

Кинетика люминесценции с переносом заряда в монокристалле и керамиках YAG:Yb

М. М. Чугунова^a, И. А. Каменских, В. В. Михайлин^b, С. А. Усенко

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра оптики и спектроскопии. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^a mmchu@mail.ru, ^b vvm@srd.sinp.msu.ru

Статья поступила 23.12.2010, подписана в печать 18.01.2011

Приведены результаты исследования люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ) в монокристалле и прозрачных керамиках YAG:Yb, полученных методом вакуумного спекания и нанокристаллической технологии (методом VSN) из слабоагломерированного порошка. Получены кинетики затухания ЛПЗ при температурах 8, 100 и 300 К и различном возбуждении. Результаты измерений проанализированы с точки зрения сравнения свойств монокристалла и керамики и показано высокое качество последних.

Ключевые слова: YAG, прозрачная керамика, люминесценция с переносом заряда, кинетика.

УДК: 535.37. *PACS:* 78.55.Nx.

Введение

В поисках новых эффективных и экономичных оптических материалов внимание ученых привлекли прозрачные керамики — поликристаллические образцы высокой плотности. На сегодняшний день прозрачные керамики широко известны в качестве материала для лазерных матриц [1]. Их распространенность обусловлена основными преимуществами керамик перед монокристаллами: более однородное распределение активатора, а также быстрота и сравнительная простота изготовления образцов любой необходимой формы и размера. Методы получения прозрачных керамик постоянно совершенствуются и уже в настоящее время позволяют изготовить образцы, оптические свойства которых не уступают монокристаллическим аналогам [2]. Однако, что касается сцинтилляционных свойств, вопрос о конкурентоспособности прозрачных керамик до сих пор не решен однозначно. В зависимости от метода изготовления световых люминесценции в керамических образцах может несколько уступать выходу монокристаллов [3] или же, наоборот, превосходить его [4].

Настоящая работа посвящена изучению люминесцентных свойств керамик иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), активированных Yb, а также их монокристаллических аналогов. Активированные иттербием оксидные матрицы традиционно используются в качестве лазерных материалов [5], но интересны также с точки зрения существования в них излучательных переходов из состояния с переносом заряда на основной уровень активатора — люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ). Этот вид люминесценции характеризуется временем затухания от нескольких наносекунд (при комнатной температуре) до сотен наносекунд (при температуре жидкого гелия) и в области температур ~ 100 К имеет приемлемый для регистрации световых люминесценции (более 10% световых люминесценции [6]), что является привлекательным для различных приложений.

Подробное сравнение спектров излучения и возбуждения, а также температурные зависимости люминесценции керамик YAG:Yb были представлены в рабо-

те [7]. Целью настоящей работы было проведение анализа кинетики затухания ЛПЗ и выявление особенностей затухания люминесценции в прозрачных керамиках YAG:Yb в сравнении с монокристаллами. Полученные результаты помогут разобраться в механизме ЛПЗ и в процессе формирования микроструктуры керамик, полученных методом вакуумного спекания и нанокристаллической технологии VSN (vacuum sintering and nanocrystalline technology), а также могут быть полезны при оценке конкурентоспособности прозрачных керамик в качестве сцинтилляторов.

1. Объекты исследования и методика измерений

В работе исследованы монокристалл YAG с 13% содержанием Yb и керамики YAG, активированные ионами Yb^{3+} в различных концентрациях: 0,3, 1, 9,8, 12 и 15%. Монокристалл был выращен методом Чохральского в FEE, Idar-Oberstein. Керамики были изготовлены Konoshima Chemical Co., Ltd методом VSN из специально приготовленного слабоагломерированного порошка YAG [8, 9]. Размер получившихся кристаллитов в составе керамики ~ 3 мкм. В результате серии экспериментов получены спектры люминесценции и ее возбуждения при комнатной температуре, 100 К и температуре жидкого гелия, а также кинетики люминесценции. Измерения проводились на установке SUPERLUMI [10] лаборатории HASYLAB центра синхротронного излучения DESY (Гамбург).

