

На правах рукописи

Чугунова Марина Михайловна

**Люминесценция керамик и монокристаллов $Y_3Al_5O_{12}$,
активированных Yb^{3+} , при возбуждении ВУФ синхротронным
излучением**

Специальность 01.04.05 - оптика

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Москва, 2011 г.

Работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор,
Михайлин Виталий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор,
Салецкий Александр Михайлович
(физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова,
г. Москва)

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Шмурак Семён Залманович
(Институт физики твёрдого тела РАН,
г. Черноголовка)

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Физический институт имени П.Н. Лебедева

Защита состоится «22» июня 2011 г. в 15.00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.501.001.45 при Московском Государственном Университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 5 (19-й корпус НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова) в аудитории 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан « 16 » _____ мая _____ 2011 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.501.001.45.

кандидат физико-математических наук

Вохник О. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

В поисках новых эффективных и экономичных оптических материалов внимание ученых привлекли новые материалы – прозрачные керамики (искусственно созданные поликристаллические образцы с высокой плотностью упаковки кристаллитов). Интерес к ним вызван следующими основными преимуществами керамик перед монокристаллами: более высокая однородность распределения активатора, быстрота и сравнительная простота изготовления образцов любой необходимой формы и размера, а также повышенная прочность и термоустойчивость керамик по сравнению с монокристаллами. Существует множество методов получения керамик, и даже при одинаковом химическом составе свойства керамических материалов могут сильно различаться в зависимости от исходных материалов, методов и параметров технологии, структуры и фазового состава спечённых материалов, промежуточных методов обработки и качества поверхности.

Ранние работы, посвященные изучению прозрачных керамик, относятся ещё к концу прошлого века, однако в последнее время интерес к ним возродился в связи с разработкой новых методов получения высококачественных керамик. Данная диссертация является частью экспериментальных исследований, направленных на изучение прозрачных керамик нового поколения, и основана на исследовании люминесцентных свойств прозрачных керамик $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), активированных Yb^{3+} , изготовленных японской компанией Konoshima Chemical Co., Ltd методом вакуумного спекания и нанокристаллической технологии (VSN методом).

Прозрачные керамики в настоящее время широко используются в качестве лазерных материалов. Излучение в YAG:Yb лазерах генерируется в инфракрасном диапазоне при переходе между f-f уровнями Yb. Люминесценция в видимой области для таких керамик ранее не исследовалась. При этом известно, что в активированных Yb^{3+} монокристаллах YAG при соответствующих условиях наблюдается интенсивная люминесценция с переносом заряда (ЛПЗ), обусловленная разрешёнными переходами из состояния с переносом заряда на основные уровни активатора. ЛПЗ является наименее изученным типом люминесценции, и даже для монокристаллов до настоящего момента нет окончательного понимания её механизма. Исследование этого вида люминесценции в прозрачных керамиках и сравнение результатов с характеристиками монокристаллов аналогичного состава, которым посвящена данная

диссертационная работа, позволит более подробно изучить процесс ЛПЗ и даст дополнительную информацию о внутренней структуре исследуемых керамик нового поколения.

Цели и задачи исследования.

Целью данной работы явилось исследование оптических и люминесцентных свойств чистых и активированных Yb^{3+} прозрачных керамик иттрий-алюминиевого граната (YAG и YAG:Yb) нового поколения и сравнение их характеристик с соответствующими характеристиками монокристаллов аналогичного состава. Среди основных задач необходимо выделить следующие:

- Получение экспериментальных данных по люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ), а также инфракрасной (ИК) люминесценции прозрачных керамик YAG:Yb в широком диапазоне энергий возбуждения и широком диапазоне температур.
- Сравнение полученных данных со спектрами монокристаллов аналогичного состава.
- Получение экспериментальных данных по собственной люминесценции керамик YAG и анализ её возможного влияния на ЛПЗ исследуемых образцов.
- Выявление механизмов создания и релаксации электронных возбуждений в сложных системах YAG:Yb как с монокристаллической, так и с поликристаллической структурой.

Основные результаты работы

В работе впервые были проведены исследования оптических и люминесцентных свойств высококачественных прозрачных керамик YAG и YAG:Yb при возбуждении синхротронным излучением в ультрафиолетовой, вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) и мягкой рентгеновской областях спектра, которые показали следующее.

1. Эффективность люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ) исследованных керамик YAG:Yb при концентрации Yb 12% и выше при температуре порядка 8 К и возбуждении в области полосы с переносом заряда превышает эффективность ЛПЗ соответствующих монокристаллов более, чем в 1.5 раза, а при комнатной температуре ЛПЗ керамики и кристаллов имеют сравнимые интенсивности. Кинетики ЛПЗ монокристаллов и керамик имеют практически идентичный профиль. Эффективность инфракрасной (ИК) люминесценции керамик превышает интенсивность монокристаллов как при низкой, так и при комнатной температуре (в 1.4 и более раз).

2. В спектрах возбуждения ЛПЗ керамик YAG:Yb, также как и в спектрах

возбуждения ЛПЗ монокристаллов, обнаружены выраженный максимум на 6.1 эВ, связанный с поглощением с переносом заряда, и (для образцов с концентрацией Yb более 1%) второй локальный максимум на 7 эВ, соответствующий возбуждению более медленной компоненты люминесценции при передаче энергии от автолокализованных экситонов в матрице YAG к центрам ЛПЗ.

3. В собственной люминесценции прозрачных керамик YAG не обнаружено специфических спектральных особенностей, соответствующих дефектам, не наблюдаемым в монокристаллах, что свидетельствует о высоком качестве исследованных керамических образцов.

4. Показано, что изменение соотношения интенсивностей высокоэнергетической и низкоэнергетической полос ЛПЗ с концентрацией иттербия обусловлено вкладом излучения F^+ центров в матрице YAG.

5. Форма кривых температурных зависимостей ЛПЗ, построенных для керамики YAG:Yb-12%, аналогична форме соответствующих кривых, построенных для монокристалла YAG:Yb-13%. При возбуждении в полосу с переносом заряда ход температурной зависимости ЛПЗ керамики и монокристалла характерен для температурного тушения. При возбуждении в области фундаментального поглощения температурные зависимости имеют выраженные максимумы, поскольку имеет место не только температурное тушение, но и захват разделённых носителей заряда на ловушках. Для керамики YAG:Yb-12% получен спектр термостимулированной люминесценции, что также свидетельствует о высоком качестве исследованных образцов, поскольку ранее ТСЛ в керамиках YAG не наблюдалась из-за большого количества дефектных состояний на границах кристаллитов.

6. Проанализирован вклад рассеяния в формирование спектров люминесценции и возбуждения и показано, что при выбранных параметрах измерений рассеяние в керамиках не вносит заметного вклада.

На основе полученных результатов сделан вывод, что прозрачные керамики YAG и YAG:Yb, изготовленные японской компанией Konoshima Chemical Co., Ltd VSN методом, с точки зрения люминесцентных свойств не только не уступают монокристаллам аналогичного состава, но и демонстрируют большую эффективность люминесценции.

Личный вклад автора.

Автором диссертации, либо при его непосредственном участии были получены и обработаны все экспериментальные данные по люминесценции с переносом заряда,

собственной и ИК люминесценции монокристаллов и керамик YAG. На основе полученных результатов автором проведен анализ люминесцентных свойств керамик YAG с точки зрения выявления их особенностей по сравнению с монокристаллами и перспективности использования в качестве сцинтилляторов. Кроме того, автором выявлены не известные ранее механизмы передачи энергии в системах YAG:Yb.

Научная новизна исследования.

- Впервые проведено экспериментальное исследование спектров возбуждения и излучения, кинетики затухания и температурных зависимостей люминесценции с переносом заряда керамик YAG, активированных Yb³⁺, а также собственной люминесценции чистых керамик YAG в широком диапазоне энергий возбуждения и широком диапазоне температур.

- Впервые получены спектры излучения и возбуждения ЛПЗ монокристаллов и керамик YAG:Yb при 100 К, т.е. в максимуме температурной зависимости.

Достоверность результатов.

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается использованием высококачественного оборудования, применением отработанной методики проведения измерений и обработки результатов, а также наличием серий взаимно-дополняющих экспериментов.

Апробация результатов работы

По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ, из них 2 – статьи в реферируемых журналах. Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях.

Структура работы.

