in YAG crystal. *J. Cryst. Growth*, 2004, **267**(3/4): 502–509.
- [14] Yang Peizhi, Deng Peizhen, Yin Zhiwen, *et al.* The growth defects in czochralski-grown Yb:YAG. *J. Cryst. Growth*, 2000, **218**(1): 87–92.
- [15] Katsurayama M, Anzai Y, Sugiyama A, *et al.* Growth of Nd:YAG crystals by double crucible method. *J. Cryst. Growth*, 2001, **229**(1–4): 193–198.
- [16] Matkovskii A, Sugak D, Melnyk S, *et al.* Color center in doped GGG and YAG laser crystals. *J. Alloys Compd.*, 2000, **300–301**: 395–397.
- [17] Jiang Chengyong, Zhou Guoqing, Xu Jun, *et al.*  $\gamma$ -rays and excimer laser irradiation effect on YAG crystals. *J. Cryst. Growth*, 2003, **257**(3): 301–304.
- [18] Dong Y, Zhou G, Xu J, *et al.* Color centers and charge state change in Ce:YAG. *J. Cryst. Growth*, 2006, **286**(2): 476–480.
- [19] Geller S, Espinosa G P, Fullmer L D, *et al.* Thermal expansion of some garnet. *Mat. Res. Bull.*, 1972, **7**(11): 1219–1224.
- [20] Voronko Yu K, Sobol A A. Local inhomogeneity of garnet crystal doped with rare-earth ions. *Phys. Sta. Sol. A*, 1975, **27**: 657–663.
- [21] Kuklja M M. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study. *J. Phys.:Cond. Matt.*, 2000, **12**(13): 2953–2967.
- [22] Patel A P, Levy M R, Grimes R W, *et al.* Mechanisms of non-stoichiometry in  $Y_3Al_5O_{12}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(19): 191902–1–3.
- [23] 陆学善. 激光基质钇铝石榴石的发展. 北京: 科学出版社, 1972.
- [24] Ashurov M Kh, Voronko Yu, Osiko V V, *et al.* Spectroscopy study of stoichiometry deviation in garnet crystals. *Phys. Sta. Sol. A*, 1977, **42**(2): 101–110.
- [25] Lupei A, Stoicescu C, Lupei V, *et al.* X-ray and spectral characterization of defects in garnets. *J. Cryst. Growth*, 1997, **177**(2): 207–210.
- [26] Rogobete L, Lupei A, Lupei V, *et al.* Inhomogeneous broadening by defects of  $Re^{3+}$  optical lines in YAG. *Proc. of SPIE*, 2001, **4430**: 97–107.
- [27] 陆坤权, 董均. 石榴石晶体结构的非立方对称. 人工晶体学报, 1991, **20**(Z1): 390.
- [28] Dong J, Lu K. Noncubic symmetry ingarnet structures studied using EXAF spectra. *Phys. Rev. B*, 1991, **43**(11): 8808–8821.
- [29] Landron C, Lefloch S, Gervais M, *et al.* Yttrium coordination shell in YAG related structures. *Phys. Sta. Sol. B*, 1996, **196**(1): 25–30.
- [30] Paton M G, Malsen E N. A refinement of the crystal structure of yttria. *Acta Cryst.*, 1965, **19**(2): 307–310.
- [31] Donnerberg H, Catlow C R A. Atomistic computer simulation of YIG as an approach to defect chemistry. *J. Phys.:Cond. Matt.*, 1993, **5**(18): 2947–2960.
- [32] Milanese C, Buscaglia V, Maglia F, *et al.* Disorder and non-stoichiometry in garnets  $A_3B_5O_{12}$ : a simulation study. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(7): 1232–1239.
- [33] Stanek C R, Levy M R, McClellan K J, *et al.* Defect identification and compensation in rare earth oxide scintillators. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2008, **266**(12/13): 2657–2664.
- [34] Bondar I A, Koroleva L N, Bezruk ET, *et al.* Phase diagram estimation of the  $Al_2O_3-Re_2O_3$ . *Inorg. Mater.*, 1984, **20**(2): 214–218.
- [35] Collins G S. Nonstoichiometry in line compounds. *J. Mat. Sci.*, 2007, **42**(6): 1915–1919.
- [36] R  uber A. Current Topics in Material Science. North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 1978, **1**: 461–601.
- [37] 孔勇发. 多功能光电材料——铈酸锂晶体. 北京: 科学出版社, 2005.
