10

Люминесценция собственных дефектов в УФ диапазоне монокристаллов и керамик на основе иттрий-алюминиевого граната

© К.Н. Орехова, М.В. Заморянская

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: orekhova.kseniia@gmail.com

Поступила в редакцию 18.03.2025 г.
В окончательной редакции 25.04.2025 г.
Принята к публикации 12.05.2025 г.

Исследована люминесценция собственных дефектов иттрий-алюминиевого граната в ультрафиолетовом диапазоне при облучении электронным пучком. Получены и интерпретированы спектры катодолюминесценции монокристаллов и керамик на основе иттрий-алюминиевого граната. Показано, что спектры всех образцов состоят из трех полос люминесценции, две из которых связаны с дефектами перестановки типа Y_{Al}^{oct}. Отмечается, что в керамиках полоса, связанная с другим типом точечных дефектов, вносит больший вклад в люминесценцию, чем в монокристаллах.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, катодолюминесценция, дефекты, дефекты перестановки.

DOI: 10.61011/OS.2025.07.61107.7699-25

Введение

Материалы на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), активированные редкоземельными ионами (РЗИ), находят свое применение в различных областях науки и техники. Монокристаллы YAG широко используются в качестве рабочего тела твердотельных лазеров видимого и ИК диапазонов [1,2], в качестве сцинтилляторов и оптических элементов. Для всех перечисленных применений большое значение имеют собственные и примесные дефекты в связи с тем, что они влияют на оптические свойства этих материалов. Исследование собственной люминесценции крайне важно также для активированных кристаллов, поскольку механизм возбуждения активаторов может включать в себя передачу энергии возбуждения от высокоэнергетических уровней собственных дефектов к люминесцентным центрам [3]. Особое значение это имеет при разработке сцинтилляторов.

Природа полос собственной люминесценции монокристаллов YAG обсуждается более 40 лет. Предполагается, что УФ люминесценция YAG обусловлена наличием дефектов перестановки (антисайтов, АД). В кристаллах типа граната распространены АД [4,5], которые представляют собой замену атома одного типа атомом другого типа в узле кристаллической решетки. Такие дефекты возникают из-за наличия двух одинаково заряженных катионов Y^{3+} и Al^{3+} и высокой температуры роста кристаллов, что вызывает термодинамический беспорядок решетки. АД, как и любые точечные дефекты, повышают энтропию кристалла, поскольку на их формирование тратится определённая энергия. Основная доля энергии, идущей на образование точечного дефекта, связана с нарушением периодичности атомной структуры и сил связи между атомами. Поскольку в структуре YAG существует две различных позиции атомов Al, возможно формирование нескольких типов АД в катионной подрешетке: ион Al в додэкаэдрической позиции Y (AlY^{dod}) и ион Y в тетраэдрической (Y_{Al}^{tet}) или октаэдрической (Y_{Al}^{oct}) позиции Al. Согласно литературным данным, самые распространенные АД в YAG — это Y_{Al}^{oct} [5]. В работе [6] было показано, что АД обладают самой низкой энергией формирования в YAG, а Y_{Al}^{oct} АД наиболее энергетически выгоден, чем другие АД. Вероятность образования такого рода дефектов возрастает с увеличением температуры синтеза. Поскольку керамика синтезируется при гораздо меньших температурах, чем монокристаллы, можно предполагать отсутствие дефектов перестановки типа Y_{Al}^{oct} и люминесценции, связанной с этим типом дефектов.

Большой практический интерес представляют как монокристаллы, так и керамики на основе YAG. Оксидные нано- и микрокерамики, активированные РЗИ [7–11], создаются в качестве альтернативы монокристаллам, поскольку имеют ряд преимуществ — более быстрая и простая технология получения, возможность создания оптических материалов большого размера с заданным профилем легирования, которые трудно получить в виде монокристаллов, однородность распределения активатора.

Первые упоминания об успешном синтезе прозрачной лазерной керамики на основе YAG:Nd, не уступающей коммерческим монокристаллам в удельной мощности лазерной генерации, приводятся в работе [12]. В дальнейших работах было показано, что для достижения высокой прозрачности керамики необходимо, чтобы толщина межзёренных границ не превышала ~ 1 nm и в ма-

териале отсутствовали межзеренные поры и примесные фазы [13,14].