Объем работы составляет 113 страниц текста, включающих 70 рисунков, 3 таблицы и 89 ссылок на литературу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы её цели и задачи, приведено краткое содержание работы по главам.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, охватывающий вопросы необходимости поиска быстрых сцинтилляторов, сведения о переходах с переносом заряда в различных соединениях и существующих на настоящий момент представлениях о структуре СПЗ Yb, обзор работ по люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ) Yb, данные о кристаллической, электронной структуре и люминесцентных свойствах чистых и активированных Yb иттрий-алюминиевых гранатов (YAG), а также сведения об особенностях спектров керамик и методах их получения.

Из представленного литературного обзора следует, что

- Несмотря на большое количество оптических материалов в настоящее время всё ещё актуальна проблема поиска быстрых и эффективных сцинтилляторов для научных, медицинских и других применений.
- В качестве излучательного механизма для таких сцинтилляторов может быть выбрана люминесценция с переносом заряда (ЛПЗ) [1-3].
- Одним из кристаллов, в которых хорошо наблюдается ЛПЗ, является кристалл YAG: возбуждение такой матрицы эффективно передается к центрам свечения Yb. Кроме того, свойства монокристаллических образцов YAG, активированных Yb, подробно исследованы, имеются сведения о собственной люминесценции YAG, а также о его атомной и энергетической структуре [4-10].
- Существуют также сведения о люминесцентных свойствах керамических YAG (в частности YAG, активированного Ce [11-14]), которые по сравнению с монокристаллическими аналогами обладают специфическими особенностями. Информация о люминесцентных свойствах керамиках YAG:Yb в видимом диапазоне отсутствует.

- Керамиками могут быть получены различными методами, при этом даже при одинаковом химическом составе свойства керамических материалов могут сильно различаться в зависимости от исходных материалов, методов и параметров технологии, структуры и фазового состава спечённых материалов, промежуточных методов обработки и качества поверхности. На фоне остальных выгодно выделяются керамики, изготовленные в компании Konoshima Chemical Co., Ltd методом вакуумного спекания и нанокристаллической технологии (VSN методом) [15-18].

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Во второй главе приведены сведения об экспериментальных образцах и описаны используемые методы экспериментального исследования (установка для спектроскопии твердого тела на основе источника синхротронного излучения) и методика обработки измерений, применяемые в данной работе.

В работе исследованы керамики YAG, активированные ионами Yb^{3+} в различных концентрациях: 0.3, 1, 2, 9.8, 12, 15 и 20%, а также неактивированный образец. Все керамики были изготовлены в компании Konoshima Chemical Co., Ltd методом вакуумного спекания и нанокристаллической технологии (также известным как VSN (Vacuum Sintering and Nanocrystalline technology) метод). Для сравнения были также измерены спектры монокристаллов YAG. Кристаллы YAG с концентрацией иттербия 0.4, 15 и 20% были выращены методом Чохральского в Институте лазерной физики Гамбургского университета, а с 13% Yb – в институте FEE, Idar-Oberstein.

Все измерения спектрально-временных характеристик люминесценции исследуемых керамик и монокристаллов были проведены на установке SUPERLUMI [19-20], расположенной на канале синхротронного излучения (СИ) накопителя позитронов DORIS III в центре DESY (Гамбург, Германия).

В ходе исследования измерены спектры отражения, поглощения, люминесценции и её возбуждения, температурные зависимости люминесценции и кинетики затухания. При измерениях и обработке полученных спектров производился учёт вклада фонового излучения, корректировка спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции на аппаратные функции приборов, для кинетик люминесценции при анализе соотношения скоростей затухания учитывалось влияние медленной компоненты.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК YAG

В третьей главе приведены результаты и анализ экспериментальных данных по люминесценции чистых и активированных Yb^{3+} керамик и монокристаллов YAG в видимой и ИК области при возбуждении в УФ и ВУФ излучением, их сравнение и выявление особенностей, присущих поликристаллическим образцам, а также анализ полученных спектров и сопоставление их с теоретическими представлениями.

3.1 Люминесценция с переносом заряда

3.1.1 Общие характеристики при низкой температуре

В видимой части спектров люминесценции исследуемых кристаллов и керамик YAG, активированных Yb^{3+} , были обнаружены две широкие полосы с максимумами на 340 нм и 490 нм, обусловленные излучательными переходами из состояния с переносом заряда на уровни $^2\text{F}_{7/2}$ и $^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb соответственно. В инфракрасной области спектров излучения в области 950-1100 нм наблюдается традиционно используемая в лазерах интенсивная f-f люминесценция Yb^{3+} , обусловленная внутриконтинуальными переходами между указанными выше уровнями $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow$

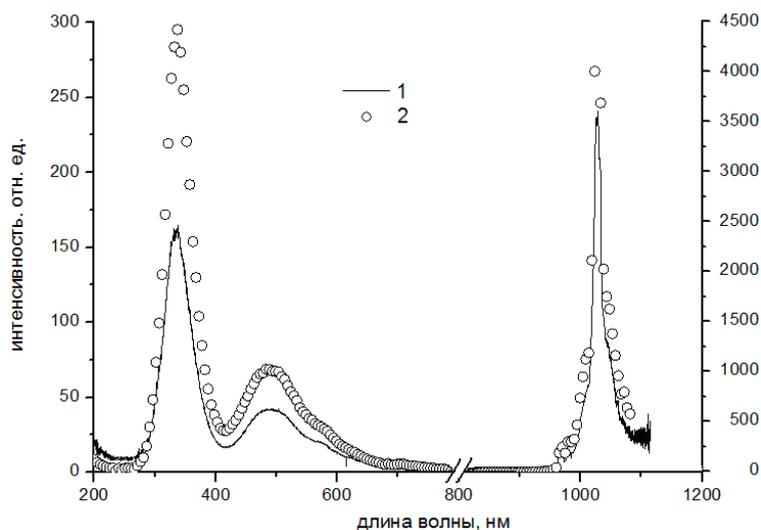


Рис.1. Спектры люминесценции монокристалла YAG:Yb-13% (1) и керамики YAG:Yb-12% (2) при возбуждении фотонами с энергией 7 эВ и температуре 8 К.

$^2\text{F}_{7/2}$ в ионе Yb^{3+} и при достаточном разрешении представляющая собой узкие линии.

В области полосы поглощения с переносом заряда (при энергии возбуждения 7 эВ) световыход люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ) керамики, полученной методом VSN, заметно превышает выход

монокристалла с соответствующей концентрацией Yb. Такую разницу в интенсивности можно объяснить тем фактом, что в керамиках активатор распределен более

равномерно, что значительно снижает влияние локального концентрационного тушения [21], и, следовательно, увеличивает световыход.

Отношение выходов керамики и монокристалла зависит от множества факторов, включая концентрацию и энергию возбуждения. Отношение интенсивностей люминесценции 12% керамики и 13% монокристалла в максимуме на 340 нм при возбуждении 7 эВ составляет 1.8, а в максимуме на 490 нм – чуть меньше – 1.6 (см. рис.1). Для 20% образцов при возбуждении 6.2 эВ в максимуме на 340 нм интенсивность керамики больше интенсивности монокристалла в 2 раза, в максимуме на 490 нм – всего в 1.5. Однако, в любом случае, столь значительное увеличение эффективности ЛПЗ за счет изменения морфологии образца может иметь широкое практическое применение.

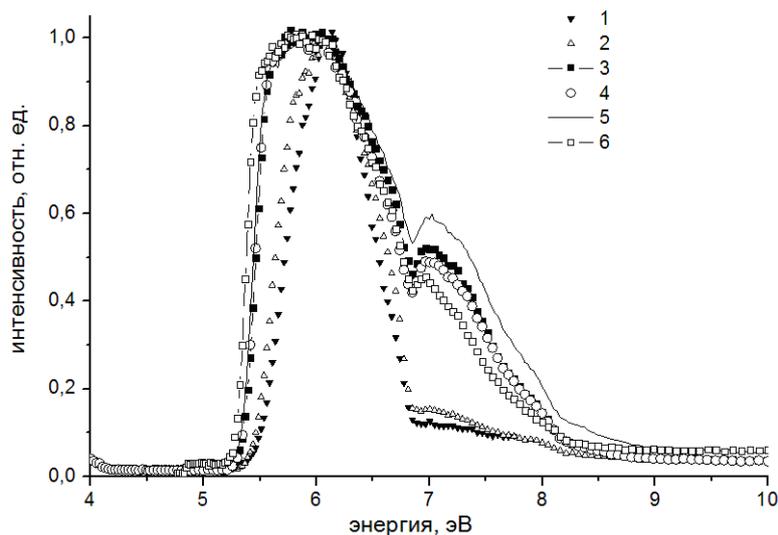


Рис.2. Нормированные спектры возбуждения полосы люминесценции на 340 нм активированных керамик YAG с концентрацией Yb 0.3 (1), 1 (2), 9.8 (3), 12 (4) и 15% (6), а также монокристалла YAG с концентрацией Yb 13% (5) при температуре 8 К.

