

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.37

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}:Ce$** **В. Н. Колобанов, В. В. Михайлин, Н. Н. Петровнин, Д. А. Спасский,
Ю. В. Зоренко^{*}***(кафедра оптики и спектроскопии; НИИЯФ)*

E-mail: vnk@opts.phys.msu.ru

Исследованы спектры люминесценции монокристаллических пленок и объемных кристаллов иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, активированного ионами Ce^{3+} . Показано, что интенсивность люминесценции неактивированного $Y_3Al_5O_{12}$ при комнатной температуре у монокристаллической пленки значительно меньше, чем у объемного кристалла, в то время как для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ люминесценция ионов Ce^{3+} при переходе от кристалла к пленке значительно увеличивается.

Введение

Соединения со структурой гранатов, такие как иттрий-алюминиевый гранат (YAG), являются хорошо известными оптическими материалами с широкой областью применения. Вышеуказанные соединения имеют кубическую структуру граната (пространственная группа $ia3d$), состоящую из связанных и немного искаженных октаэдров, тетраэдров и додекаэдров с общими атомами кислорода в вершинах [1].

Кристаллы гранатов обладают высокой оптической прозрачностью в широкой области спектра, высокой радиационной стойкостью, механической твердостью и хорошей сопротивляемостью химическому и механическому воздействию. В эти кристаллы хорошо вводятся различные примеси, в том числе интенсивно люминесцирующие редкоземельные элементы. Все это делает алюминийсодержащие гранаты широко используемыми лазерными материалами, а также перспективными материалами для преобразования высокоэнергетических возбуждений в люминесценцию [2]. Возможность производства монокристаллических пленок (МКП), обладающих, по сравнению с объемным кристаллом (ОК), значительно более низкой концентрацией структурных и примесных дефектов [3], открывает возможности для улучшения люминесцентных свойств YAG с точки зрения практического применения в качестве эффективного преобразователя рентгеновского излучения.

При возбуждении ОК нелегированного YAG фотонами на краю и в области фундаментального поглощения (энергия фотонов более 7 эВ) в спектрах люминесценции наблюдается две УФ полосы [4, 5].

Высокоэнергетическая полоса с максимумом при 4.95 эВ преобладает при низких температурах [6]. В большинстве работ [5–7] высокоэнергетическая полоса связывается с излучательной рекомбинацией автолокализованного экситона. При комнатной температуре наблюдается более низкоэнергетическая полоса люминесценции YAG с максимумом при 4.2 эВ [6] или при 3.95 эВ [4], представляющая собой суперпозицию нескольких компонентов, положение и интенсивность которых зависят от способа получения образцов и примесного состава [3–8]. Литературные данные, объясняющие механизм возникновения низкоэнергетической полосы, весьма противоречивы.

Целью работы является изучение природы УФ люминесценции YAG при комнатной температуре и исследование изменений спектральных характеристик YAG:Ce при переходе от объемного кристалла к МКП.

Техника эксперимента

Спектры люминесценции были получены на установке Superlumi (DESY, Гамбург, Германия) [9]. Установка расположена в канале синхротронного излучения (СИ) позитронного накопителя DORIS III. Люминесценция регистрировалась при возбуждении фотонами энергии 5–30 эВ при комнатной температуре. Полученные спектры не скорректированы на аппаратную функцию установки.

Образцы для исследований, монокристаллы $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, были выращены во Львовском университете им. И. Франко по методу Чохральского из промышленного сырья при температуре 1200–1400°С. МКП этих соединений были получены методом жидкофазной эпитаксии из раствора — расплава на основе флюса $PbO-B_2O_3$

^{*} Львовский университет им. И. Франко.

на подложках из нелегированного YAG с ориентацией (111) или (110). Толщина пленок составляла около 35 мкм. Концентрация Ce^{3+} в ОК и в МКП составляла около 0.25 мол.%.

Экспериментальные данные

На рис. 1 представлены спектры люминесценции для объемного кристалла и МКП неактивированного YAG, обработанные с учетом параметров измерения, влияющих на относительную интенсивность, таких как энергия возбуждения люминесценции, ширина щелей вторичного монохроматора и ток накопителя. Сравнение этих спектров позволяет произвести качественную и количественную оценку изменения интенсивности люминесценции при переходе от объемного кристалла к МКП.