- [38] Zorenko Yu. Luminescence of isoelectronic impurities and antisite defects in garnets. *Phys. Sta. Sol. C*, 2005, **2**(1): 375–379.
- [39] Weber M T. Optical spectra of  $Ce^{3+}$  and  $Ce^{3+}$ -sensitized fluorescence in  $YAlO_3$ . *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**(7): 3205–3208.
- [40] Moszynski M, Ludziejewski T, Wolski D, *et al.* Properties of the YAG:Ce scintillator. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 1994, **345**(3): 461–467.
- [41] Lempicki A, Ranadles M H, Wisniewski D, *et al.*  $LuAlO_3:Ce$  and other aluminate scintillators. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1995, **42**(4): 280–284.
- [42] Nikl M. Scintillation detectors for X-ray. *Meas. Sci. Tech.*, 2006, **17**(4): R37–R54.
- [43] Pejchal J, Nikl M, Mihokova E, *et al.*  $Pr^{3+}$ -doped complex oxide crystal scintillators. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**(5): 155117–1–10.
- [44] Mares Jiri A, Beitlerova A, Nikl M, *et al.* Scintillation response of Ce-doped or intrinsic scintillating crystals in the range up to 1 MeV. *Rad. Meas.*, 2004, **38**(4/5/6): 353–357.
- [45] Zorenko Yu, Gorbenko V, Konstankevych I V, *et al.* Scintillation properties of  $Lu_3Al_5O_{12}$ : Ce crystalline films. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2002, **486**(1/2): 309–314.
- [46] Zorenko Yu, Gorbenko V, Konstankevych I V, *et al.* The nature of

- intrinsic luminescence of garnet oxides. *Funkt. Mater.* 2002, **9(2)**: 291–296.
- [47] Zorenko Yu, Gorbenko V, Konstankevych I V, *et al.* Luminescence of excitons and antisite defects in the phosphors based on garnet compounds. *J. Lumin.*, 2005, **114(1)**: 85–94.
- [48] Zorenko Yu, Voloshinovskii A, Savchyn V, *et al.* Exciton and antisite defect luminescence in LuAG and YAG. *Phys. Sta. Sol. B*, 2007, **244(6)**: 2180–2189.
- [49] Zorenko Yu, Konstankevych I V, Mikhailin V V, *et al.* Luminescence of exciton in single crystal garnets. *Opt. Spec.*, 2004, **96(3)**: 436–443.
- [50] Zorenko Yu, Voloshinovskii A, Konstankevych I, *et al.* Luminescence of exciton and antisite defects in the phosphors based on garnet compounds. *Rad. Meas.*, 2004, **38(4/5/6)**: 677–680.
- [51] Babin V, Blazek K, Krasnikov A, *et al.* Luminescence of undoped LuAG and YAG crystals. *Phys. Sta. Sol. C*, 2005, **2(1)**: 97–100.
- [52] Blazek K, Krasnikov A, Nejezchleb K, *et al.* Luminescence and defect creation in Ce-doped LuAG crystals. *Phys. Sta. Sol. B*, 2004, **241(5)**: 1134–1140.
- [53] Nikl M, Mares J A, Solovieva N, *et al.* Energy transfer to the  $\text{Ce}^{3+}$  centers in LuAG:Ce scintillator. *Phys. Sta. Sol. A*, 2004, **20(7)**: R41–R44.
- [54] Nikl M, Mihokova E, Pejchal J, *et al.* The antisite LuAl defect-related traps in LuAG:Ce. *Phys. Sta. Sol. B*, 2005, **242(14)**: R119–R121.
- [55] Xu Y N, Ching W Y. Electronic structure of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . *Phys. Rev. B*, 1999, **59(16)**: 10530–10535.
- [56] Nikl M. Energy transfer phenomena in the luminescence of wide band-gap scintillators. *Phys. Sta. Sol. A*, 2005, **202(2)**: 201–206.
- [57] Vedda A, Nikl M, Fasoli M, *et al.* Thermal stimulated tunneling in rare-earth-doped oxyorthosilicates. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**: 195123–1–8.
- [58] Laguta V V, Slipenyuk A M. Paramagnetic impurity defects in LuAG:Ce thick film scintillators. *Rad. Meas.*, 2007, **42(4/5)**: 835–838.
- [59] Huntley D J. An explanation on the power-law decay of luminescence. *J. Phys.: Conds. Matter*, 2006, **18(4)**: 1359–1366.
- [60] Lupei V, Lupei A, Tisceanu C, *et al.* High-resolution optical spectroscopy of YAG:Nd. *Phys. Rev. B*, 1995, **51(1)**: L8–17.