Спектры возбуждения полосы ЛПЗ на 340 нм для монокристалла и керамик с различной концентрацией Yb представлены на рис.2. Спектры возбуждения образцов с малой концентрацией Yb (0.3 и 1%) имеют выраженный максимум на 6.1 эВ, связанный с поглощением с

переносом заряда, вслед за которым следует провал на 6.8 эВ, ранее объяснявшийся приповерхностными потерями в области пика экситонного поглощения. Для остальных образцов, в которых концентрация Yb выше, помимо указанных особенностей на 7 эВ наблюдается второй локальный максимум. Представленные на рис.3.1.7 спектры также нормированы на интенсивность пика на 6.1 эВ. При этом можно заметить, что высота пика на 7 эВ для керамик падает с ростом концентрации Yb (от 9.8 к 15%), но наибольшая интенсивность относительно основного максимума в области 7 эВ наблюдалась для монокристалла с 13% концентрацией Yb.

Наличие характерного плато в области максимума в спектрах возбуждения образцов с высокой концентрации Yb (9.8-15%) вероятно связано с эффектом

насыщения. Поскольку интенсивность люминесценции I_{lum} зависит от интенсивности падающего на образец возбуждающего излучения I_{ex} как

$$I_{lum} \sim (1 - e^{-\alpha d}) \eta I_{ex},$$

где α – коэффициент поглощения, d – толщина образца, а η – квантовый выход люминесценции [22], то когда разность в скобках стремиться к 1, I_{lum} определяется только квантовым выходом η , что и проявляется в спектре возбуждения в виде плато. Таким образом, толщины образца (~100 мкм) оказывается достаточно, чтобы поглотить все возбуждающее излучение с энергией 5.7-6.2 эВ в полосе с переносом заряда.

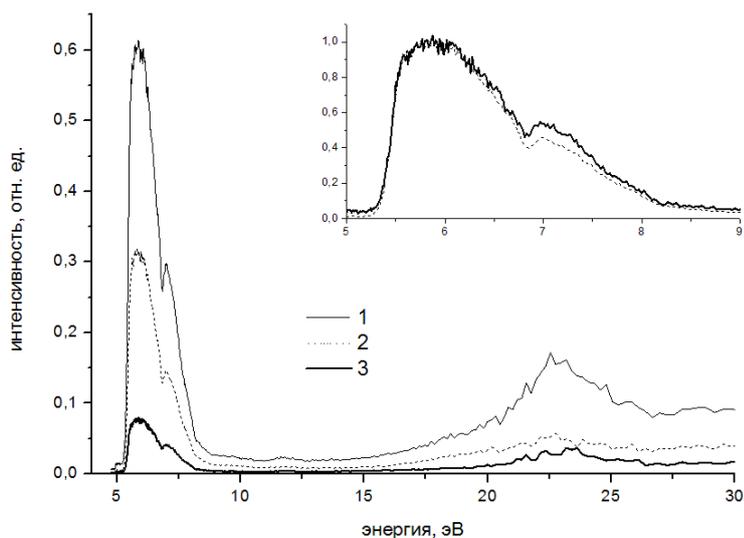


Рис.3. Спектры возбуждения полосы ЛПЗ на 340 (интегральная интенсивность (1), быстрая (2) и медленная (3) компоненты) для керамики YAG:Yb-12% при температуре 8 К. На вставке: нормированные быстрая и медленная компоненты.

импульса, а в качестве медленной – в промежутке 100-160 нс. Таким образом, люминесценция, соответствующая пику на 7 эВ затухает немного медленнее, чем люминесценция, возбуждаемая фотонами с энергией 6.1 эВ.

Были измерены соответствующие кривые затухания ЛПЗ. Ни одну из полученных кривых, построенных в полулогарифмических 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 ложиться на прямую (т.е. экспоненциально). Ускоренный участок свидетельствует о переносе возбуждения от центров свечения и его последующей безызлучательной гибели. Кинетики полос 340 и 500 нм для монокристаллов и керамик в целом почти идентичны, что разительно отличает керамики, полученные методом VSN от ранее полученных

Исследование спектров возбуждения с временным разрешением показало, что пик возбуждения на 7 эВ более выражен в медленной компоненте (см. рис.3.). Для представленных спектров временные ворота были установлены таким образом, что в качестве быстрой компоненты было измерено излучение в промежутке 2-60 нс после возбуждающего

образцов, для которых из-за большого числа дефектов затухание в керамиках было заметно быстрее, чем в монокристаллах.

3.1.2 Изменения спектров при повышении температуры до 100 К и более

Спектры люминесценции с переносом заряда были измерены при различной температуре от 8 К до комнатной. С ростом температуры при возбуждении с энергией 5.6 эВ интенсивность обеих полос постепенно падает, что обусловлено температурным тушением. Время затухания уменьшается в полтора раза от 37 до 25 нс при увеличении температуры от 8 до 100 К.

С повышением температуры от 8 к 100 К в спектре возбуждения растет относительная интенсивность пика на 7 эВ и более высокоэнергетическая часть, соответствующая созданию электрон-дырочных пар, то есть растет вероятность передачи энергии от электрон-дырочных пар к центрам свечения. Спектры возбуждения и люминесценции YAG:Yb при 100 К (в области максимума температурной зависимости) были исследованы впервые. Эффективность переноса энергии от разделенных электронов и дырок к центру ЛПЗ при этой температуре становится существенно выше. Профиль спектра возбуждения становится типичным для рекомбинационной люминесценции, характеризующейся высоким выходом при высокоэнергетическом возбуждении по сравнению с системами с экситонным переносом энергии.

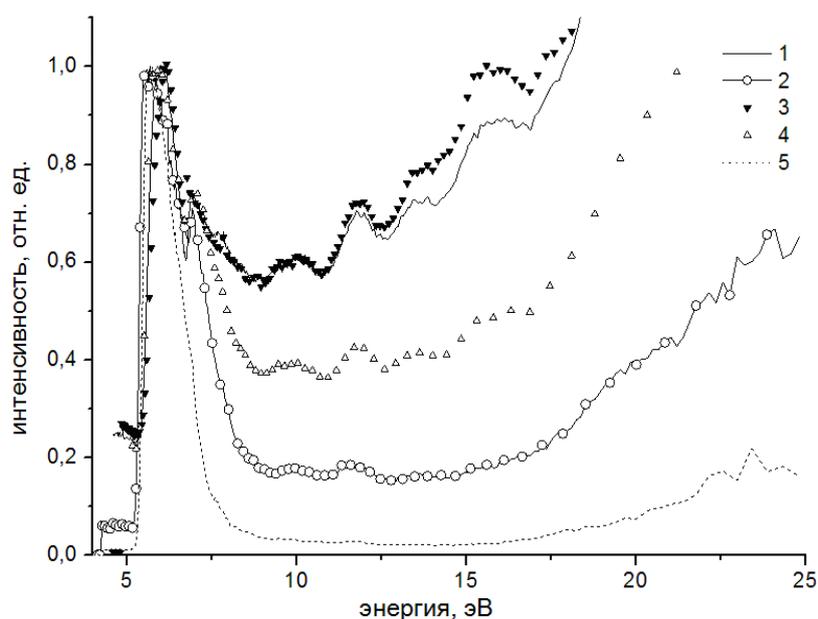


Рис.4. Нормированные спектры возбуждения полосы люминесценции на 340 нм активированных керамик YAG с концентрацией Yb 1 (1) и 15% (2), а также монокристаллов YAG с концентрацией Yb 0.4 (3), 2 (4) и 15 (5) при температуре 100 К.

Профиль спектров возбуждения при температуре 100 К изменяется в зависимости от концентрации. Если нормировать все спектры на максимум при 6.1 эВ, то относительная эффективность возбуждения ЛПЗ в области

фундаментального поглощения падает с ростом концентрации Yb (см. рис.4).

