

02;05;07;12

Люминесценция кристаллов сподумена и граната, возбуждаемая субнаносекундным и наносекундным электронными пучками

© В.Ф. Тарасенко¹, В.И. Соломонов², Е.Ф. Полисадова³, А.Г. Бураченко¹, Е.Х. Бакшт⁴

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055 Томск, Россия

e-mail: VFT@loi.hcei.tsc.ru

² Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия

e-mail: plasma@ier.uran.ru

³ Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия

e-mail: elp@tpu.ru

⁴ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
634050 Томск, Россия

(Поступило в редакцию 12 апреля 2011 г. В окончательной редакции 11 июля 2011 г.)

Проведены исследования импульсной катодолюминесценции кристаллов сподумена и иттрий-алюминиевого граната, активированных ионами Mn^{2+} и Nd^{3+} , соответственно. Люминесценция возбуждалась при облучении кристаллов пучками электронов длительностью 0.1, 0.25, 0.65 и 10 ns и плотностью тока ~ 40 и ~ 100 A/cm² при энергии электронов ~ 200 keV. Показано, что уменьшение длительности электронного пучка до десятых долей наносекунды не вызывает существенных изменений механизмов возбуждения импульсной катодолюминесценции и характера ее спектра.

Введение

Применение компактных ускорителей с вакуумными диодами позволило существенно увеличить пиковую интенсивность люминесценции и провести в воздухе исследования импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) различных минералов при возбуждении пучками электронов наносекундной длительности [1–5]. Известно также об использовании пучков электронов субнаносекундной длительности для получения спектров [6,7] и кинетики излучения минералов с временным разрешением 3 [8] и 0.3 ns [9]. Однако плотности тока пучка (число электронов в пучке) в работах [6,7] и особенно в работе [8] были малы, что дало только предварительную информацию об особенностях ИКЛ при субнаносекундной длительности импульса возбуждения. В [9] за счет изменения давления в разрядном промежутке плотность тока пучка ускорителя с газонаполненным диодом была существенно увеличена. Это позволило за AlMg анодной фольгой толщиной 40 μ m получить плотность тока ~ 100 A/cm² и зарегистрировать фронт импульса ИКЛ с временным разрешением ~ 0.3 ns. Кроме того, при изменении давления гелия в газонаполненном диоде можно было изменять длительность импульса тока пучка [10], что позволило получить данные по люминесценции при трех длительностях импульса возбуждения. Однако предыдущие исследования проводились в узком диапазоне длин волн и, как правило, при одной длительности импульса возбуждения. Представляет интерес исследовать ИКЛ минералов в различных спектральных диапазонах при возбуждении пучками электронов различной длительности.

Цель данной работы — исследовать кинетику ИКЛ в сподумене и иттрий-алюминиевом гранате при различных длительностях импульса возбуждения, в том числе при субнаносекундной длительности. Данная работа является продолжением исследований ИКЛ сподумена и иттрий-алюминиевого граната, проводимых ранее нами при наносекундной [1–4] и субнаносекундной [6,7,9] длительности импульса тока пучка в различных кристаллах.

Экспериментальная аппаратура и методики

В экспериментах для возбуждения использовались два ускорителя электронов. Ускоритель с вакуумным диодом (подобный использовался в работе [5]), формировал пучок электронов с длительностью на полувысоте ~ 10 ns. Плотность тока пучка не превышала 40 A/cm². Максимум распределения электронов по энергии находился около 250 keV. Максимальная энергия электронов достигала 360 keV. Кинетика свечения измерялась во временном диапазоне от 10^{-8} до $5 \cdot 10^{-2}$ s. При возбуждении сподумена измерения проводились на длинах волн 340, 370, 400, 580, 610 и 650 nm. Люминесценция измерялась через монохроматор МДР-23 фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106. Импульсы люминесценции регистрировались осциллографом GDS-2204. Временное разрешение измерительного тракта в этих экспериментах было не хуже 10 ns. При измерении поверхности образца располагалась под углом 45° к траектории электронного пучка. Люминесценция образца регистрировалась с облучаемой поверхности образца

в направлении, нормальном к оси пучка электронов. Измерения кинетики релаксации свечения были выполнены при комнатной температуре в вакууме. Возможный эффект изменения люминесценции с ростом числа возбуждающих импульсов контролировался повторением измерений. Погрешность измерения интенсивности свечения была не выше 5%.