2. Спектры люминесценции

На рис. 1 представлены спектры люминесценции активированных иттербием кристалла и керамики YAG. В видимой части спектра хорошо видны две полосы с переносом заряда, максимумы которых находятся на 340 и 490 нм. Эти полосы соответствуют переходам из состояния с переносом заряда на уровни $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ иона Yb [11]. В инфракрасной области наблюдается используемая в лазерах интенсивная $4f-4f$ люминесценция Yb^{3+} . ЛПЗ может возбуждаться посредством двух механизмов: непосредственного возбуждения в по-

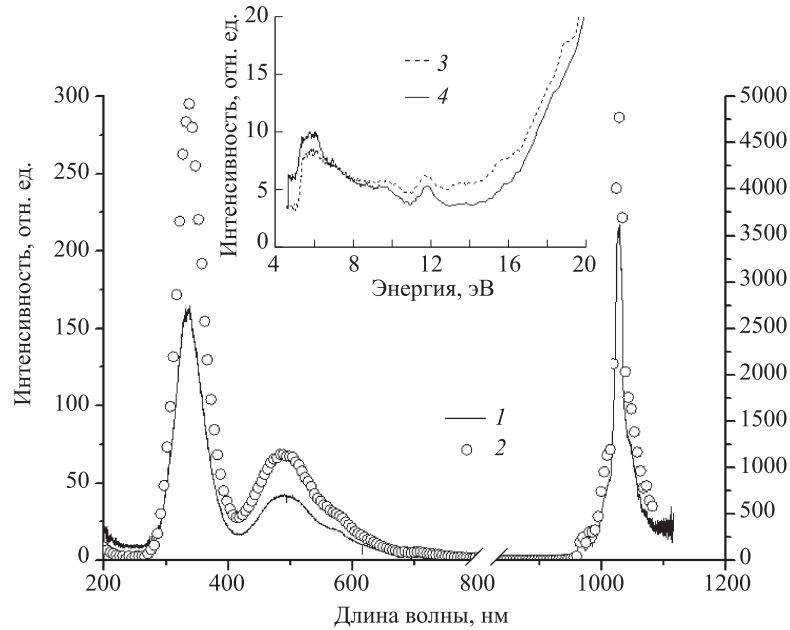


Рис. 1. Спектры люминесценции монокристалла YAG:Yb-13% (1) и керамики YAG:Yb-12% (2) при возбуждении фотонами с энергией 7 эВ при температуре 8 К. На вставке: Спектры возбуждения полосы люминесценции на 340 нм для монокристалла YAG:Yb-13% (3) и керамики YAG:Yb-15% (4) при комнатной температуре

лосу с переносом заряда ($h\nu \sim 5-7$ эВ) и передачи энергии от возбуждений, созданных в матрице YAG более высокоэнергетическим излучением, к центрам свечения Yb.

Из рис. 1 видно, что в области полосы поглощения с переносом заряда (при энергии возбуждения 7 эВ) световыход ЛПЗ керамики, полученной методом VSN, более чем в полтора раза превышает выход монокристалла с соответствующей концентрацией Yb. Такая разница в интенсивности объясняется тем фактом, что в керамиках активатор распределен более равномерно, что значительно снижает влияние локального концентрационного тушения [12].

Кроме того, в исследуемых керамических образцах наблюдалась термостимулированная люминесценция (ТСЛ), аналогичная ТСЛ в кристаллах, что свидетельствует о хорошем качестве границ зерен. В работах [13, 14] было выдвинуто предположение, что в основе механизма образования таких высококачественных керамик лежит процесс двойникования, а их уникальные свойства обусловлены особым строением границ раздела. Если граница представляет собой плоскость двойникования, аналогичную естественным кристаллографическим границам двойникового типа в монокристалле, то к зеркальной плоскости симметрии из соседних зерен притягиваются дефекты противоположного знака, которые могут аннигилировать на границе. Улучшение структуры обуславливает также малый размер кристаллитов (~ 3 мкм), так как для дефектов энергетически невыгодно зародиться и существовать в малых объемах.