При комнатной температуре из-за тушения сигнал ЛПЗ довольно слабый, однако регистрируемый. Любопытно, что при комнатной температуре полосы излучения обоих образцов практически сливаются, хотя при низкой температуре их интенсивности значительно отличались.

Спектры возбуждения полосы 340 нм керамики и монокристалла при комнатной температуре демонстрируют сходные особенности: полоса в районе 6 эВ и затем спад с локальными максимумами (рис.4'). Однако, в области полосы поглощения с переносом заряда интенсивность излучения керамического образца больше, а в области фундаментального поглощения матрицы YAG – наоборот, меньше. Таким образом, в керамиках ЛПЗ возбуждается эффективнее, чем в монокристаллах, и при этом в керамических структурах менее эффективно происходит процесс переноса энергии от матрицы, так как из-за наличия границ между зернами (областей с повышенной

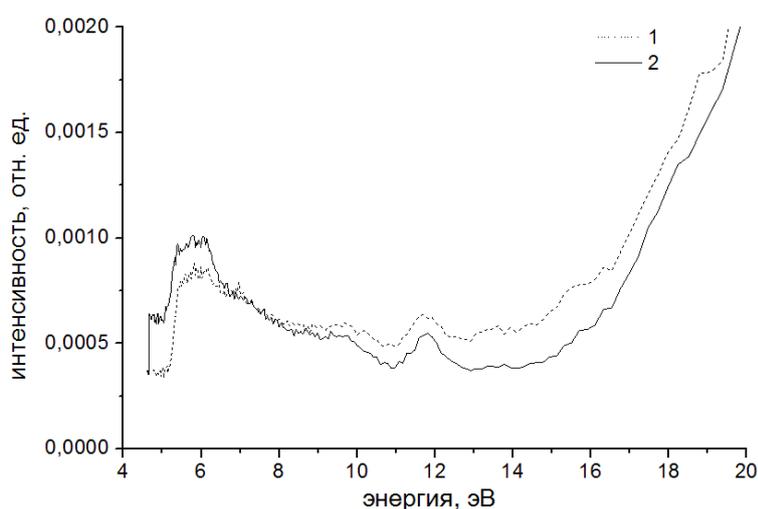


Рис.4'. Спектры возбуждения полосы ЛПЗ на 340 нм при комнатной температуре для монокристалла YAG:Yb-13% (1) и керамики YAG:Yb-15% (2).

процессов генерации и релаксации электронных возбуждений в керамиках и монокристаллах YAG:Yb.

концентрацией дефектов) в области фундаментального поглощения разделенные носители заряда с меньшей вероятностью доходят до центров свечения.

В целом можно заключить, что, не смотря на некоторые различия, полученные спектры указывают на сходство

3.1.3 Температурные зависимости и кривые ТСЛ

Для ЛПЗ характерно, что при низкой температуре (8 К) интенсивность при возбуждении фотонами с энергией 7.1 эВ меньше, чем при возбуждении фотонами с энергией 6.2 эВ, а при температуре 100 К – наоборот. Это связано с тем, что при 7.1 эВ возбуждении с ростом температуры высвобождаются захваченные на ловушках носители. Температурная зависимость интенсивности полос ЛПЗ для монокристалла и керамики на 340 нм, представлена на рис.5.

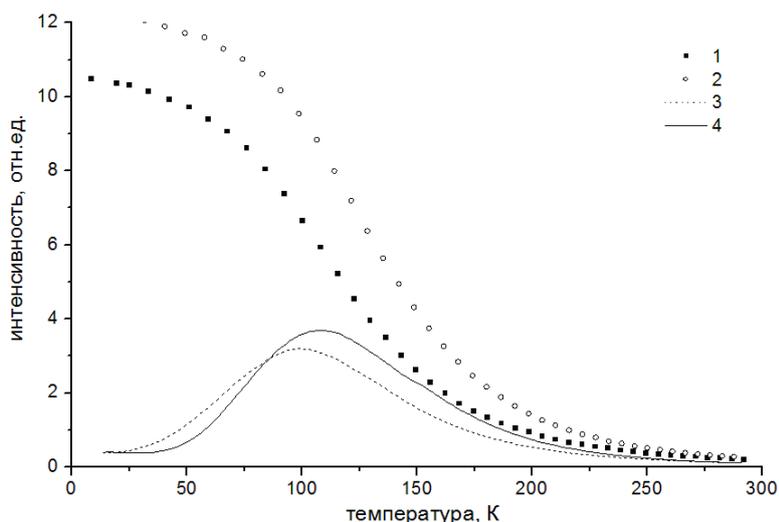


Рис.5. Нормированные кривые температурных зависимостей полосы ЛПЗ на 340 нм при возбуждении 5.6 эВ для монокристалла YAG:Yb-13% (1) и керамики YAG:Yb-12% (2), а также этой полосы ЛПЗ при возбуждении 10.9 эВ для тех же монокристалла (3) и керамики (4).

в кристалле и при 130 К в керамике). Оба образца имели одинаковую толщину (139 мкм), однако следует учесть, что такое различие в температурных кривых может быть связано с различной динамикой их нагрева, обусловленной неодинаковой теплопроводностью керамики и кристалла.

При возбуждении указанной коротковолновой полосы ЛПЗ фотонами с энергией 10.9 эВ температурные зависимости для кристалла и керамики имеют выраженные максимумы. Причем положение этих максимумов по температурной шкале не одинаково: вновь характерная температура для кристалла (100 К) меньше, чем для керамики (110 К). Таким образом, при высоких энергиях имеет место не только температурное тушение, но и падение интенсивности люминесценции при низких температурах.

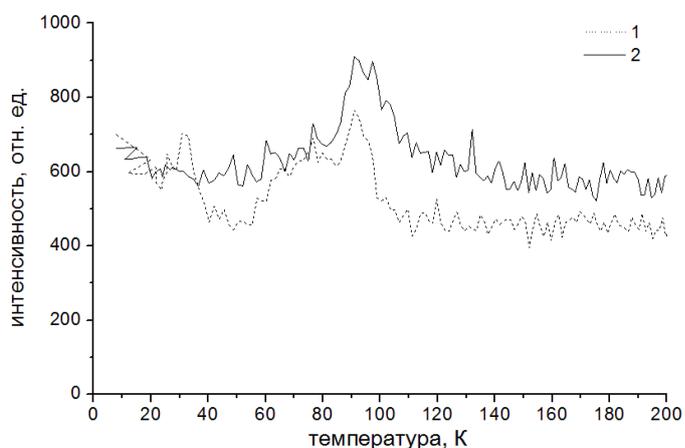


Рис.6. Кривые термостимулированной люминесценции керамики YAG:Yb-12% (1) и монокристалла YAG:Yb-16.5% (2).

Интенсивность полосы ЛПЗ на 340 нм при возбуждении фотонами с энергией 5.6 эВ падает с ростом температуры, при этом ход температурной зависимости характерен для температурного тушения. Примечательно, что в кристалле тушение происходит при меньшей температуре, чем в керамике (интенсивность падает в два раза при температуре 113 К в кристалле и при 130 К в керамике). Оба образца имели одинаковую толщину (139 мкм), однако следует учесть, что такое различие в температурных кривых может быть связано с различной динамикой их нагрева, обусловленной неодинаковой теплопроводностью керамики и кристалла.

Последнее связано с запасанием энергии на ловушках и как для монокристалла, так и для керамики проявляется на кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в виде пика в области 80-100 К (см. рис.6). Здесь необходимо отметить, что в керамиках, полученных методом горячего прессования, ТСЛ не

наблюдалась из-за того, что в связи с большим количеством дефектов структуры велика вероятность безызлучательных релаксаций [14]. Таким образом, тот факт, что в нашем случае кривые ТСЛ керамики и кристалла имеют схожую форму, свидетельствует о хорошем качестве границ зерен в случае получения керамик по методу VSN.

3.1.4 Концентрационные зависимости

Рассмотрим поведение спектров ЛПЗ при возбуждении в полосе с переносом заряда (6.2 эВ) и низкой температуре для различной концентрации Yb.