Для генерации пучка электронов субнаносекундной длительности применялся генератор СЛЭП-150 [11] с газонаполненным диодом. Генератор имел волновое сопротивление накопительной линии 100Ω и формировал импульс напряжения с амплитудой в передающей линии $\sim 140 \text{ kV}$ с длительностью фронта импульса напряжения $\sim 300 \text{ ps}$. Для возбуждения кристаллов использовались импульсы тока пучка приблизительно гауссовой формы

$$j = j_0 \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\sqrt{2} \Delta t} \right)^2 \right]$$

с плотностью тока $j_0 \approx 100 \text{ A/cm}^2$ и длительностью на полувысоте 0.25 ns , а также 0.1 ns , возможно, также имеющие гауссову форму, (на рис. 1 осциллограммы 2 и 1 соответственно) при давлении гелия в диоде 30 и 60 Торг соответственно. Кроме того, применялся импульс тока пучка, который был получен при давлении гелия в газовом диоде около 1 Торг (осциллограмма 3 на рис. 1). Первый пик этого импульса амплитудой около 35 A/cm^2 имел длительность на полувысоте 0.65 ns , а второй двугорбовый пик с амплитудой около 7 A/cm^2 генерировался через 3 ns после начала первого. Форма тока пучка электронов измерялась с временным разрешением $\sim 100 \text{ ps}$. Энергии электронов пучка лежали в сравнительно широком диапазоне от десятков до 300 keV . Исследуемые кристаллы в этих экспериментах имели форму пластинок толщиной $0.2\text{--}0.5 \text{ mm}$ и устанавливались для облучения на расстоянии $\sim 5 \text{ mm}$ от

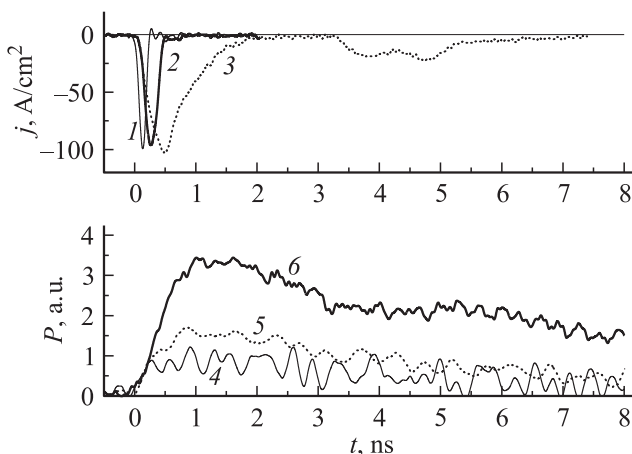


Рис. 1. Осциллограммы тока электронных пучков при давлении гелия в газовом диоде ~ 1 (3), 30 (2) и 60 (1) Торг и осциллограммы ИКЛ в сподумене (4, 5, 6) при возбуждении электронными пучками (1, 2, 3) соответственно. Амплитуда тока пучка для осциллограммы (3) увеличена в 3 раза. Излучение регистрировалось с помощью фотоприемника PD025.