Однако, поскольку в керамиках существует большое число межзеренных границ (интерфейсов), необходимо исследовать их влияние на люминесцентные свойства. В настоящее время энергетическая структура оксидных керамик исследована недостаточно подробно. Из-за влияния энергетических уровней, связанных с интерфейсами и границами зерен, на механизмы люминесценции возможно изменение оптических характеристик поликристаллов. Так, в работе [15] было показано отличие кинетических характеристик люминесценции активаторов в керамиках на основе YAG, связанное с наличием в материале границ зерен и интерфейсов.

Люминесценция собственных дефектов в беспримесных кристаллах иттрий-алюминиевого граната наблюдается в УФ и синей оптической области спектра. Возбуждение такой люминесценции происходит в области полосы собственного поглощения (более 7 eV) [16,17], в связи с чем использование классической фотолюминесценции (с энергией возбуждения до 6 eV) для таких исследований не подходит. Для возбуждения люминесценции собственных дефектов наиболее оптимально использовать высокоэнергетическое возбуждение оптического излучения, например облучение электронным пучком средних энергий (1–40 keV).

Основной целью работы является исследование спектров собственных дефектов в УФ диапазоне монокристаллов и керамик на основе YAG методом локальной катодолюминесценции (КЛ).

Образцы и методики исследования

В рамках работы был исследован ряд образцов монокристаллов (single crystal, SC) и керамик на основе YAG с различными активаторами и полученные различными методами. Были исследованы керамики, изготовленные различными способами (нанокерамика, NANO, и микрокерамика, MICRO), и образцы монокристаллов, выращенных методом горизонтально-направленной плавки.

Образцы нанокерамики YAG:Nd и YAG:Eu были синтезированы из нанопорошков методом низкотемпературного спекания при высоком давлении — Low Temperature High Pressure sinter (LTHP) в Институте низких температур и структурных исследований (Вроцлав, Польша) [18]. Нанокристаллические порошки YAG:Nd (1 mol.%) и YAG:Eu (1 mol.%), были получены модифицированным методом Печини. Средний размер зерен исходных нанопорошков был равен 50 nm. Таблетки диаметром 5 mm были сформированы методом холодного прессования под давлением 50 MPa. Таблетки помещали в контейнер тороидального типа и прессовали при давлении 8 GPa и температуре 450 °C в течение 1 min.

Образец микрокерамики YAG:Nd был синтезирован методом реактивного твердотельного спекания, описанного в [19], в Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова. Микропорошки YAG подвергались одноосному прессованию под давлением 50 MPa. Затем компакты изостатически прессовались при 250 MPa и спекались в вакууме при 1650 °C. Скорость нагрева составляла около 0.3 °C/min. После спекания образец дополнительно отжигался на воздухе при 1100 °C в течение 32 h.

Монокристаллы YAG, YAG:Nd и YAG:Eu были синтезированы методом направленной кристаллизации [20] в ГОИ им. Вавилова при температуре 1930 °C.

Структурные исследования образцов нанокерамики и микрокерамики YAG:Nd проводились на сканирующем электронном микроскопе LYRA 3 FEG (TESCAN, Чехия). Образцы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифракции обратно отраженных электронов (ДОЭ) при ускоряющих напряжениях 10 и 15 kV и варьируемым током пучка (500 pA–1 nA). Для исследования микрокерамики YAG:Nd методом ДОЭ поверхность образца была подвергнута ионной обработке с помощью установки ионного травления SEMPrep2 (Technoorg-Linda Co Ltd, Венгрия) при следующих условиях: ускоряющее напряжение ионов Ar^+ 10 kV, время травления 1 h.

Исследования КЛ проводились на оптическом спектрометре УФ диапазона оригинальной конструкции [21], пристыкованном к электронно-зондовому микроанализатору Camebax (Франция). Параметры электронного пучка были следующие: ускоряющее напряжение 20 kV, ток 50 nA, диаметр 2 μm. Спектральное разрешение составляло 0.5 nm.