В области фундаментального поглощения ($h\nu > 7$ эВ) эффективность возбуждения ЛПЗ в керамическом образце по сравнению с монокристаллом несколько ниже (см. вставку на рис. 1), поскольку, несмотря на их высокое качество, границы между

зернами все же являются областями с повышенной концентрацией дефектов и уменьшают вероятность достижения разделенными носителями заряда центров свечения.

3. Кинетика затухания ЛПЗ

Чтобы разобраться, каким образом наличие микроструктуры влияет на механизм переноса энергии внутри образца, обсудим процесс релаксации созданного фотонами возбуждения, информацию о котором дают кривые затухания. В ходе экспериментов были получены кривые затухания полос ЛПЗ на 340 и 500 нм при возбуждении от 5 до 30 эВ и температуре 8 и 100 К. Несмотря на то что кинетика затухания сильно меняется в зависимости от температуры и энергии возбуждения, существуют некие сходные особенности.

Ни одну из полученных кривых затухания ЛПЗ, построенных в полулгарифмических координатах, не удалось аппроксимировать прямой на всем измеренном промежутке от 0 до 150 нс даже при температуре ~ 8 К. По сути экспериментально полученный закон затухания состоит из двух участков — более быстрое затухание в первые 10–20 нс после возбуждающего импульса и более пологое после 20 нс на остальном участке, которое хорошо ложится на прямую (т. е. экспоненциально). Ускоренный участок свидетельствует о переносе возбуждения от центров свечения и его последующей безызлучательной гибели.

3.1. Температурная зависимость кинетики ЛПЗ

На рис. 2 представлена температурная зависимость кинетики полосы ЛПЗ на 340 нм, возбуждаемой фотонами с энергией 5.6 эВ, для монокристалла с содержанием Yb 13%. Время затухания уменьшается в полтора раза от 37 до 25 нс при увеличении температуры от 8

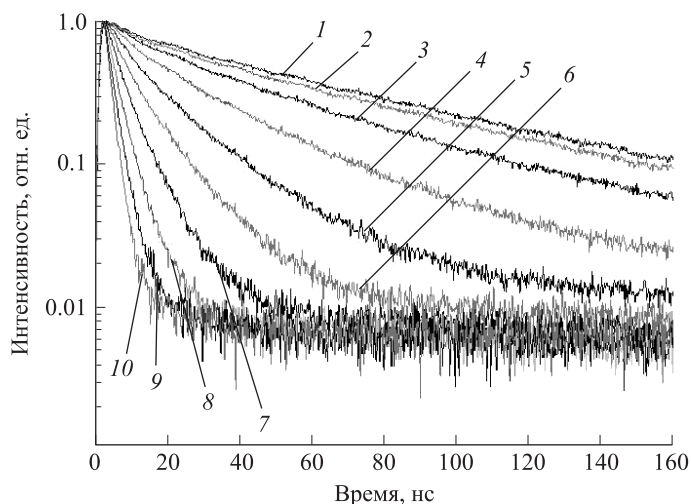


Рис. 2. Кривые затухания полосы люминесценции на 340 нм при возбуждении фотонами с энергией 6.2 эВ и температуре 50 (1), 70 (2), 100 (3), 130 (4), 150 (5), 180 (6), 200 (7), 230 (8), 250 (9) и 270 К (10) для монокристалла YAG с 13%-ным содержанием Yb

до 100 К, что обусловлено увеличением вероятности ионизации центра свечения (состояния с переносом заряда) при увеличении температуры.