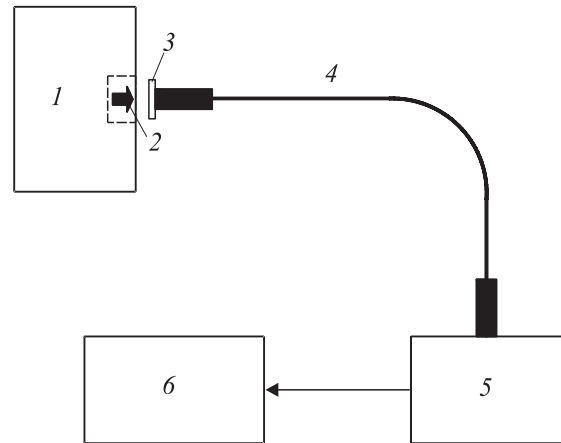


Рис. 2. Схема эксперимента: 1 — генератор СЛЭП-150, 2 — электронный пучок, 3 — образец кристалла, 4 — световод № 1 или № 2, 5 — фотоприемник PD025, или фотодиод H5773-04, или спектрограф ЕРР-2000С, 6 — осциллограф или компьютер.

поверхности анодной фольги газового диода. Кристаллы закреплялись на торце кварцевого световода № 1 с приемной площадкой $3 \times 3 \text{ mm}$ (рис. 2). Для регистрации спектра ИКЛ поток люминесценции по световоду № 2 диаметром 0.6 mm направлялся на входную щель спектрографа ЕРР-2000С (Stellar-Net Inc.), связанного с компьютером. Регистрировался спектр излучения в диапазоне от 200 до 850 nm с разрешением не хуже 1.5 nm . Спектр ИКЛ записывался после накопления нескольких импульсов. Из полученного спектра вычиталась фоновая составляющая с учетом спектральной чувствительности спектрографа и пропускания световода № 2.

Кинетические измерения кристаллов обоих типов с ускорителем СЛЭП-150 проводились для интегрального спектра в области пропускания световода № 1. Для этого поток люминесценции направлялся по световоду № 1 на фотоприемник PD025 с катодом LNS20 компании Photek, совмещенным с осциллографом DPO70604 (6 GHz , 25 GSs^{-1}), которые располагались в экранированной пультовой комнате. Чувствительность фотоприемника в области $350\text{--}850 \text{ nm}$ составляла $\sim 40 \text{ mA/W}$. Время нарастания переходной характеристики для фотоприемника составляло $\sim 90 \text{ ps}$, а для системы регистрации ИКЛ вместе со световодом это время составляло не более 300 ps . Кроме того, измерения кинетики с временным разрешением $\sim 3 \text{ ns}$ проводились с помощью фотомодуля Hamamatsu H5773-04, который имел чувствительность в области $250\text{--}600 \text{ nm}$ не менее 30 mA/W . Это позволило проводить измерения с помощью световода № 1 с облучаемой поверхности „толстых“ образцов в направлении, нормальном к оси пучка электронов. Применялась та же схема эксперимента, что и с ускорителем 1. Увеличение чувствительности системы регистрации дало возможность выделять различные спектральные области светофильтрами УФС-6, ФС-6,

ЖС-17, ОС-11, КС-10 и КС-18, которые устанавливались между световодом № 1 и фотоприемником, проводить измерения без световода, а также заполнять газовый диод воздухом атмосферного давления. Отметим, что при заполнении газового диода воздухом атмосферного давления, длительность импульса тока пучка на полувысоте составляла ~ 100 ps, а его плотность не превышала 5 A/cm^2 .

Импульсная катодолуминесценция исследовалась при возбуждении синтетического кристалла иттрий-алюминиевого граната ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$), активированного 0.6 атом.% неодима, и природного кристалла сподумена ($\text{Mn}^{2+}:\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), содержащего около 1 атом.% марганца. Выбор этих объектов обусловлен тем, что их ИКЛ при возбуждении электронными пучками длительностью более 1 ns достаточно хорошо изучена [1,2,11–14], что дает возможность определения особенностей ИКЛ при существенном уменьшении длительности возбуждения.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичный вид спектра, полученный при плотности тока пучка $\sim 100 \text{ A/cm}^2$ и длительности импульса на полувысоте 0.25 ns, и кривая пропускания световода № 2 приведены на рис. 3. В спектре $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (кривая 2) доминируют известные полосы излучения иона Nd^{3+} на оптических переходах с уровней $5d^2F_{25/2}$ на систему уровней $4f$ состояния иона и, частично, полосы $4f \rightarrow 4f$ -переходов [4,13]. В спектре сподумена (кривая 3) доминирует известная сильная полоса иона Mn^{2+} (переход ${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_1$) с максимумом при $\lambda = 610 \text{ nm}$ и две слабых коротковолновых полосы двух неэквивалентных собственных дырочных центров люминесценции типа SiO_4^{3-} с максимумами при $\lambda = 330\text{--}350$ и $410\text{--}440 \text{ nm}$ [14]. При изменении параметров электрон-