- [61] Hawthorne F C. Some systematics of the garnet structure. *J. Solid. Chem.*, 1981, **37(2)**: 157–164.
- [62] Mitric M, Onnerud P, Rodic D, *et al.* The preferential site occupation and magnetic properties of  $\text{Gd}_2\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ . *J. Phys. Chem. Sol.*, 1992, **54(8)**: 967–972.
- [63] Yanagida T, Takahashi H, Itoh T, *et al.* Evaluation of properties of YAG(Ce) ceramics scintillators. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2005, **52(5)**: 1836–1841.
- [64] Mihokova E, Nikl M, Mareš J A, *et al.* Luminescence and scintillation properties of YAG:Ce. *J. Lumin.*, 2007, **126(1)**: 77–80.
- [65] Hirouchi T, Nishiura M, Nagasaka T, *et al.* Effect of ion beam irradiation on the luminescence of Ce-doped YAG ceramics. *J. Nucl. Mater.*, 2009, **386-388**: 1049–1051.
- [66] Nikl M, Mares J A, Solovieva N, *et al.* Scintillation characteristics of Lu/AG:Ce optical ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101(3)**: 033515–1–5.
- [67] Shi Y, Feng X Q, Pan Y B, *et al.* Fabrication and PL Characteristic of Pr:LuAG ceramics. 7<sup>th</sup> Int. Conf. Lumin. Det. Trans. Ion. Rad. Krakow, Poland, 2009.
- [68] Nikl M, Pejchal J, Mihokova E, *et al.* Antisite defect-free  $\text{Lu}_3(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$  scintillator. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88(4)**: 141916–1–3.
- [69] Peterson G E, Camevale A.  $^{93}\text{Nb}$  NMR linewidth in nonstoichiometric  $\text{LiNbO}_3$ . *J. Chem. Phys.*, 1972, **56(10)**: 4848–4851.
- [70] Abrahams S C, Marsh P. Defect structure dependence on composition in  $\text{LiNbO}_3$ . *Acta Cryst. B*, 1986, **42(1)**: 61–68.
- [71] Lerner P, Legras C, Duman J P, *et al.* Stoichiometric des monocristaux de metaniborate de lithium. *J. Cryst. Growth*, 1968, **3-4**: 231–235.
- [72] Iyi N, Kitamura K, Izumi F, *et al.* Comparative study of defect structure in  $\text{LiNbO}_3$  with different composition. *J. Sol. Sta. Chem.*, 1992, **101(2)**: 340–352.
- [73] Laguta V V, Nikl M, Vedda A, *et al.* Hole and electron traps in the  $\text{YAlO}_3$  crystal scintillator. *Phys. Rev. B*, 2009, **80(4)**: 045114–1–10.
- [74] Schmocker U, Boesch H R, Waldner F, *et al.* A direct determination of cation disorder in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel by ESR. *Phys. Lett.*, 1973, **40A(3)**: 237–238.
- [75] Wagner R J, Krebs J J, Stauss G H, *et al.* Submillimeter EPR evidence for the AS antisite defect in GaAs. *Sol. Sta. Comm.*, 1980, **36(1)**: 15–17.
- [76] Kaufmann U, Schneider J, Räuber A, *et al.* ESR detection of antisite lattice defects in GaP,  $\text{CdSiP}_2$  and  $\text{ZnGeP}_2$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29(5)**: 312–313.
- [77] Van der Meulen Y J. Growth properties of GaSb. *J. Phys. Chem. Sol.*, 1967, **28(1)**: 25–26.
- [78] Kaufmann U. EPR and optical absorption of Fe ions on tetragonal site in  $\text{CdSiP}_2$ . *Phys. Rev. B*, 1976, **14(5)**: 1848–1857.
- [79] Potz W, Ferry D K. Antisite defects in III-V semiconductors. *Phys. Rev. B*, 1984, **29(10)**: 5687–5692.
- [80] 于松, 王崇愚, 于涛(YU Song, *et al.*) 嵌入原子法研究  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中缺陷以及 Re 择优占位. 物理学报(Acta Physica Sinica), 2007, **56(6)**: 3212–3218.
- [81] 张静, 陈铮, 张明义, 等. 微观相场计算  $\text{DO}_{22}\text{-Ni}_3\text{V}$  结构反位缺陷类型. 中国科学(G 辑), 2009, **39(7)**: 974–980.
- [82] 干福熹, 邓佩珍. 激光材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1996.