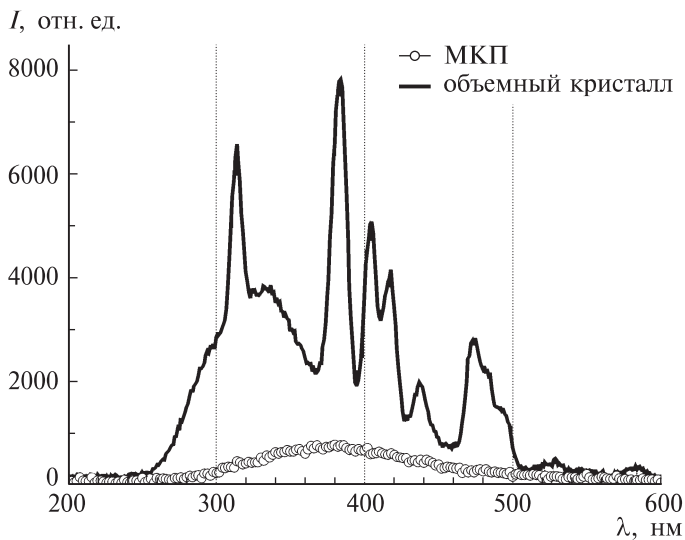


Рис. 1. Спектры люминесценции объемного кристалла при комнатной температуре для $E_{\text{ex}} = 15.5$ эВ (сплошная кривая) и МКП для $E_{\text{ex}} = 11.2$ эВ (кривая с точками) YAG с учетом энергии возбуждения люминесценции, тока накопителя и раскрытия щелей вторичного монохроматора

Известно, что различная степень нарушения стехиометрии монокристаллов и их аналогов в виде МКП, выращенных методом эпитаксии из раствора-расплава, обуславливает существенные отличия их люминесцентных свойств [3, 7]. Кристаллы гранатов, полученные из расплава при высокой температуре роста, обладают значительно большей концентрацией антиузельных дефектов (АД) $\text{Y}_{\text{Al}^{3+}}$ и дефектов, вызванных присутствием неконтролируемых примесей, чем монокристаллические пленки того же состава, синтезированные кристаллизацией из раствора-расплава при более низких температурах [3]. Так как спектры получены при комнатной температуре, мы не наблюдаем высокоэнергетической полосы собственной люминесценции YAG. В спектре люминесценции объемного кристалла

YAG наблюдается сложная структура в области $\lambda = 250\text{--}500$ нм. При переходе к МКП сложная структура в этой области исчезает и остается малоинтенсивная широкая полоса свечения. Такое изменение связано, по-видимому, со значительным уменьшением концентрации АД и неконтролируемых примесей при переходе от ОК к МКП. Как видно из рис. 1, интенсивность УФ люминесценции объемного кристалла примерно на порядок превышает соответствующую величину в спектре люминесценции МКП.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции объемного монокристалла и МКП YAG:Ce.

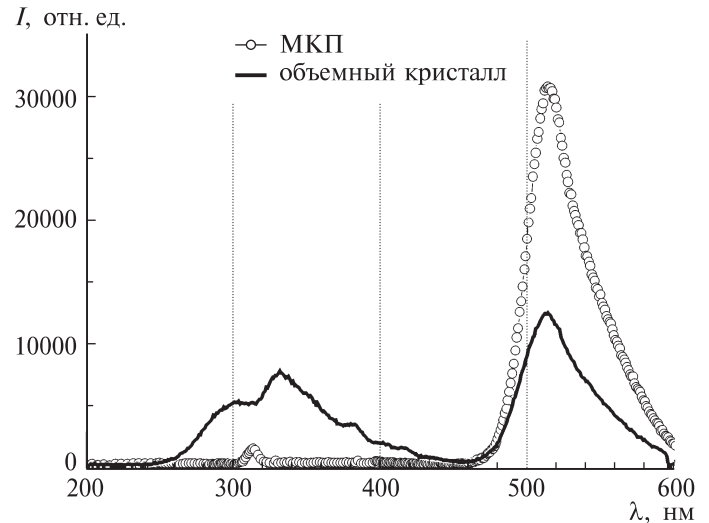


Рис. 2. Спектр люминесценции объемного кристалла при комнатной температуре для $E_{\text{ex}} = 11$ эВ (сплошная кривая) и МКП для $E_{\text{ex}} = 15.2$ эВ (кривая с точками) YAG:Ce с учетом энергии возбуждения люминесценции, тока накопителя и раскрытия щелей вторичного монохроматора

В спектре люминесценции объемного кристалла YAG, активированного церием, наряду с излучением ионов Ce^{3+} в дублетной асимметричной полосе с максимумом при $\lambda = 515$ нм, соответствующей межконфигурационным электронным переходам с $5d$ -оболочки на термы ${}^2F_{5/2,7/2}$ $4f$ -оболочки [10] при 300 К, наблюдается ряд дополнительных полос люминесценции в УФ области спектра от $\lambda = 250$ до 450 нм. В спектре люминесценции МКП $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ УФ-люминесценция практически отсутствует, за исключением малоинтенсивного пика с максимумом при $\lambda = 313$ нм, соответствующего свечению неконтролируемой примеси Gd^{3+} [10], и наблюдается только свечение ионов Ce^{3+} . Таким образом, АД и примеси, присущие объемному кристаллу, ослабляют выход цериевой люминесценции и тем самым ухудшают люминесцентные свойства YAG:Ce с точки зрения его применения в качестве преобразователей рентгеновского излучения. Для образцов, легированных церием, получено, что

суммарная интенсивность цериевой люминесценции при $\lambda = 515$ нм увеличивается более чем в три раза (рис. 2).