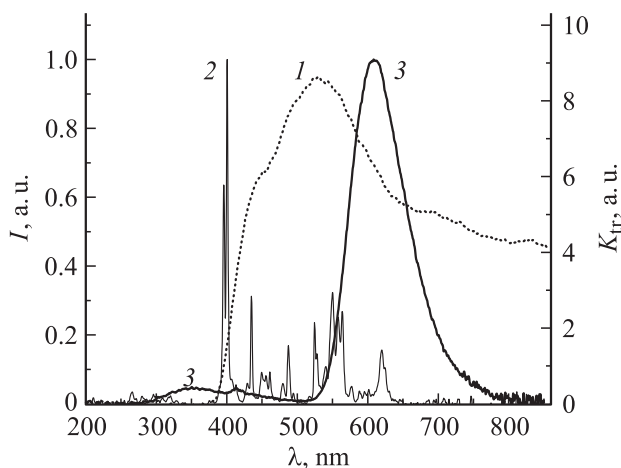


Рис. 3. Пропускание излучения световодом № 1 (1) и спектры импульсной катодолуминесценции $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (2) и природного сподумена (3) при возбуждении электронным пучком с длительностью 0.25 ns (осциллограмма 2 на рис. 1).

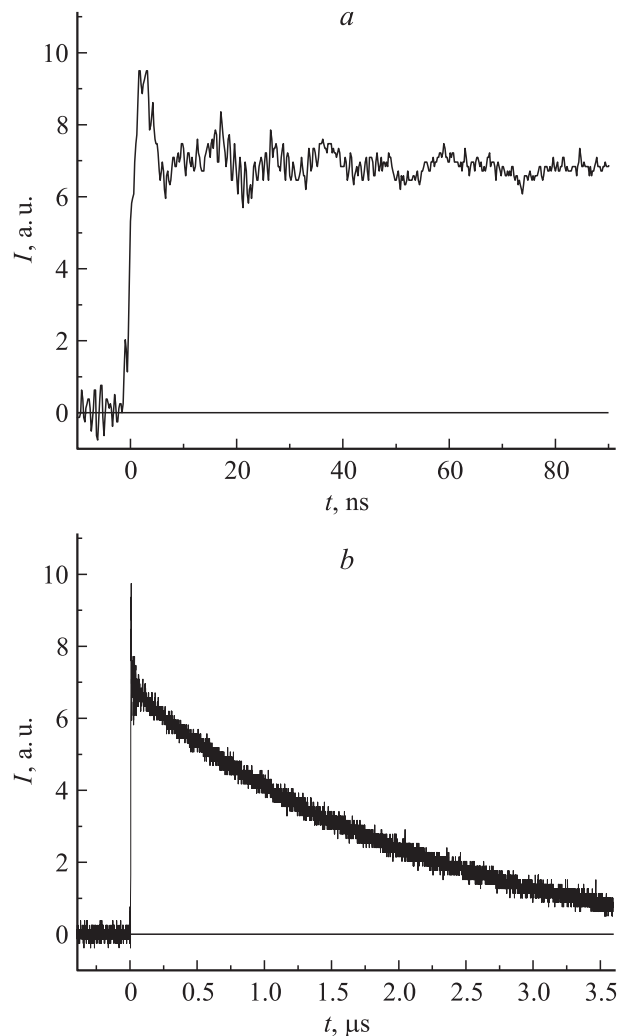


Рис. 4. Кинетика ближнего (а) и дальнего (б) послесвечения $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ при возбуждении электронным пучком (2) на рис. 1.