Кинетика затухания полосы ЛПЗ на 340 нм при возбуждении в полосе с переносом заряда для концентрационной серии керамик ускоряется с ростом процентного содержания Yb, т.е. образцы демонстрируют концентрационное тушение, которое объясняется эффективным взаимодействием центров свечения и тушения. Для керамик YAG:Yb-0.3% и YAG:Yb-1% время затухания составляет примерно 60 нс, для керамик YAG:Yb-9.8% и YAG:Yb-12% – около 45 нс и для керамики YAG:Yb-15% – 38 нс.

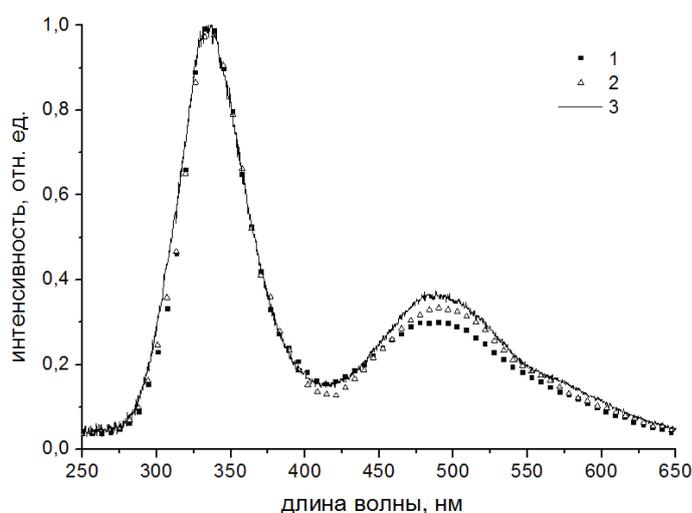


Рис.7. Нормированные спектры люминесценции активированных керамик YAG с концентрацией Yb 0.3 (1), 9.8 (2) и 15% (3) при возбуждении фотонами с энергией 6.2 эВ и температуре 8 К.

Рассмотрим соответствующие спектры излучения. Для анализа соотношения интенсивностей полос ЛПЗ целесообразно нормировать спектры различных образцов концентрационной серии на максимум коротковолновой полосы (см. рис.7). Спектры излучения всех активированных керамик имеют примерно одинаковую форму – полосы ЛПЗ с максимумами на 340 нм и 490 нм

и подобие плеча около 560 нм, скорее всего, связанного с особенностями аппаратной функции. Относительная интенсивность полос на 340 нм и на 490 нм не одинакова для различных образцов. По сравнению с интенсивностью максимума на 340 нм интенсивность 490 нм полосы растет с увеличением концентрации Yb.

Такое различие может быть объяснено наличием в области длинноволновой полосы другой люминесценции с большим временем затухания, чем у ЛПЗ, интенсивность которой растет с ростом концентрации Yb.

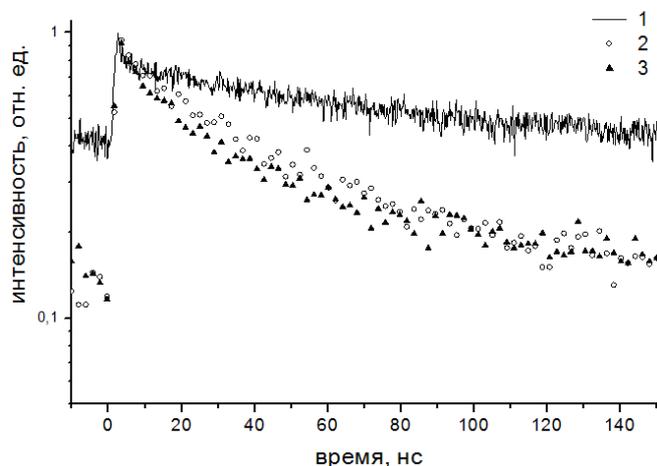


Рис.8. Кривые затухания полосы люминесценции на 340 нм при 8 К и возбуждении фотонами с энергией 10.9 эВ для керамики YAG с концентрацией Yb 0.3 (1), 9.8 (2) и 15% (3).

При возбуждении фотонами с энергией 10.8 эВ (в области поглощения матрицы) кинетики люминесценции полосы ЛПЗ на 340 нм для образцов с малой концентрацией Yb (0.3%) сильно отличаются от кинетик люминесценции для образцов с концентрацией Yb 9.8-15% (см. рис.8), что обусловлено

значительностью для них вклада иного излучения в районе коротковолновой полосы ЛПЗ, характеризующегося медленной кинетикой.

Чтобы выявить указанные побочные излучения, была исследована люминесценция неактивированного образца.

3.2 Собственная люминесценция

При низкой температуре в спектре люминесценции неактивированной керамики

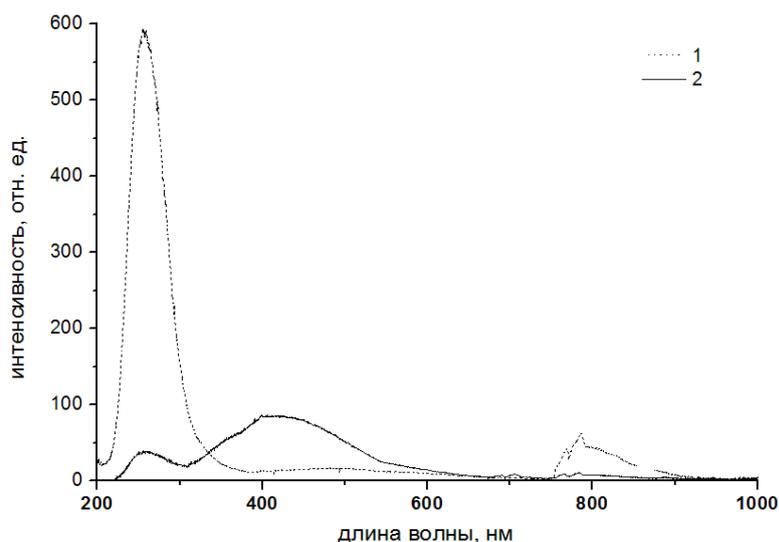


Рис.9. Спектры собственной люминесценции неактивированной керамики YAG при возбуждении фотонами с энергией 7.1 эВ (1), 6.4 эВ (2) и температуре 8 К.

(см. рис.9) при возбуждении 7.1 эВ наблюдается интенсивная полоса собственной люминесценции с максимумом на длине волны 255 нм (близкой к коротковолновой полосе ЛПЗ), аналогичная полосе в кристаллах, которую связывают с излучательной рекомбинацией автолокализованных

ЭКСИТОНОВ.

При возбуждении фотонами с энергией 6.4 эВ (т.е. в области полосы с переносом заряда для активированных образцов) в спектре излучения чистой керамики YAG присутствует широкая полоса в области 300-600 нм. Излучение в этой области уже

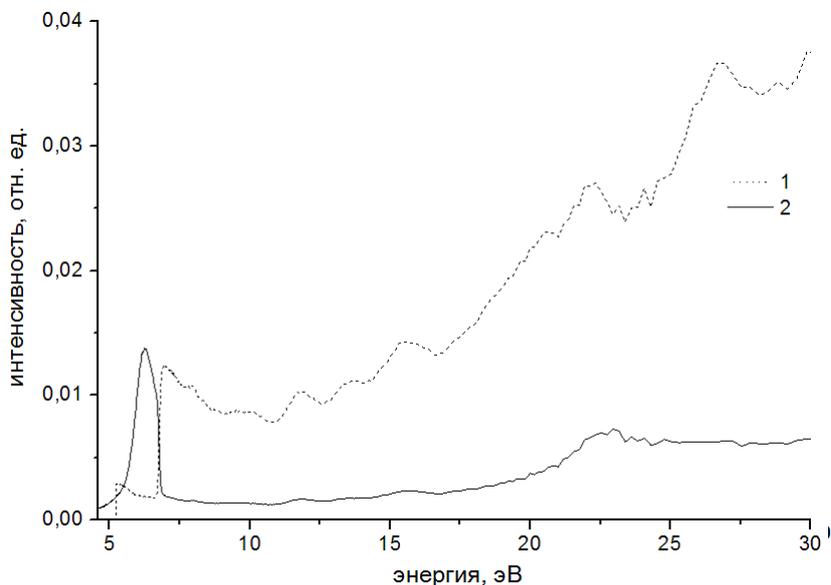


Рис.10. Спектры возбуждения полос собственной люминесценции неактивированной керамики YAG на 260 нм (1) и 500 нм (2) и при температуре 8 К.

