

04

Люминесценция кристаллов иттрий-алюминиевого граната с примесью ионов Eu^{2+}

© Г.Р. Асатрян¹, А.Б. Кулинкин¹, С.П. Феофилов¹, К.Л. Ованесян², А.Г. Петросян²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 августа 2016 г.)

Исследована люминесценция образцов иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu},\text{Si}$. Установлено, что люминесценция связана с ионами Eu^{2+} , но не соответствует внутрицентровым $4f^65d^1-4f^7$ -переходам. Измерения времени жизни возбужденного состояния свидетельствуют о механизме люминесценции с участием состояний с переносом заряда.

Работа поддержана (грант РФФИ № 15-52-05040 Арм_а) и Госкомитом по науке Армении (грант 15RF-003).

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44156.323

1. Введение

Люминесценция примесных ионов редкоземельных металлов в диэлектрических кристаллах, обусловленная дипольно-разрешенными $5d-4f$ -переходами, представляет большой интерес с точки зрения практических приложений. Так, иттрий-алюминиевый гранат с примесью церия $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce³⁺) — хорошо известный люминесцентный материал, обладающий широкой электрон-фононной полосой излучения, обусловленной быстрыми (65 ns) разрешенными электродипольными $4f^05d^1-4f^1$ -переходами. Исследования YAG:Ce³⁺ привлекают большое внимание, так как этот материал широко используется как сцинтиллятор и люминофор. Особенно важным является его использование в светодиодных источниках белого света для преобразования синего излучения диода в красно-зеленую спектральную область. Интерконфигурационные $5d-4f$ -переходы в ионах Eu^{2+} также приводят к эффективной люминесценции во многих кристаллах. Среди кристаллов с ионами Eu^{2+} наиболее изученным является флюорит CaF_2 , в котором наблюдается широкая полоса люминесценции в синей области. Достаточно хорошо изученным материалом является кристаллический $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$, рассматривавшийся в качестве красного люминофора [1]. Люминесценция ионов Eu^{2+} в диэлектрических матрицах представляет собой широкую электрон-фононную полосу, обусловленную быстрыми (время жизни возбужденного состояния порядка микросекунды) разрешенными электрон-дипольными излучательными переходами $4f^6[{}^7F_0]5d^1-f^7[{}^8S_{7/2}]$ [2].

Обширные спектроскопические исследования кристаллов с ионами Eu^{2+} в различных матрицах показали высокую чувствительность энергии самого нижнего возбужденного $4f^6[{}^7F_0]5d^1$ -состояния к кристаллическому окружению: электрон-фононная полоса люминесценции

может располагаться от синей до красной области спектра [2]. Исследование люминесценции ионов Eu^{2+} в новых матрицах представляет интерес с точки зрения поиска эффективных люминофоров, излучающих в разных областях видимого спектра. В [3] в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$, соактивированных ионами Si^{4+} , наблюдалось оптическое поглощение, связанное с ионами Eu^{2+} , которое было приписано $4f-5d$ -переходам. В то же время в [2] было высказано предположение, что это поглощение связано с переносом заряда с ионов Eu^{2+} на ионы Si^{4+} .

В настоящей работе приводятся результаты исследований люминесценции кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$, соактивированных ионами Si^{4+} .

2. Детали эксперимента

Кристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации в атмосфере Ar/H_2 (5–10 vol.%) с использованием высокочистых (99.99%) компонентов — оксидов — и молибденовых контейнеров [4]. В качестве соактиватора, обеспечивавшего зарядовую компенсацию ионов Eu^{2+} (неизовалентно замещающих ионы Y^{3+}), использовался Si^{4+} . Кристаллы имеют глубокий синий цвет, обусловленный исследованным в [3] оптическим поглощением. Наличие ионов европия в двухвалентном состоянии в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ подтверждено также методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Результаты подробных исследований спектров ЭПР ионов Eu^{2+} в иттрий-алюминиевом гранате опубликованы в работе [5].

Люминесценция образцов возбуждалась при помощи непрерывного полупроводникового лазера с длиной волны излучения $\lambda = 405 \text{ nm}$, твердотельных лазеров с диодной накачкой (DPSS) с $\lambda = 473$ и 532 nm и гелий-