ного пучка структура спектра люминесценции существенно не изменялась. Однако интенсивность люминесценции дырочных центров типа SiO_4^{3-} с максимумами при $\lambda = 330\text{--}350$ и $410\text{--}440 \text{ nm}$ при использовании пучка электронов с длительностью на полувысоте 100 ps и плотностью тока $\sim 10 \text{ A/cm}^2$ и менее уменьшается и эта полоса становится незаметной на фоне полосы иона Mn^{2+} [15].

Кинетика внутрицентральной люминесценции иона неодима Nd^{3+} в YAG для всех полос, выделяемых разными светофильтрами, качественно однотипна (см. рис. 4), но различается положениями максимумов и характерными временами спада. Во всех полосах в ближнем послесвечении ($t < 1 \mu\text{s}$) для всех импульсов электронного пучка наблюдается первый максимум при $t_{m1} \approx 4.2 \text{ ns}$ (рис. 4, а). После первого максимума интенсивность в пределах осцилляций не изменяется в течение $t \approx 50\text{--}100 \text{ ns}$, а затем имеет место экспоненци-

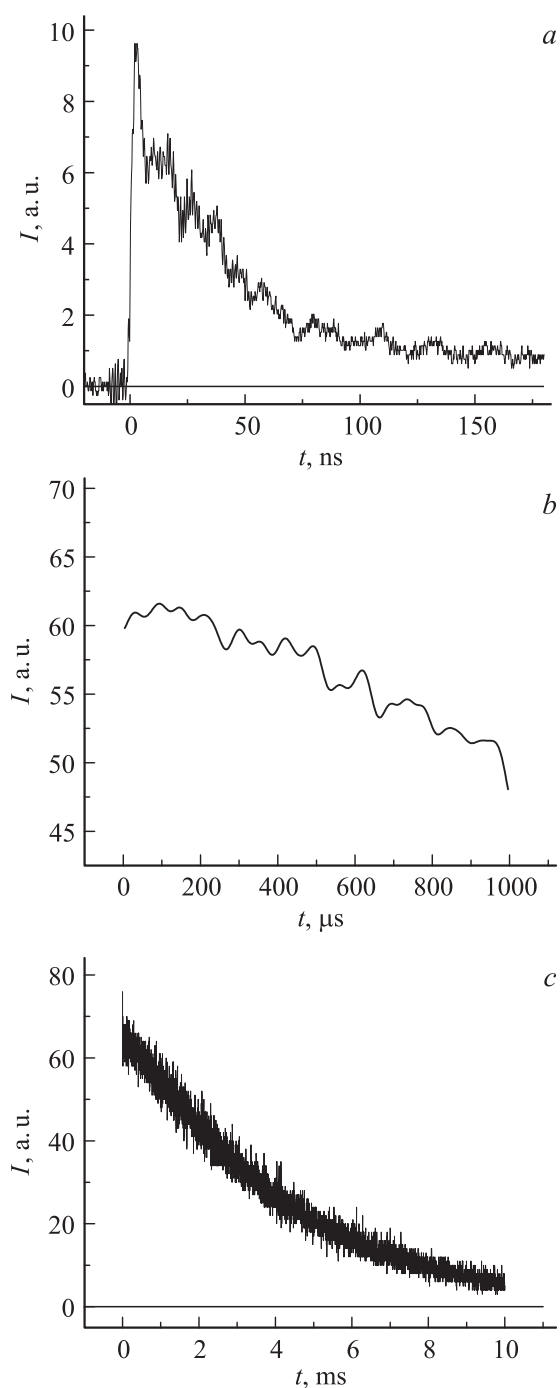


Рис. 5. Кинетика ближнего (*a*), среднего (*b*) и дальнего (*c*) послесвечения сподумена при возбуждении электронным пучком (2) на рис. 1. Излучение регистрировалось с помощью фотодиода H5773-04.

альный спад интенсивности (рис. 4, *b*) с характерными временами $\tau = 1.1-1.6 \mu\text{s}$.