Экспериментальные результаты

СЭМ и ДОЭ

На рис. 1 представлено характерное СЭМ-изображение образца нанокерамики YAG:Eu, по которому можно оценить размер зерен. После обработки изображений было установлено, что средний размер зерен в образцах составлял около 50 ± 10 nm. Результаты исследования размера зерен и распределения по размерам зерен нанокерамики приведены в работе [13].

Границы зерен микрокерамики YAG:Nd на рис. 2 выделены в соответствии с данными о различной ориентации зерен, полученными по результатам ДОЭ-анализа (рис. 3). Различные цвета на рис. 3 указывают на различную ориентацию зерен относительно выбранного направления (в данном случае относительно нормали к поверхности образца). Каналы RGB соответствуют трём выбранным кристаллографическим направлениям решетки кристалла. По цвету зерна можно однозначно идентифицировать его ориентацию относительно выбранного направления.

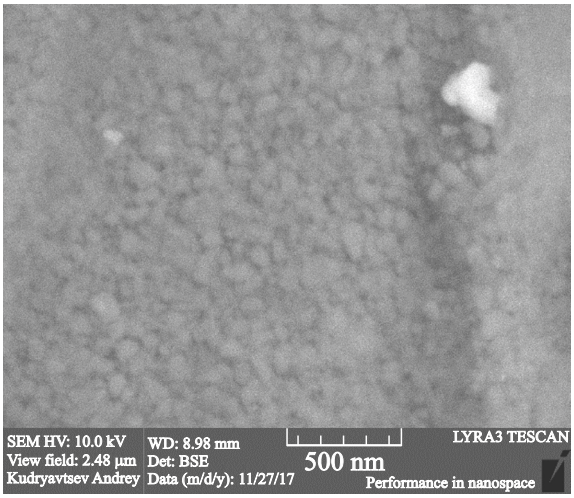


Рис. 1. СЭМ-изображение образца нанокерамики YAG:Eu.

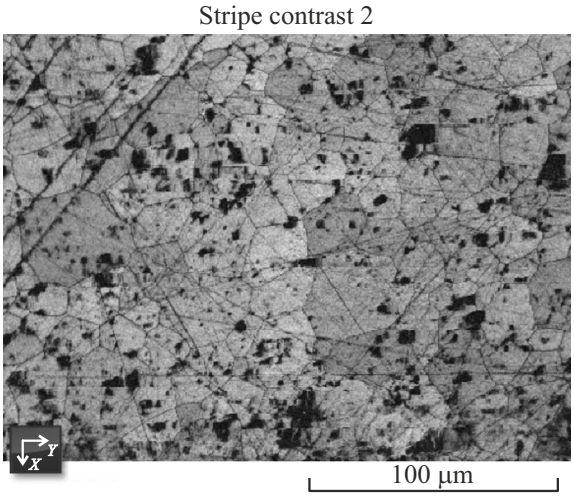


Рис. 2. СЭМ-изображение участка поверхности образца микрокерамики YAG:Nd после обработки данных ДОЭ-анализа. Черным цветом выделены участки, от которых нет электронной дифракции (загрязнения на образце, царапины).

На рис. 4 представлено распределение значений эквивалентного диаметра окружности, соответствующего среднему размеру зерен в образце микрокерамики YAG:Nd. Согласно полученным результатам, средний размер зерен варьирует в диапазоне от единиц до нескольких десятков микрометров.

Спектры КЛ и их интерпретация

КЛ собственных дефектов YAG была получена при $T = 77$ К. Интенсивность КЛ собственных дефектов для всех образцов была одного порядка. На рис. 5 представлены нормированные на максимум спектры КЛ образцов в УФ диапазоне.