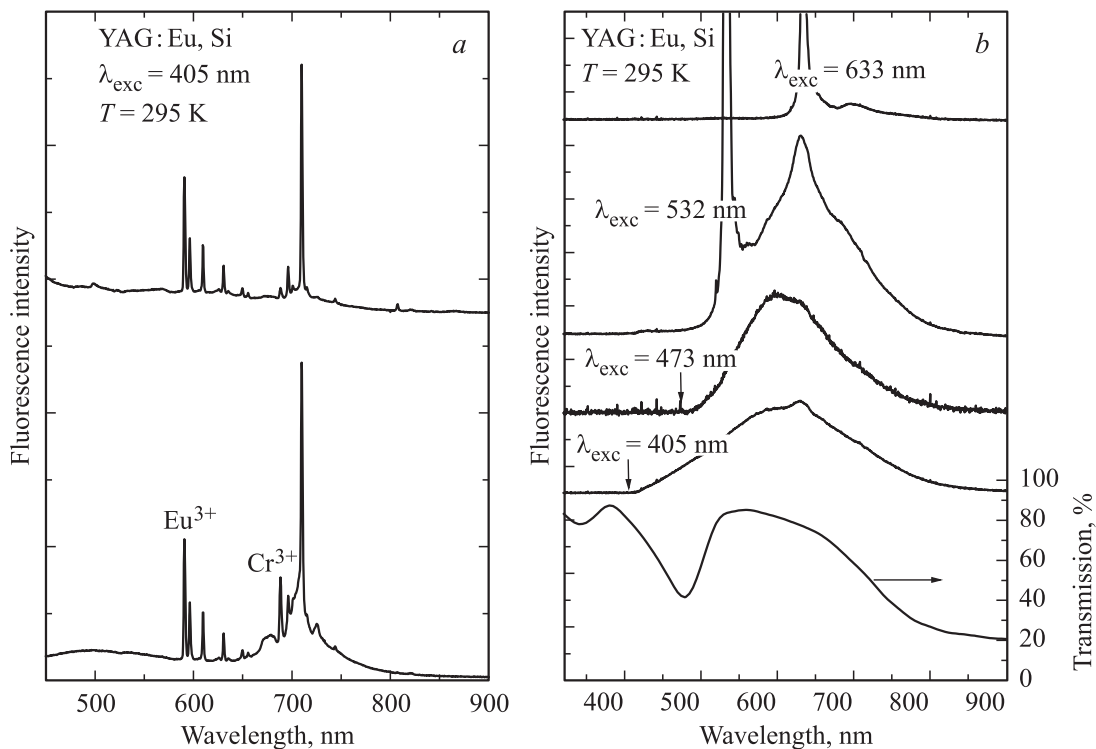


Рис. 1. Люминесценция кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu,Si}$ при различной длине волны возбуждающего света λ_{exc} и $T = 295 \text{ K}$. В различных образцах наблюдалась люминесценция: *a* — Eu^{3+} и Cr^{3+} , *b* — Eu^{2+} (показан также спектр поглощения [3]).

неонового лазера с $\lambda = 633 \text{ nm}$, типичная мощность излучения составляла 30–80 mW. Для измерения времени жизни люминесценции использовался импульсный твердотельный лазер с диодной накачкой (*Q*-switched DPSS) с длиной волны излучения 532 nm, длительностью импульса 10 ns, частотой повторения импульсов 10 kHz и средней мощностью 30 mW. Спектры люминесценции регистрировались при помощи решеточного спектрометра (разрешение 1 nm) с CCD-детектором. Для измерения времени жизни люминесценции использовался двойной решеточный монохроматор (разрешение 0.4 nm) с фотомножителем, работающим в режиме счета фотонов, и применялась старт/стопная методика регистрации фотонов. Измерения проводились при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследовалась люминесценция серии кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu,Si}$ с разными концентрациями ионов активатора и соактиватора и различающимися условиями роста. Обнаружено, что люминесценция образцов существенно различна: в значительной части образцов люминесценция отсутствовала, в части образцов наблюдалась узколинейчатая ${}^4F_n - {}^5D_m$ -люминесценция ионов Eu^{3+} [6] и Cr^{3+} [7] (неконтролируемая примесь) (рис. 1, *a*), но в некоторых образцах удалось наблюдать интенсивную

широкополосную люминесценцию (рис. 1, *b*). Для сопоставления на рис. 1, *b* показан спектр поглощения из работы в [3]. На рис. 2 представлены спектры широкополосной люминесценции, полученные при $T = 77 \text{ K}$.

Спектры люминесценции (рис. 1, *b* и 2) свидетельствуют о существовании нескольких различных люминесцирующих центров в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu,Si}$. Действительно, в спектре видны различные широкие компоненты, относительная интенсивность которых варьируется для различных длин волны возбуждения. Большая ширина полос указывает на их электрон-фононную природу, а спектральное положение позволяет предположить их связь с полосами поглощения, наблюдавшимися в [3]. Эти широкие полосы люминесценции естественно связать с ионами Eu^{2+} .