Кинетика затухания полосы люминесценции на 340 нм этого монокристалла при 8 и при 100 К заметно отличаются (рис. 3). При 8 К за исключением начального участка в 10–20 нс кинетика люминесценции полосы ЛПЗ на 340 нм имеет экспоненциальный характер при энергиях возбуждения 5.6, 6.2, 6.8, 7, 7.5 и 8.3 эВ, при этом на всем указанном промежутке скорости затухания изменяются незначительно, характерные времена затухания составляют 39, 40, 50, 57, 56 и 41 нс соответственно. Для больших энергий возбуждения глубоко в зону проводимости (10.8 и 31 эВ) люминесценция сильно потушена и ее кинетика неэкспоненциальна.

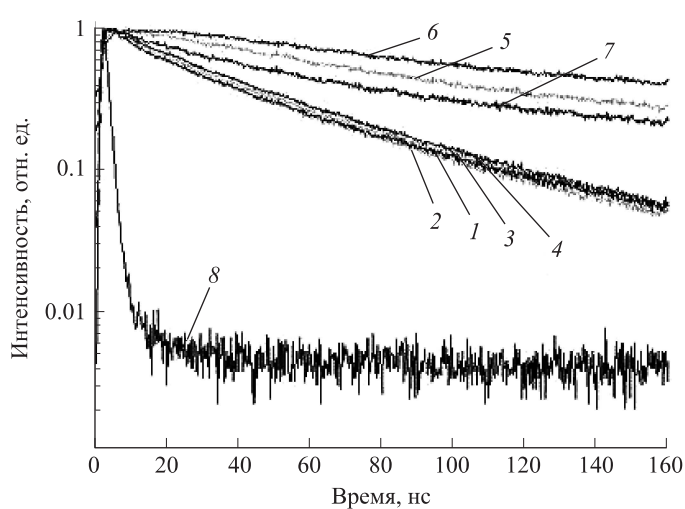
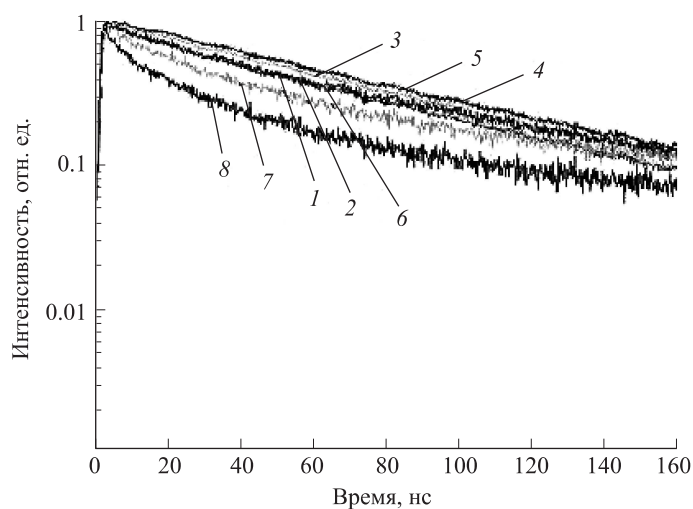


Рис. 3. Кривые затухания полосы ЛПЗ на 340 нм при температуре 8 К (сверху) и энергиях возбуждения 5.6 (1), 6.2 (2), 6.8 (3), 7 (4), 7.5 (5), 8.3 (6), 10.8 (7), 31 эВ (8), а также 100 К (снизу) и энергиях возбуждения 5.6 (1), 6.2 (2), 6.8 (3), 7.3 (4), 9 (5), 11 (6), 18.8 эВ (7) и комнатной температуре и энергии возбуждения 5.6 эВ (8) для монокристалла YAG:Yb-13%

При 100 К наблюдается изменение скорости затухания в зависимости от энергии возбуждения: почти в два раза по сравнению с 8 К уменьшается характерное время затухания для энергий возбуждения 5.6, 6.2, 6.8 и 7.3 эВ (26, 25, 28 и 31 нс соответственно), более медленное затухание (75 нс) для люминесценции, возбуждаемой 9 эВ, наиболее медленное (114 нс) для 11 эВ и немного быстрее (50 нс) для 18.8 эВ. Кроме того, при этой температуре и возбуждении 9 и 11 эВ наблюдается разгорание люминесценции за время порядка 8 нс.