В образцах YAG:Nd полосы, вызванные переходами с уровня $^2F(2)_{5/2}$ иона неодима (Nd^{3+}), накладываются на собственную люминесценцию YAG. На основании литературных данных известно, что собственная

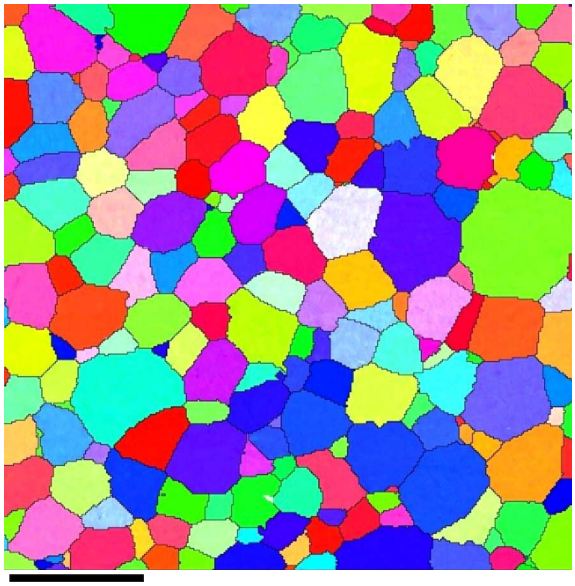


Рис. 3. Карта ориентаций участка образца микрокерамики YAG:Nd.

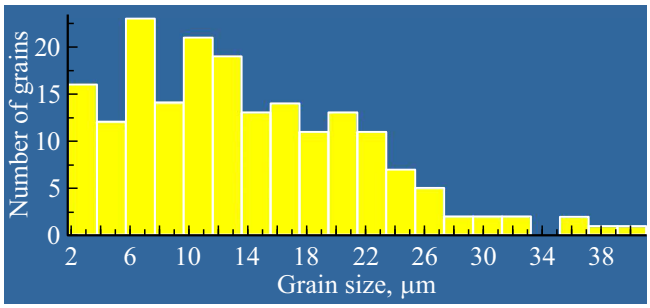


Рис. 4. Средний размер зерен в образце микрокерамики YAG:Nd.

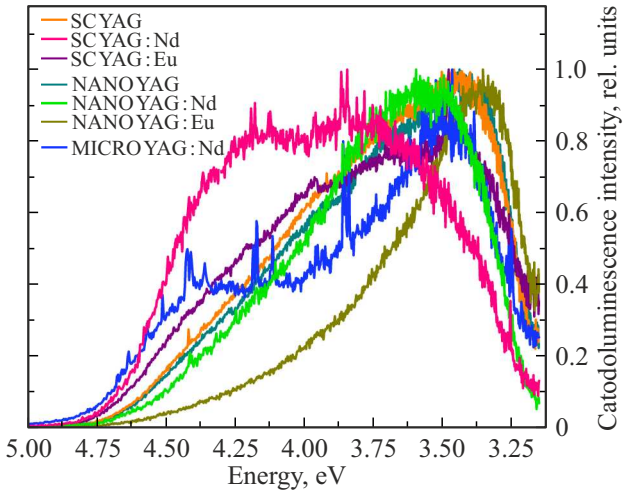


Рис. 5. Спектры КЛ образцов в УФ диапазоне при $T = 77$ К.