В ближнем послесвечении внутрицентральной люминесценции иона марганца Mn^{2+} в сподумене максимум интенсивности достигается при $t_{m1} \approx 2-3 \text{ ns}$ (рис. 1, осциллограммы 4-6, и рис. 5, *a*). Далее следует резкий

спад, а затем медленное разгорание люминесценции, второй максимум интенсивности которой достигается к $t \approx 100-150 \mu\text{s}$, (рис. 5, *b*). После этого максимума следует экспоненциальный спад с $\tau = 3.8 \text{ ms}$ (рис. 5, *c*). При возбуждении двугорбовым электронным пучком на общем спаде наблюдается дополнительный максимум, совпадающий по времени с приходом второго импульса электронного пучка (рис. 1, осциллограмма 6).

Для полос люминесценции дырочных центров в области 300-500 nm в сподумене кинетика на динах волн 340, 370 и 400 nm представлена одним максимумом в ближнем послесвечении, достигаемым ко времени $t \approx 20-30 \text{ ns}$ (рис. 6). Далее следует резкий не экспоненциальный спад интенсивности, заканчивающийся приблизительно к $t \approx 170-180 \text{ ns}$. Картина кинетики люминесценции сподумена, зарегистрированная при его облучении электронными пучками наносекундной и субнаносекундной длительности, не изменилась. Таким образом, качественное поведение интенсивности ИКЛ сохраняется при уменьшении длительности возбуждающего электронного пучка до 0.1 ns.

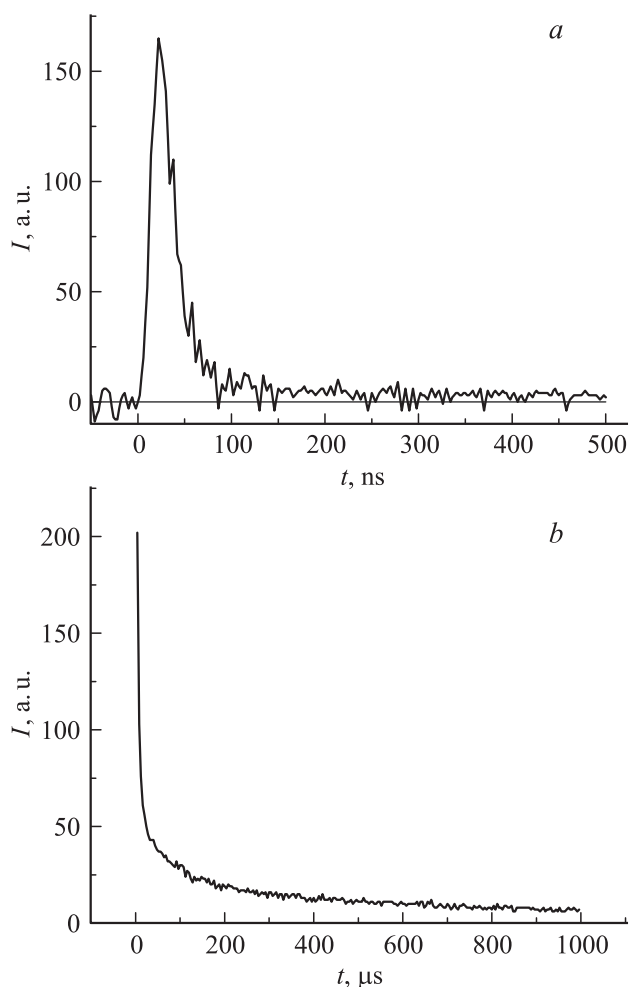


Рис. 6. Кинетика ближнего (*a*) и среднего (*b*) послесвечения сподумена при возбуждении электронным пучком длительностью 10 ns. Излучение регистрировалось с помощью ФЭУ.