Поведение кривых затухания согласуется с температурной зависимостью, представленной в работе [7]. При возбуждении ~ 5.6 эВ ЛПЗ демонстрирует классическое температурное тушение, а при возбуждении ~ 10.8 эВ температурная зависимость люминесценции имеет колоколообразную форму: с повышением температуры наблюдается нарастание световыхода практически от нуля до максимума, а затем спад. Невысокий световыход при низкой температуре обусловлен тем, что создаваемые носители не доходят до центров свечения из-за захвата на ловушках, при этом эффективность переноса энергии от разделенных электронов и дырок к центру ЛПЗ достигает максимума при 100 К [4, 15].

3.2. Концентрационная зависимость кинетики ЛПЗ

Кинетика затухания полосы ЛПЗ на 340 нм для концентрационной серии керамик ускоряется с ростом процентного содержания Yb (рис. 4), т.е. образцы демонстрируют концентрационное тушение, которое объясняется эффективным взаимодействием центров свечения и тушения.

На рис. 5 видно, что для образцов с малой концентрацией Yb (0.3%) кинетики люминесценции при возбуждении 10.8 эВ (в области поглощения матрицы) сильно отличаются от кинетик люминесценции для образцов с концентрацией Yb (9.8–15%), что обусловлено значительностью для них вклада собственной люминесценции матрицы YAG с медленной кинетикой.

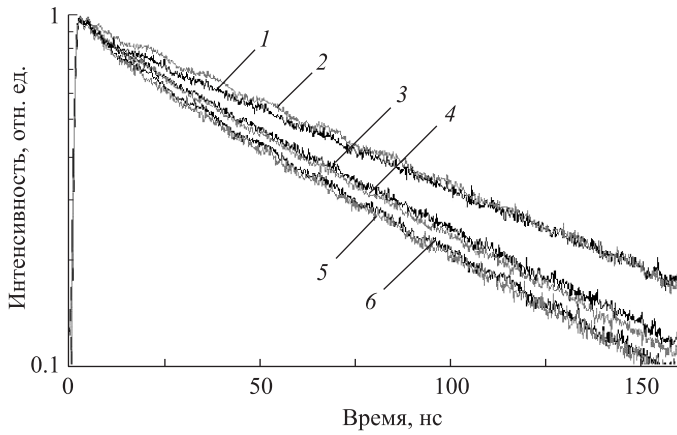


Рис. 4. Кривые затухания полосы люминесценции на 340 нм при 8 К и возбуждении фотонами с энергией 6.2 эВ для керамики YAG с 0.3 (1), 1 (2), 9.8 (3), 12 (4), 15% (5) содержанием Yb и монокристалла YAG:Yb-13% (6)

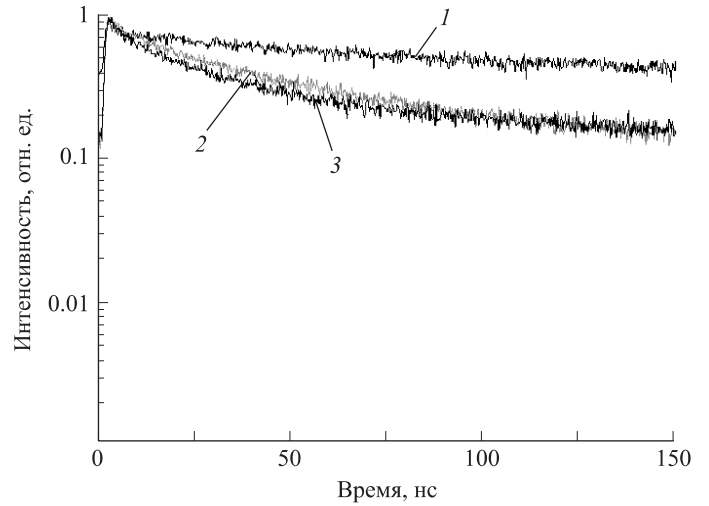


Рис. 5. Кривые затухания полосы люминесценции на 340 нм при 8 К и возбуждении фотонами с энергией 10.8 эВ для керамики YAG с концентрацией Yb 0.3 (1), 9.8 (2) и 15% (3)