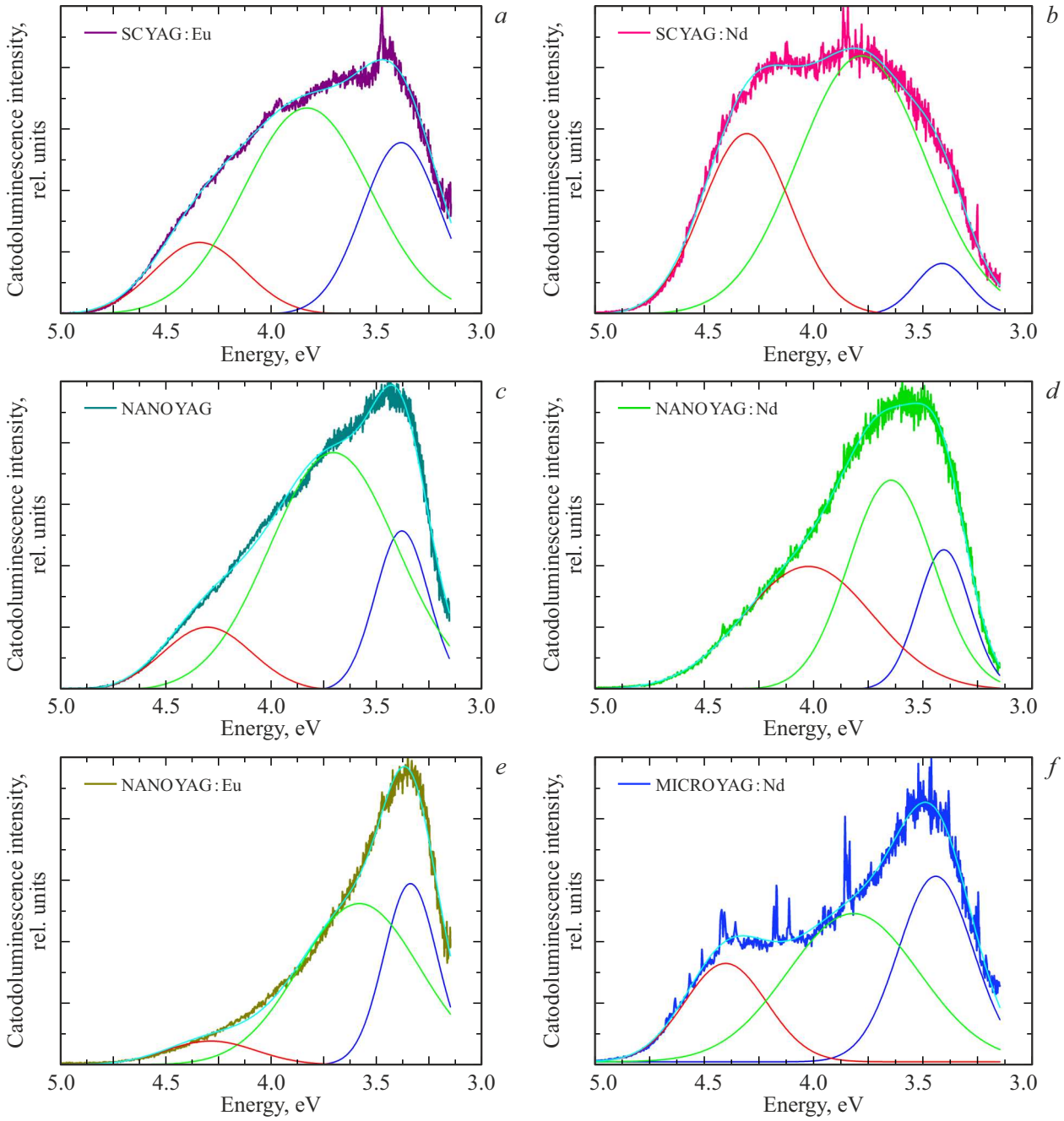


Рис. 6. Пример разложения полос собственной КЛ образцов: (*a*) SC YAGEu; (*b*) SC YAGNd; (*c*) NANO YAG; (*d*) NANO YAGNd; (*e*) NANO YAGEu; (*f*) MICRO YAGNd.

люминесценция в УФ диапазоне представляет собой суперпозицию трех широких полос, в связи с чем было проведено разложение полученных КЛ спектров на три полосы. Разложение полос КЛ на гауссовы кривые производилось в программе Origin. На рис. 6, *a*–*f* представлены примеры разложения спектров КЛ всех образцов. В таблице представлены результаты разложения полос собственной люминесценции. Как видно из таблицы, положения полос КЛ образцов на основе YAG совпадают в рамках погрешности. Основной вклад в УФ люминесценцию вносит полоса с максимумом 3.7–3.8 eV. Из литературных данных известно, что эта полоса связана с люминесценцией АД Y_{Al}^{oct} — ионы Y вместо додекаэдрической позиции занимают октаэдрическую позицию ионов Al [22]. Высокоэнергетическая полоса люминесценции (4.3–4.4 eV) связана с люминесценцией экситонов, локализованных вблизи АД Y_{Al}^{oct} [23]. В различных работах положение максимума этой полосы варьирует от 4.2 eV при температуре 300 K до 4.95 eV при температуре 5 K (ссылки [3–8] в работе [24]).