Анализ полученных результатов

Сложность поведения интенсивности люминесценции во времени обусловлена непрерывным изменением концентрации электронно-дырочных пар n_e , первоначально создаваемых электронами пучка

$$\frac{dn_e}{dt} = \frac{E_e j_e}{\varepsilon_i e d_e} - B n_e^2 - A n_e. \quad (1)$$

Здесь $\varepsilon_i \approx 3E_g$ — средняя энергия ионизации кристалла, e — заряд электрона, d_e — глубина проникновения электронов пучка в кристалл, B — константа скорости квадратичной рекомбинации электронно-дырочных пар, $A = k_e N_h$ — коэффициент линейной рекомбинации электронно-дырочных пар, k_e — константа скорости захвата „свободного“ электрона дырочным центром с концентрацией N_h . В (1) первый член определяет скорость генерации электронно-дырочных пар электронами пучка. Второй член определяет, в основном, захват электронно-дырочных пар центрами люминесценции (ЦЛ), сопровождающийся возбуждением ЦЛ. Третий линейный член учитывает рекомбинацию непарных свободных электронов и дырок дырочными и электронными центрами, приводящих к их высвечиванию.

В [1,3] показано, что в ближнем послесвечении доминирует излучение электронных и дырочных центров люминесценции. В сподумене имеются собственные дырочные центры SiO_4^{3-} , излучающие в актах захвата ими „свободных“ электронов. Концентрации этих дырочных центров N_h описываются кинетическими уравнениями

$$\frac{dN_h}{dt} = \alpha_n \frac{E_e j_e}{\varepsilon_i e d_e} - k_e n_e N_h. \quad (2)$$

Здесь α_n — доля ионизации радикалов от полной ионизации кристалла электронами пучка.

Совместное решение системы уравнений (1), (2) для интенсивности люминесценции дырочного центра $I_h(t) = h\nu_h A n_e$ показывает, что в ближнем послесвечении сначала реализуется быстрый спад, который упрощенно представляется в виде

$$I_h \approx I_{h0} e^{-At} (a e^{-at} + 1)^\beta \quad (3)$$

где I_{h0} — интенсивность в максимуме, a и β — константы, определяемые значениями A и B ($\beta \approx A/B$), ν_h — частота излучения. Этот спад интенсивности протекает в течение времени, приблизительно равном A^{-1} . После него спад замедляется и становится экспоненциальным с характерным временем $\tau \approx A^{-1}$. На осциллограммах рис. 5 отчетливо прослеживается эта зависимость.

Кинетика интенсивности внутрицентральной люминесценции $I_{CL}(t) = h\nu_{CL} A_i N_i(t)$ определяется кинетикой заселения N_i излучательного уровня ЦЛ (здесь ν_{CL} — частота излучения, A_i — вероятность оптического перехода). В ближнем послесвечении заселение излучательного уровня протекает по схеме дырочного центра (2), в

качестве которого выступают ионизованные электронами пучка центральные ионы центров люминесценции — это Nd^{4+} в YAG и Mn^{3+} в сподумене. Поэтому кинетика интенсивности внутрицентральной люминесценции в ближнем послесвечении подобна кинетике люминесценции дырочного центра. Однако в дальнем послесвечении (при $t > A^{-1}$) ее характер изменяется и, как показано в [3,6], описывается экспоненциальным выражением

$$I_{CL}(t) = I_{CL0} \left[\frac{A^2}{A_i(2A - A_i)} (e^{-A_i t} - e^{-2At} + e^{-A_i t}) \right]. \quad (4)$$

Здесь A_i — полная вероятность распада излучательного уровня ЦЛ, включающая столкновительный и излучательный механизмы распада, I_{CL0} — интенсивность люминесценции в момент времени $t = A^{-1}$, которое в (4) принято за начало (нуль) отсчета. Из (4) видно, что при больших временах жизни излучательных уровней $\tau_i = 1/A_i > (2^{0.5} - 1)A$ в дальнем послесвечении появляется максимум интенсивности при

$$t_{m2} = \frac{1}{|2A - A_i|} \ln \left[\frac{2A^3}{A_i (A^2 + 2AA_i - A_i^2)} \right]. \quad (5)$$

После достижения этого максимума спад интенсивности становится экспоненциальным с характерным временем τ_i . Такая ситуация имеет место для внутрицентральной люминесценции в сподумене (рис. 4). Отсюда следует, что время жизни излучательного уровня 4T_1 иона Mn^{2+} в сподумене составляет 3.8 ms. Как показано на рис. 5, c , экспоненциальный спад излучения, регистрируемый в экспериментах, происходит с $\tau = 3.8$ ms.