Таким образом, исследование люминесцентных свойств YAG при комнатной температуре позволило установить зависимость интенсивности УФ люминесценции от наличия в кристаллической основе гранатов АД типа $Y_{Al^{3+}}$. Сложная структура УФ люминесценции объемных кристаллов (рис. 1) позволяет предположить, что центрами собственного свечения в них являются не только дефекты $Y_{Al^{3+}}$, но и их ассоциаты с другими точечными дефектами (вакансии или примеси).

На рис. 3 представлена кинетика затухания цериевой люминесценции при $\lambda = 515$ нм в ОК YAG:Ce при энергии возбуждения люминесценции 21 эВ, что заведомо превышает ширину запрещенной зоны YAG. Также представлены кинетики затухания люминесценции этой полосы для МКП YAG:Ce, как при внутрицентровом, так и при межзонном возбуждении Ce^{3+} .

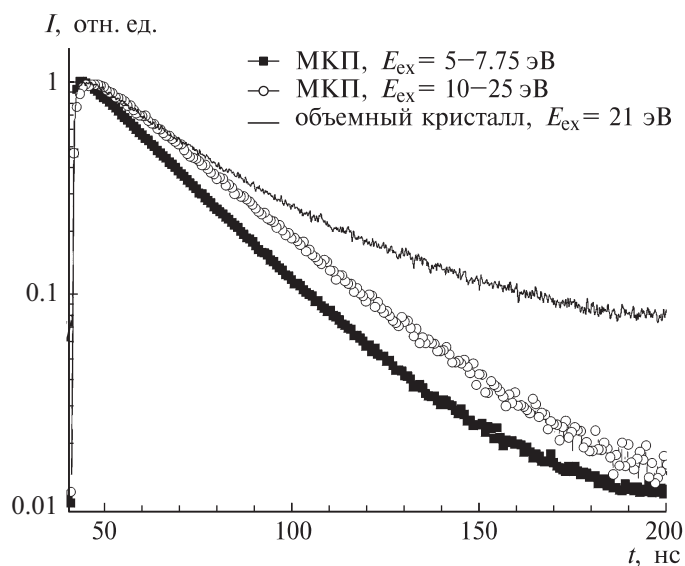


Рис. 3. Кинетика затухания полосы люминесценции при $\lambda = 515$ нм для МКП и ОК YAG:Ce при различных энергиях возбуждения

При возбуждении через зону наблюдается эффект разгорания люминесценции, при этом время затухания увеличивается с 37 нс при $E_{ex} = 5-6$ эВ (внутрицентровое возбуждение), до 50 нс при $E_{ex} = 10-25$ эВ (межзонное возбуждение), однако это различие не является значительным. Для ОК YAG:Ce помимо «быстрого» свечения ионов Ce^{3+}

наблюдается значительный вклад медленной люминесценции, по-видимому, соответствующей свечению АД и неконтролируемых примесей.

Заключение

В настоящей работе были проведены исследования люминесцентных свойств объемных кристаллов и монокристаллических пленок иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, как неактивированных, так и активированных ионами Ce^{3+} при возбуждении синхротронным излучением в области энергий фотонов 5–30 эВ. Установлено, что при переходе от объемного монокристалла к монокристаллической пленке в спектре люминесценции неактивированного YAG значительно ослабляется свечение дефектов и неконтролируемых примесей. Для YAG, активированных ионами Ce^{3+} , выход примесной «быстрой» люминесценции при $\lambda = 515$ нм в МКП почти в три раза выше по сравнению с люминесценцией объемного монокристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов DFG 436 RUS 113/437 и НШ 1771.2003.2. Авторы благодарны проф. Г. Циммереру за предоставление возможности измерений на Superlum и М. Кирму за помощь в проведении измерений.

Литература

1. Euler F., Brucc J.A. // Acta Crystallogr. 1965. **19**. P. 971.
2. Yong-Nian Xu, Ching W.Y. // J. Am. Phys. Soc. 1999. **59**. P. 10530.
3. Зоренко Ю.В., Констанкевич И.В., Михайлин В.В., Колобанов В.Н., Спасский Д.А. // Оптика и спектроскопия. 2004. **6**. С. 280.
4. Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Zimmerer G. Physics and Chemistry of Luminescence Materials. N.Y., 2000.
5. Kuznetsov A.I., Abramov V.N., Murk V.V., Namozov B.R. // Sov. Phys. Solid State. 1991. **33**. P. 1126.
6. Murk V., Yaroshevich N.J. // Proc. SCINT'95. P. 359.
7. Murk V., Yaroshevich N. // Phys. Condens. Matter. 1995. **7**. P. 5857.
8. Babin V., Blazek K., Krasnikov A. et al. // Phys. Stat. Sol. 2005. **1**. P. 97.
9. Zimmerer G. // NIM. 1991. **A308**. P. 178.
10. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., 1962.

Поступила в редакцию
30.11.05