Важным вопросом является выяснение природы широких полос люминесценции (а также поглощения) кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu,Si}$. С целью получения дополнительной информации об этой люминесценции были проведены измерения времени затухания люминесценции в полосах (рис. 1, *b* и 2) при импульсном возбуждении ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, $\Delta t = 10 \text{ ns}$). Временное разрешение эксперимента позволяло зафиксировать времена затухания люминесценции с разрешением до 20 ns. Результаты эксперимента показали, что затухание люминесценции на всех длинах волн внутри полосы люминесценции происходит со временем $\tau < 20 \text{ ns}$ (изменение люминесценции во времени полностью повторяло лазерный импульс).

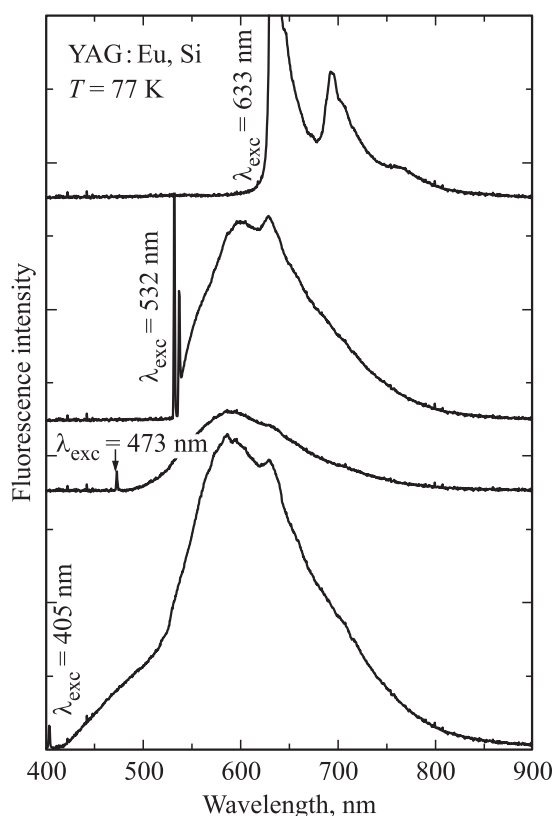


Рис. 2. Люминесценция кристалла $Y_3Al_5O_{12}:Eu,Si$ при различной длине волны возбуждающего света λ_{exc} и $T = 77$ К.

Быстрая (короче 20 ns) кинетика люминесценции не согласуется с предположением о $4f^65d^1-f^7$ -природе наблюдаемой люминесценции. Действительно, для $4f^6[{}^7F_0]5d^1-f^7[{}^8S_{7/2}]$ люминесценции ионов Eu^{2+} характерно время жизни порядка микросекунды. Таким образом, предположение [2] о переносе заряда с ионов Eu^{2+} на ионы Si^{4+} , отвечающем за электронные переходы, наблюдавшиеся в $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{2+},Si^{4+}$, представляется более реалистичным. Действительно, полосы люминесценции и поглощения на рис. 1, *b* естественно сопоставить с одними и теми же переходами, а короткое время жизни характерно для состояний с переносом заряда. В пользу механизма люминесценции с переносом заряда свидетельствует также ее нестабильность от образца к образцу: люминесценция из состояний большого радиуса должна быть более чувствительной к реальной дефектной структуре кристалла.

4. Заключение

В образцах $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{2+},Si^{4+}$ наблюдалась люминесценция, связанная с ионами Eu^{2+} . Эта люминесценция не обусловлена $4f^65d^1-f^7$ -переходами в ионах Eu^{2+} , ее более естественно отождествить с переходами с переносом заряда от ионов Eu^{2+} . Вопрос о спектральном положении $4f^65d^1-f^7$ -переходов

в ионах Eu^{2+} в кристаллах YAG представляет значительный интерес и требует исследований образцов YAG:Eu с различной зарядово-компенсирующей соактивацией и образцов, выращенных в различных условиях.

Список литературы

- [1] Y. Nakao. J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 534 (1980).
- [2] P. Dorenbos. J. Lumin. **104**, 239 (2003).
- [3] Т.И. Бутаева, А.Г. Петросян, А.К. Петросян. Неорган. материалы **24**, 430 (1988).
- [4] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. Современная кристаллография. Наука, М. (1980). 337 с.
- [5] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, Ю.А. Успенская, А.Г. Петросян, А.В. Фокин. ФТТ **58**, 1573 (2016).
- [6] H. Gross, J. Neukum, J. Heber, D. Mateika, T. Xiao. Phys. Rev. B **48**, 9264 (1993).
- [7] W. Nie, G. Boulon, J. Mares. Chem. Phys. Lett. **160**, 597 (1989).