При относительно малых временах жизни излучательных уровней $\tau_i < (2^{0.5} - 1)/A$ максимум в дальнем послесвечении отсутствует, а спад интенсивности протекает по экспоненциальному закону, но с характерным временем $\tau = 1/2A$. Такая ситуация наблюдается для внутрицентральной люминесценции иона Nd^{3+} в YAG (рис. 4). Поэтому измеренное в нем характерное время спада люминесценции определяется вероятностью линейной рекомбинации электронно-дырочных пар (1) в YAG $A \approx (3-4) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Как показано на рис. 4, b , в экспериментах имеет место экспоненциальный спад интенсивности с характерными временами $\tau = 1.1 - 1.6 \mu\text{s}$.

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования показали, что уменьшение длительности электронного пучка до десятых долей наносекунды не вызывает существенных изменений механизмов возбуждения импульсной катодолюминесценции и характера ее спектра. Аналитический анализ поведения интенсивности люминесценции во времени и осциллограммы, полученные экспериментально, согласуются друг с другом. Установлено, что при уменьшении длительности электронного пучка (при сохранении амплитуды плотности тока) уменьшается начальная концентрация электронно-дырочных

пар. Это приводит к снижению отношений интенсивностей внутрицентральной люминесценции (с максимумом на $\lambda = 610$ nm) и люминесценции дырочных центров в сподумене (330–350 и 410–440 nm). Отметим, что уменьшение длительности электронного пучка уменьшает радиационную нагрузку на облучаемом образце, что необходимо в ряде исследований.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН с УрО РАН „Сильноточные разряды в газах и разработка электрофизических устройств на их основе“ и Президиума УрО РАН по программе „Исследование люминесцентных и генерационных свойств широкозонных полупроводников и допированных диэлектриков“.

Список литературы

- [1] Соломонов В.И., Михайлов С.Г. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. Екатеринбург: Издательство УрО РАН, 2003. 182 с.
- [2] Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Дейкун А.М. // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 80. № 3. С. 447–458.
- [3] Соломонов В.И. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95. № 2. С.271–278.
- [4] Расулева А.В., Соломонов В.И. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 8. С. 1432–1434.
- [5] Липатов Е.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Тарасенко В.Ф. // Известия вузов. Физика. 2007. № 1. С. 53–57.
- [6] Липатов Е.И., Тарасенко В.Ф., Орловский В.М., Алексеев С.Б., Рыбка Д. В. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 6. С. 29–33.
- [7] Липатов Е.И., Тарасенко В.Ф., Орловский В.М., Алексеев С.Б. // Квантовая электроника. 2005. Т. 35. № 8. С. 745–748.
- [8] Babich L.P., Vesker K.H., Loiko T.V. // IEEE Transaction Plasma Science. 2009. V. 37. N 11. P. 2261–2264.
- [9] Бакиит Е.Х., Бураченко А.Г., Тарасенко В.Ф. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 21. С. 102–110.
- [10] Тарасенко В.Ф., Бакиит Е.Х., Бураченко А.Г., Ломаев М.И., Сорокин Д.А., Шутько Ю.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 4. С. 60–67.
- [11] Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.
- [12] Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.
- [13] Коломийцев А.И., Мейльман М.Л., Володина И.С. и др. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. Вып. 2 С. 365–367.
- [14] Горобец Б.С., Рогожин Ф.Ф. Спектры люминесценции минералов: Справочник. М.: ВИМС, 2001. 312 с.
- [15] Lipatov E.I., Orlovskii V.M., Tarasenko V.F., Solomonov V.I. // Journal of luminescence. 2007. V. 126. N 2. P. 817–821.