Кроме упомянутых, в неактивированной керамике видна длинноволновая люминесценция с тонкой структурой (основные максимумы – 770 и 790 нм), эффективнее всего возбуждаемая фотонами с энергией 7.1 эВ, и связанная, скорее всего, с присутствием неконтролируемой примеси.

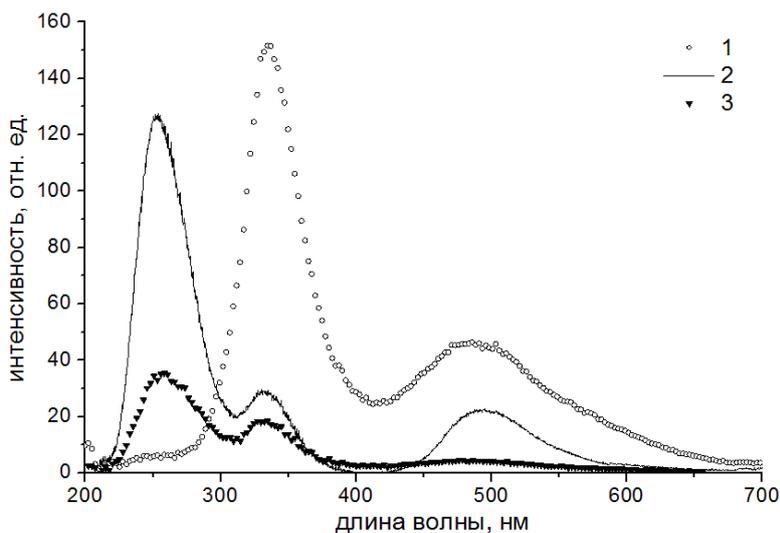


Рис.11. Спектры люминесценции керамики YAG:Yb-0.3% при температуре 8 К и возбуждении фотонами с энергией 6.2 (1), 7 (2) и 10.9 эВ (3).

наблюдалось ранее в монокристаллах и было приписано F^+ -центру (анионной вакансии с захваченным электроном). Эта люминесценция, скорее всего, и является той неизвестной компонентой, которая вызывает изменение относительных интенсивностей полос ЛПЗ (см. рис.7).

Исследование возбуждения собственной люминесценции показало, что при энергиях меньше 6.8 эВ преимущественно возбуждается полоса в районе 300-600 нм, а при энергиях больше 6.8 эВ – полоса с максимумом на 255 нм (см. рис.10). То есть, в чистых керамиках также существует особенность

спектров возбуждения при энергии 6.8 эВ, где в активированных Yb образцах наблюдался провал.

При возбуждении фотонами энергией 6.2 эВ образца с малой концентрацией Yb (0.3%) широкая длинноволновая полоса люминесценции дефектов в районе 300-600 нм не видна явно, её излучение накладывается на излучение длинноволновой полосы ЛПЗ. Полоса собственной люминесценции на 255 нм при этом практически не возбуждается (см. рис.11).

При больших энергиях возбуждающего излучения становится заметна собственная люминесценция на 255 нм, которая конкурирует с ЛПЗ (спектры излучения собственной люминесценции автолокализованных экситонов и возбуждения ЛПЗ перекрываются в области 220-235 нм). Причем излучение в районе 300-600 нм по сравнению с полосой ЛПЗ на 340 нм теряет в интенсивности не столь заметно. Скорее всего, это связано с тем, что помимо длинноволновой полосы ЛПЗ здесь излучают F^+ -центры, которые могут образовываться при распаде экситонов. Профиль кинетики для обеих полос (на 340 и 490 нм) при этом идентичен как при возбуждении 6.2 эВ, так и при возбуждении 7 эВ. При этом вклад излучения F^+ -центров, имеющего микросекундную кинетику, не будет искажать форму указанного профиля, а повлияет только на абсолютное значение интенсивности люминесценции, исчезающее при нормировке кинетик. Аналогичное поведение, но с меньшей интенсивностью собственной люминесценции на 255 нм, наблюдается в керамике YAG:Yb-1%.

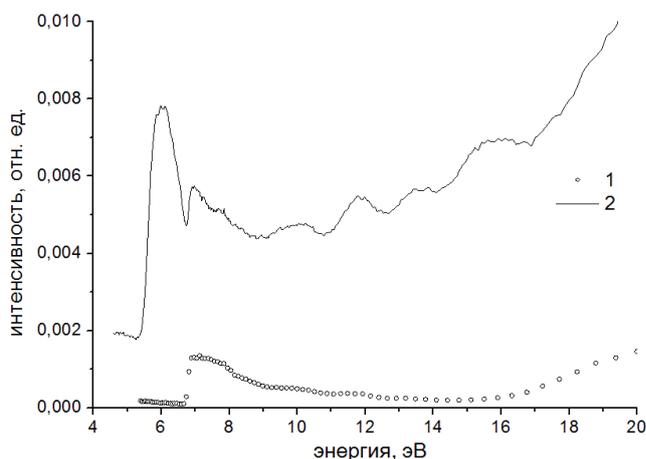


Рис.12. Спектры возбуждения люминесценции керамики YAG:Yb-1% на 260 нм (1) и 340 нм (2) и при температуре 100 К.

Спектр возбуждения керамики YAG:Yb-1% при низкой температуре (8 К) уже был представлен на рис.2 и представлял собой полосу с единственным максимумом на 6.1 эВ и подобием плеча в области 6.8-8.5 эВ. При повышении температуры до 100 К в спектре возбуждения появляется второй локальный максимум на 7 эВ (см. рис.12). Этот максимум

аналогичен второму максимуму (на тех же 7 эВ) в спектрах возбуждения керамик с большей концентрацией Yb на рис.2. Исследование спектра возбуждения полосы собственной люминесценции на 255 нм (см. рис.12) свидетельствует о том, что именно наличие этого излучения и вызывает образование дополнительного максимума на 7 эВ.

Для сравнения при температуре 100 К были изучены также спектральные характеристики образца монокристалла YAG:Yb-0.4%.

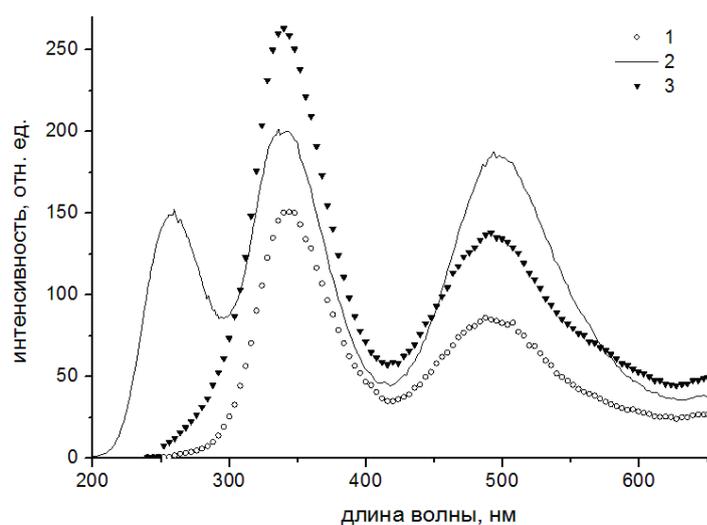


Рис.13. Спектры люминесценции монокристалла YAG:Yb-0.4% при температуре 100 К и возбуждении фотонами с энергией 6.2 (1), 7.1 (2) и 13.8 эВ (3).

ЛПЗ – они практически уравниваются, что связано как с захватом значительной части фотонов на образование автолокализованных экситонов, так и частично с наложением на длинноволновую полосу ЛПЗ люминесценции F^+ центров. При больших энергиях возбуждающего излучения (13.8 эВ) излучение вновь обнаруживается только в области 340 и 490 нм. В отличие от спектров керамики YAG:Yb-0.3%, измеренных при 8 К и представленных на рис.11, собственная люминесценция на 255 нм при таких энергиях уже не заметна, так как она подвержена температурному тушению, а ЛПЗ при 100 К и высокоэнергетическом возбуждении, наоборот, имеет максимум температурной зависимости.