Результат разложения собственных полос КЛ различных образцов

Образец	Положение, eV	Погрешность, eV	ПШПВ, eV	Погрешность, eV	Относительная интегральная интенсивность, %	Погрешность, %
SC (single crystal)	3.4	0.01	0.3	0.05	20	10
	3.8	0.02	0.6	0.01	55	10
	4.3	0.02	0.5	0.06	25	5
NANO (nanoceramics)	3.4	0.05	0.3	0.01	25	5
	3.7	0.06	0.6	0.04	65	5
	4.3	0.02	0.4	0.02	10	2
MICRO (microceramics)	3.4	0.02	0.3	0.00	35	5
	3.8	0.02	0.6	0.00	45	5
	4.4	0.06	0.4	0.00	20	5

О люминесценции с максимумом 3.4 eV из литературы известно не так много. В работе [25] эта полоса люминесценции наблюдалась в коммерческих образцах YAG:Ce и не имела однозначной интерпретации. Из литературных данных известно, что полоса собственной люминесценции с максимумом 3.3–3.4 eV наиболее интенсивна в образцах YAG, содержащих большое количество дефектов, в частности, в керамиках. При этом конкретные типы дефектов авторами не перечисляются.

Таким образом, собственная люминесценция монокристаллов и керамик на основе YAG в УФ диапазоне принципиально не отличается. Однако в образцах керамик полоса с максимумом 3.4 eV вносит больший вклад в люминесценцию, чем в монокристаллах. Это говорит о большем количестве дефектов в керамиках, которые могут быть связаны с большим количеством интерфейсов. Данное предположение требует дальнейших исследований.

Выводы

В спектрах монокристаллов и керамик на основе YAG наблюдаются полосы люминесценции, связанные с дефектами перестановки — Y_{Al}^{oct}. Также в спектрах наблюдается полоса, ранее не описанная в литературе, интерпретация её связана с большим количеством дефектов и содержанием возможных неконтролируемых примесей. Показано, что в керамиках эта полоса вносит больший вклад в спектры КЛ, чем в монокристаллах. Исследования люминесценции дефектов крайне важны при разработке новых сцинтилляторов и люминофоров, поскольку данные дефекты могут служить донорами передачи энергии активаторам при их возбуждении.

Благодарность

Авторы благодарят к.ф.-м.н. А. Кудрявцева из демонстрационной лаборатории ООО „Тескан“ (Санкт-Петербург, Россия) за помощь в исследовании методами СЭМ и ДОЭ.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-72-00112, https://rscf.ru/project/24-72-00112/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] G.F. Albrecht, S.A. Payne. Solid-state Lasers. *Electro-Optics Handbook*, ed. by R.W. Waynant, M.N. Ediger, 2nd ed. (Professional Publishing, N.Y., 2000), ch. 5.
[2] А.А. Каминский, Б.В. Милль, С.Э. Саркисов. *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов* (Наука, М., 1986).
[3] K. Orekhova, R. Tomala, M. Zamoryanskaya. J. Alloy. Compd., **858**, 157731 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157731
[4] M. Nikl, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Vedda, Yu. Zorenko, K. Nejezchleb. Phys. Stat. Sol. (b), **242**, R119–R121 (2005). DOI: 10.1002/pssb.200541225
[5] M.K. Ashurov, Y. Voronko, V.V. Osiko, A.A. Sobol, M.I. Timoshechkin. Phys. Stat. Sol. (a), **42** (1), 101-110 (1977). DOI: 10.1002/pssa.2210420108
[6] Z. Li, B. Liu, J. Wang, L. Sun, J. Wang, Y. Zhou. J. Am. Ceram. Soc., **95** (11), 3628–3633 (2012). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05440.x
[7] R. Tomala, L. Marciniak, J. Li, Y. Pan, K. Lenczewska, W. Strek, D. Hreniak. Opt. Mater., **50**, 59–64 (2015). DOI: 10.1016/j.optmat.2015.06.042