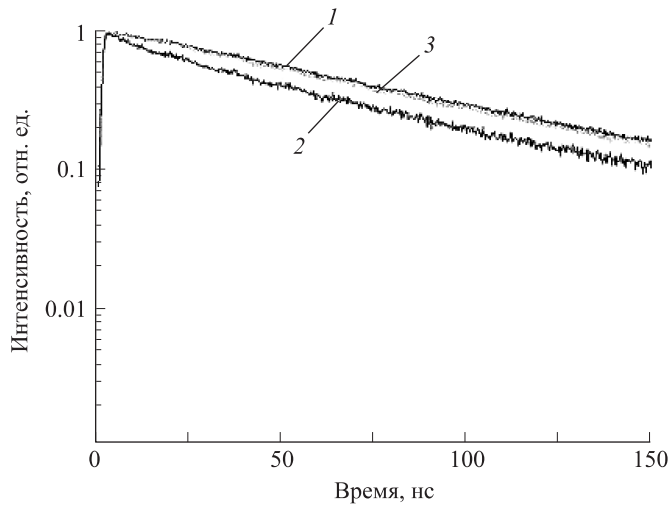


Рис. 6. Кривые затухания полосы люминесценции на 340 нм при 8 К и возбуждении фотонами с энергией 7.5 (сверху) и 6.2 эВ (снизу) для керамик YAG с 12 (1) и 15% (2) содержанием Yb и монокристалла YAG:Yb-13% (3)

3.3. Сравнение кинетики для полос люминесценции на 340 и 500 нм

Кинетики полос 340 и 500 нм для монокристаллов и керамик в целом почти идентичны за исключением некоторых особенностей (рис. 6), характеризующих полосу на 340 нм кристаллического образца. Рассмотрим эти особенности на примере образцов керамики с 12 и 15%-ным содержанием Yb и монокристалла с 13% Yb.

При возбуждении 7.5 эВ кинетики люминесценции полосы на 340 нм для керамики 12% и кристалла 13% очень близки (время затухания 59 и 55 нс соответственно), а для керамики 15% из-за концентрационного тушения заметно быстрее (37 нс). При уменьшении энергии возбуждения до 6.2 эВ скорости затухания образцов с 12, 13 и 15% Yb сближаются, но кинетика полосы 340 нм для 13% кристалла ускоряется быстрее (40 нс), чем для 12% керамики (44 нс) и приближается

к скорости затухания 15% керамики (39 нс). В то же время для полосы ЛПЗ на 500 нм кривые затухания для 13% кристалла продолжают практически совпадать с кривыми затухания 12% керамики для любых энергий возбуждения.

Известно, что поглощение монокристалла YAG, активированного Yb, для излучения на длине волны 320 нм несколько больше, чем для излучения на длине волны 500 нм [15]. Однако этот факт может объяснить различие в интенсивности люминесценции, но не в скорости затухания. Кроме того, не ясно, почему скорость затухания зависит от энергии возбуждения, и этот вопрос требует дальнейших исследований. Возможно, ускорение люминесценции обусловлено особенностями конкретного исследованного образца монокристалла.

Как бы то ни было, тот факт, что кинетика затухания керамик практически идентична кинетике моно-

кристалла, а при некоторых условиях даже медленнее, разительно отличает керамики, полученные методом VSN, от ранее полученных образцов, для которых из-за большого числа дефектов затухание в керамиках было заметно быстрее, чем в монокристаллах [16].