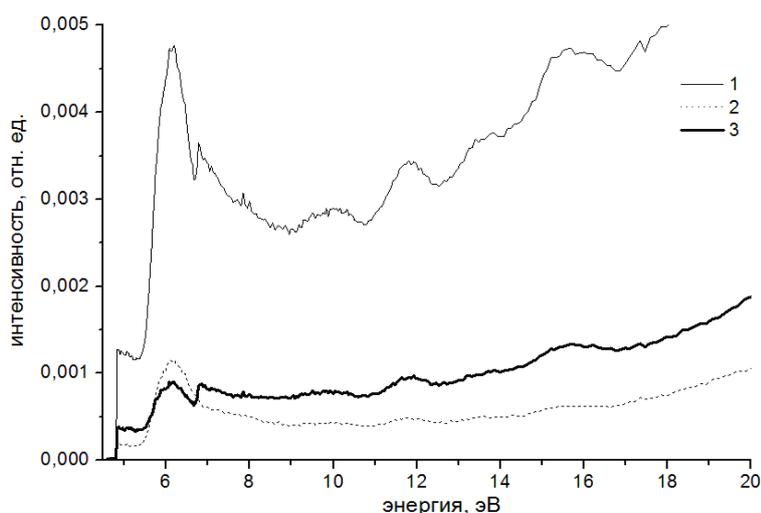


Рис.14. Спектры возбуждения полосы ЛПЗ на 340 нм для монокристалла YAG:Yb-0.4% при температуре 100 К с временным разрешением (интегральная интенсивность (1), быстрая (2) и медленная (3) компоненты).

При возбуждении фотонами энергией 6.2 эВ в спектре излучения явно видны только две полосы ЛПЗ на 340 и 490 нм (см. рис.13). При увеличении энергии возбуждения до 7.1 эВ появляется полоса собственной люминесценции на 255 нм и происходит значительное перераспределение интенсивностей между полосами

Спектры возбуждения кристалла YAG:Yb-0.4%, измеренные с временным разрешением представлены на рис.14. Интегральная интенсивность люминесценции ЛПЗ имеет основной максимум при 6.1 эВ и второй локальный максимум при 7 эВ. При этом быстрая компонента (с временем затухания 5-30 нс)

связана с поглощением непосредственно в полосу с переносом заряда и имеет единственный максимум при 6.1 эВ, а в медленной компоненте проявляется также дополнительный пик на 7 эВ.

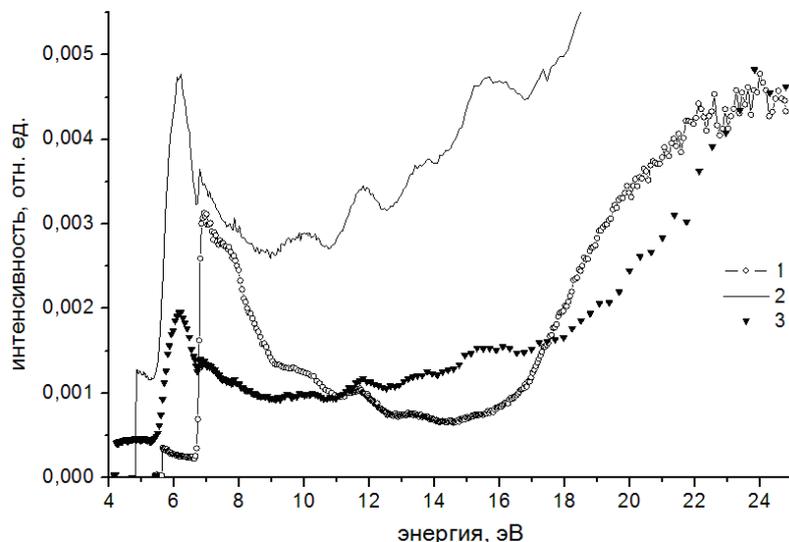


Рис.15. Спектры возбуждения полосы собственной люминесценции на 255 нм (1) и полос ЛПЗ на 340 (2) и 510 нм (3) для монокристалла YAG:Yb-0.4% при температуре 100 К.

Причину указанных выше особенностей спектров возбуждения можно выявить, рассмотрев спектры возбуждения различных полос (см. рис.15). Обе полосы ЛПЗ имеют схожий профиль, но интенсивность коротковолновой полосы заметно больше (что согласуется со спектрами

излучения). Интенсивность возбуждения полосы собственной люминесценции с максимумом на 255 нм резко возрастает практически от нуля до максимума при 6.9 эВ, а затем постепенно спадает, последующий её рост заметен лишь при энергиях возбуждения больше 15 эВ.

Суммируя вышеизложенное, можно заключить, что пик на 7 эВ в спектрах возбуждения ЛПЗ связан с переносом энергии от центров собственной люминесценции (автолокализованных экситонов). Учитывая, что спектры излучения собственной люминесценции автолокализованных экситонов и возбуждения ЛПЗ перекрываются в области 220-235 нм, можно предположить, что перенос энергии происходит посредством перепоглощения. Однако, зависимость спектров от температуры и концентрации Yb свидетельствует об ином механизме переноса энергии.

3.3 ИК люминесценция

Люминесценция образцов YAG:Yb в инфракрасном диапазоне представляет собой совокупность узких линий, наиболее интенсивные из которых имеют максимумы на 1028, 1023, 1021 и 967 нм.

Как и в случае ЛПЗ выход ИК люминесценции керамического YAG при низкой температуре больше, чем монокристаллического. При возбуждении 6.2 эВ

интенсивность ИК люминесценции керамики YAG:Yb-12% превышает интенсивность люминесценции монокристалла YAG:Yb-13% в 1.4 раза (см. рис.1), для пары керамика YAG:Yb-16% – монокристалл YAG:Yb-20% это соотношение составляет примерно в 2.7 (см. рис.16).

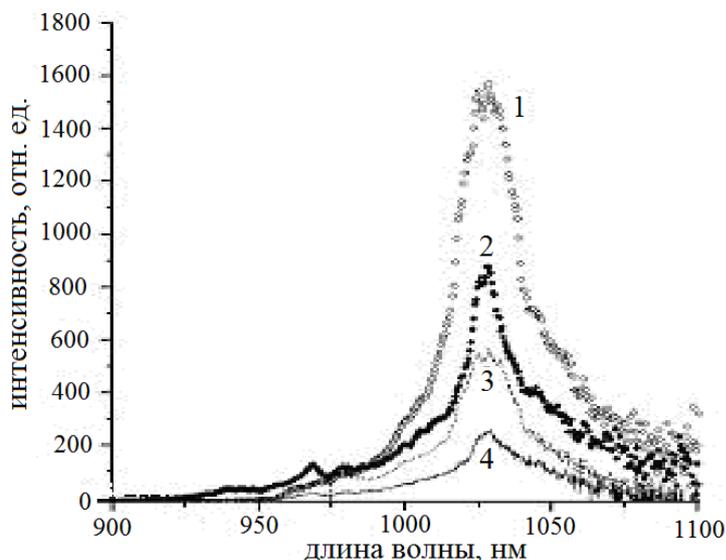


Рис.16. Спектры ИК люминесценции керамики YAG:Yb-16% при возбуждение фотонами с энергией 6.2 эВ и температуре 9 К (1), 6.9 эВ и комнатной температуре (2), а также монокристалла YAG:Yb-20% при возбуждении фотонами с энергией 6.2 эВ и температуре 10 К (3), 6.9 эВ и комнатной температуре.

ЛПЗ, релаксируют безызлучательно, то они приведут к испусканию большего количества ИК-квантов.