[8] A.A. Kaminskii, V.V. Balashov, E.A. Cheshev, Y.L. Kopylov, A.L. Koromyslov, O.N. Krokhin, V.B. Kravchenko, K..V. Lopukhin, V.V. Shemet, I.M. Tupitsyn. J. Phys.: Conf. Ser., **740** 012009 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/740/1/012009
[9] M. Pokhrel, N. Ray, G.A. Kumar, D.K. Sardar. Opt. Mater. Express., **2** (3), 235–249 (2012). DOI: 10.1364/OME.2.000235
[10] J. Zhou, W. Zhang, T. Huang, L. Wang, J. Li, W. Liu, B. Jiang, Y. Pan, J. Guo. Ceram. Int., **37** (2), 513–519 (2011). DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.09.031
[11] I.O. Vorona, R.P. Yavetskiy, M.V. Dobrotvorskaya, A.G. Doroshenko, S.V. Parkhomenko, A.V. Tolmachev, D. Yu. Kosyanov, L. Gheorghe, C. Gheorghe, S. Hau, M. Enculescu. Opt. Mater., **77**, 221-225 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.01.038
[12] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida. J. Am. Ceram. Soc., **78** (4), 1033–1040 (1995). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x
[13] A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Taira, T. Kamimura, K. Yoshida, G.L. Messing. Annu. Rev. Mater. Res., **36** (1), 397–429 (2006). DOI: 10.1146/annurev.matsci.36.011205.152926
[14] S. Kochawattana, A. Stevenson, S.-H. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, V.K. Castillo, G.J. Quarles, G.L. Messing, J. European Ceram., **28** (7), 1527–1534 (2008). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.006
[15] K. Orekhova, M. Zamoryanskaya. J. Lumin., **251**, 119228 (2022). DOI: /10.1016/j.jlumin.2022.119228
[16] G.A. Slack, D.W. Oliver, R.M. Chrenko, S. Roberts. Physical Review, Phys. Rev., **177** (3), 1308 (1969). DOI: 10.1103/PhysRev.177.1308
[17] В.Н. Колобанов, В.В. Михайлин, Н.Н. Петровнин, Д.А. Спасский, Ю.В. Зоренко. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3: Физ. Астрон., **1**, 35–37 (2007).
[18] R. Fedyk, D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręk, H. Matysiak, E. Grzanka, S. Gierlotka, P. Mazur. Opt. Mater., **29** (10), 1252–1257 (2007). DOI: 10.1016/j.optmat.2006.05.016
[19] A.A. Kaminskii, V.V. Balashov, E.A. Cheshev, Yu.L. Kopylov, A.L. Koromyslov, O.N. Krokhin, V.B. Kravchenko, K.V. Lopukhin, V.V. Shemet. Opt. Mater., **71**, 103–108 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.05.015
[20] Х.С. Багдасаров, Н.Б. Болотина, В.И. Калинин, В.Ф. Карягин, Б.В. Кузьмин, Л.А. Мурадян, С.Н. Ряднов, Е.М. Уюкин, Т.С. Черная, Е.А. Федоров, В.С. Чудаков, В.И. Симонов. Кристаллография, **36** (3), 715–728 (1991).
[21] М.В. Заморянская, С.Г. Конников, А.Н. Заморянский. Приб. тех. эксперим., **4**, 62–69 (2004). DOI: 10.1023/B:INET.0000038392.08043.d6
[22] Yu. Zorenko, E. Zych, A. Voloshinovskii. Opt. Mater., **31** (12), 1845–1848 (2009). DOI: 10.1016/j.optmat.2008.11.026
[23] Yu. Zorenko, A. Voloshinovskii, V. Savchyn, T. Voznyak, M. Nikl, K. Nejezchleb, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky. Phys. Stat. Sol. (b), **244** (6), 2180–2189 (2007). DOI: 10.1002/pssb.200642431
[24] V. Babin, K. Blazek, A. Krasnikov, K. Nejezchleb, M. Nikl, T. Savikhina, S. Zazubovich. Phys. Stat. Sol. (c), **2** (1), 97–100 (2005). DOI: 10.1002/pssc.200460120
[25] V.M. Lisitsyn, V.A. Vaganov, L.A. Lisitsyna, Zh.T. Karipbayev, M. Kemere, A.T. Tulegenova, Y. Ju, Y.N. Panchenko. Russ. Phys. J., **63**, 1003–1009 (2020). DOI: 10.1007/s11182-020-02130-3