Заключение

Исследование люминесцентных характеристик прозрачных керамик YAG:Yb, полученных методом VSN из слабоагломерированного порошка YAG, показало их высокое качество. Кроме наличия ТСЛ было обнаружено, что образцы имеют более высокий световыход при возбуждении в полосу с переносом заряда и почти идентичную кинетику люминесценции по сравнению с монокристаллом.

Автор выражает благодарность профессору Георгу Циммереру за помощь в работе и обсуждении результатов, а также доктору Хидеки Яги за предоставление высококачественных образцов керамик YAG.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракт 02.740.11.0546) и Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (436RUS113/437).

Список литературы

1. Lupei V. // *Optical Materials*. 2009. **31**. P. 701.
2. Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K. et al. // *IOP Conf. Series: Materials science and engineering*. 2009. **1**. P. 012031.
3. Zych E., Bercher C., Wojtowicz A.J., Lingertat H. // *J. Luminesc.* 1997. **75**. P. 193.
4. Kamenskikh I., Chugunova M., Fredrich-Thornton S.T. et al. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2009. **57**, Issue 3, Part 2. P. 1211.
5. Xiaoming He, Guangjun Zhao, Xiaodong Xu et al. // *Chinese Opt. Letters*. 2007. **5**, Issue 5. P. 295.
6. Guerassimova N., Dujardin C. et al. // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. A*. 2002. **486**. P. 278.
7. Чугунова М.М., Каменских И.А., Михайлин В.В., Усенко С.А. // *Оптика и спектроскопия*. 2010. **109**. № 6. С. 1132.
8. Yanagitani T., Yagi H. Japanese patent 10-101 411. 1998.
9. Yanagitani T., Yagi H., Ichikawa M. Japanese patent 10-101 333. 1998.
10. Zimmerer G. // *Radiation Measurements*. 2007. **42**. P. 859.
11. Nikl M., Yoshikawa A., Fukuda T. // *Optical materials* 2004. **26**. P. 545.
12. Cherepy N.J. et al. // *Proc. SPIE*. **7079**. 70790X-1.
13. Akchurin M.Sh. et al. // *J. Experim. and Theor. Phys.* 2009. **108**. N 1. P. 83.
14. Akchurin M.Sh. et al // *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2008. **2**, N 5. P. 716.
15. Герасимова Н. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2002.
16. Nikl M. et al. // *J. Luminesc.* 2007. **126**. P. 77.

Charge transfer luminescence kinetics in monocrystal and ceramics YAG:Yb

M. M. Chugunova^a, I. A. Kamenskikh, V. V. Mikhailin^b, S. A. Usenko

Department of Optics and Spectroscopy, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^ammchu@mail.ru, ^bvvm@srd.sinp.msu.ru.

The results of charge transfer luminescence (CTL) observations in monocrystal and transparent ceramics YAG:Yb produced by VSN method are given. CTL decay kinetics at temperatures 8, 100 and 300 K and various excitations are received. The results of measurements from the point of view in comparison of monocrystal and ceramics' features are analyzed and a high quality of the last one is shown.

Keywords: YAG, transparent ceramic, charge transfer luminescence, kinetics.

PACS: 78.55.Hx.

Received 18 January 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2011).

Сведения об авторах

1. Чугунова Марина Михайловна — аспирант; e-mail: mmchu@mail.ru.
2. Каменских Ирина Александровна — канд. физ.-мат. наук, доцент, ст. науч. сотр.; тел. (495) 939-31-60, e-mail: ikamenskikh@bk.ru.
3. Михайлин Виталий Васильевич — докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел. (495) 939-31-60, e-mail: vvm@srd.sinp.msu.ru.
4. Усенко Сергей Алексеевич — студент; тел. (495) 939-31-60, e-mail: goodsp1t@yandex.ru.