Однако, в отличие от видимого излучения, интенсивность ИК излучения керамики заметно больше и при комнатной температуре (см. рис.16). Это может быть связано с тем, что одним из безызлучательных каналов релаксации СПЗ является канал, создающий возбужденное $4f$ состояние Yb^{3+} , которое затем релаксирует излучательно. Таким образом, поскольку больше количество центров

3.4 Другие особенности керамик по сравнению с монокристаллами

В результате выполнения настоящей работы также были получены спектры отражения и проанализировано влияние рассеяния в керамических структурах. При расчете рассеяния было использовано трехступенчатое приближение: (i) феноменологическое приближение Кубелки-Мунка вклада пропускания по сравнению с рассеянием [23], (ii) описание рассеяния на одной поре, (iii) описание рассеяния ансамбля пор. Рассеяние для материалов с характерным размером частиц меньше 1 мкм заметно зависит от длины волны излучения, что может повлиять не только на интенсивность, но и на спектральные характеристики керамик. Приведённый анализ ожидаемых эффектов показывает, что отсутствие видимых искажений в спектрах исследованных керамик по сравнению со спектрами монокристаллами свидетельствует о малости вклада рассеяния в исследуемых образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые были проведены исследования собственной люминесценции, люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ) и инфракрасной (ИК) люминесценции чистых и активированных Yb^{3+} высококачественных прозрачных керамик YAG, изготовленных японской компанией Konoshima Chemical Co., Ltd методом вакуумного спекания и нанокристаллической технологии (VSN методом), при возбуждении вакуумном ультрафиолете (ВУФ) синхротронным излучением с энергией в области поглощения с переносом заряда и выше в широком диапазоне температур (от 7 до 300 К). На основе анализа этих данных и сравнения со спектрами соответствующих монокристаллов были сделаны следующие выводы:

1. Эффективность люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ) исследованных керамик YAG:Yb при концентрации Yb 12% и выше при температуре порядка 8 К и возбуждении в области полосы с переносом заряда превышает эффективность ЛПЗ соответствующих монокристаллов более, чем в 1.5 раза, а при комнатной температуре ЛПЗ керамики и кристаллов имеют сравнимые интенсивности. Кинетики ЛПЗ монокристаллов и керамик имеют практически идентичный профиль. Эффективность инфракрасной (ИК) люминесценции керамик превышает интенсивность монокристаллов как при низкой, так и при комнатной температуре (в 1.4 и более раз).

2. В спектрах возбуждения ЛПЗ керамик YAG:Yb, также как и в спектрах возбуждения ЛПЗ монокристаллов, обнаружены выраженный максимум на 6.1 эВ, связанный с поглощением с переносом заряда, и (для образцов с концентрацией Yb более 1%) второй локальный максимум на 7 эВ, соответствующий возбуждению более медленной компоненты люминесценции при передаче энергии от автолокализованных экситонов в матрице YAG к центрам ЛПЗ.

3. В собственной люминесценции прозрачных керамик YAG не обнаружено специфических спектральных особенностей, соответствующих дефектам, не наблюдаемым в монокристаллах, что свидетельствует о высоком качестве исследованных керамических образцов.

4. Показано, что изменение соотношения интенсивностей высокоэнергетической и низкоэнергетической полос ЛПЗ с концентрацией иттербия обусловлено вкладом излучения F^+ центров в матрице YAG.

5. Форма кривых температурных зависимостей ЛПЗ, построенных для керамики YAG:Yb-12%, аналогична форме соответствующих кривых, построенных для

монокристалла YAG:Yb-13%. При возбуждении в полосу с переносом заряда ход температурной зависимости ЛПЗ керамики и монокристалла характерен для температурного тушения. При возбуждении в области фундаментального поглощения температурные зависимости имеют выраженные максимумы, поскольку имеет место не только температурное тушение, но и захват разделённых носителей заряда на ловушках. Для керамики YAG:Yb-12% получен спектр термостимулированной люминесценции, что также свидетельствует о высоком качестве исследованных образцов, поскольку ранее ТСЛ в керамиках YAG не наблюдалась из-за большого количества дефектных состояний на границах кристаллитов.

б. Проанализирован вклад рассеяния в формирование спектров люминесценции и возбуждения и показано, что при выбранных параметрах измерений рассеяние в керамиках не вносит заметного вклада.

На основе полученных результатов сделан вывод, что прозрачные керамики YAG и YAG:Yb, изготовленные японской компанией Konoshima Chemical Co., Ltd VSN методом, с точки зрения люминесцентных свойств не только не уступают монокристаллам аналогичного состава, но и демонстрируют большую эффективность люминесценции.

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

Основные результаты работы опубликованы в следующих работах:

1. Григорьевская О.В., Иванов С.Н., Каменских И.А., Красиков Д.Н., Михайлин В.В., Чугунова М.М. *Люминесценция с переносом заряда кислородсодержащих соединений, активированных Yb³⁺* // Тезисы докладов конференции по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению, РИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия (2007).
2. Kamenskikh I., Chugunova M., Fredrich-Thornton S.T., Mikhailin V., Pedrini C., Petermann K., Petrosyan A., Vasilev A., Wolters U. *Intrinsic excitations in the performance of optical functional materials based on YAG* // Abstracts of the International Conference on Physics of Optical Materials and Devices, ICOM 2009 – Herceg Novi, Montenegro (2009).

3. Chugunova M., Kamenskikh I. *Charge transfer luminescence of YAG:Yb ceramics* // Abstracts of the International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, ICONO/LAT 2010 - Kazan, Russia (2010).
4. Kamenskikh I., Chugunova M., Fredrich-Thornton S.T., Pedrini C., Petermann K., Vasil'ev A., Wolters U., Yagi H. *Potentiality of ceramic scintillators: general considerations and YAG-Yb optical ceramics performance* // IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol.57, Issue 3, Part 2 (2009) p.1211 – 1217.
5. Чугунова М.М. , Каменских И.А., Михайлин В.В., Усенко С.А. *Люминесцентные свойства прозрачных керамик $Y_3Al_5O_{12}:Yb$* // Оптика и спектроскопия 109, №6 (2010) с.1132-1137.

Цитируемая литература.

1. Nikl M., Yoshikawa A., Fukuda T. // *Optical Materials* 26 (2004) p.545-549
2. Nakazawa E. // *Chemical Physics Letters* v.56, №1 (1978) p.161-164
3. Nakazawa E. // *Journal of Luminescence* 18/19 (1979) p.272-276
4. Герасимова Н.В., канд. дис. МГУ им. Ломоносова (2002)
5. Эмиралиев А., Кочаров А. Г., Бакрадзе Р. В., Каримов И., Ахмеджанов В. И. // *Кристаллография*, т. 21 (1976) с.211 – 213
6. Galasso F.S. *Structure and properties of inorganic solids* // Pergamon, New York (1970) p.244
7. Xu Y.-N., Ching W.Y. // *Physical Review B*, v.59, № 16 (1999) p.10530-10535
8. Korzhik M.V., Trower W.P., *Phys. Lett.* 66, 18 (1995) p.2327-2328;
9. Ching W.Y., Yong-Nian Xu, *Physical Review B*, Vol.59, №20 (1999) p.12815-12821
10. А.И. Кузнецов, В.Н. Абрамов, В.В. Мюрк, Б.Р. Намозов, *Труды Института Физики АН Эстонской ССР*, т.63 (1989) с.19-42
11. Zych E., Brecher C. // *Journal of luminescence*, 75 (1997) p.193-203
12. Zych E., Brecher C., Lingertat H.// *Journal of Luminescence*, 78 (1998) p.121-134
13. Zych E., Brecher C., Lingertat H. // *Spectrochimica Acta Part A*, 54 (1998) p.1771-1777
14. Zych E., Brecher C. // *Journal of luminescence*, 90 (2000) p.89-99
15. Yanagiya T., Yagi H., Ichikawa A. JP 10101333 A, C01F 17/00 (21.04.1998)
16. Yanagiya T., Yagi H., Yamazaki H. JP 10101411 A, C01F 17/00, (21.04.1998)
17. Akchurin M.Sh. , Gainutdinov R.V. , Kaminskii A.A. , Taranov A.V. , Khazanov E.N. // *Journal of experimental and Theoretical Physics*, Vol.108, No 1 (2009) p.83-87
18. Akchurin M.Sh. , Gainutdinov R.V. , Zakalyukin R.M. , Kaminskii A.A. // ISSN 1027-4510, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* Vol.2, No.5 (2008) p.716-721
19. Zimmerer G. // *Nuclear Instruments and Meth.* A308 (1991) p.178-186
20. Zimmerer G. // *Radiation Measurements* 42 (2007) p.859-864
21. Cherepy N.J., Kuntz J.D., Roberts J.J. et al. // *Proc. of SPIE*, Vol.7079 70790X-1
22. Васильев А.Н., Михайлин В.В. *Введение в спектроскопию твердого тела* // М.: Издательство МГУ (1987) 192 с.
23. Yang L., Kruse B. *Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application* // *J. Opt. Soc. Am. A*, v. 21 (2004) p.1933-1941.

Подписано в печать 13.05.2011
Формат 60x88 1/16. Объем 1.0 п.л.
Тираж 110 экз. Заказ №1115
Отпечатано в ООО «Соцветие красок»
119991 г. Москва, Ленинские горы, д.1
Главное здание МГУ, к. А-102