

Идентификация полос люминесценции иона Nd^{3+} в алюминатах иттрия $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAlO_3

© А.В. Расулева, В.И. Соломонов

Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: plasma@ier.uran.ru

При комнатной температуре в диапазоне 250–750 nm исследованы спектры импульсной катодолуминесценции иттрий-алюминиевого граната и перовскита, активированных неодимом. Проведена идентификация полос люминесценции, согласно которой все они соотнесены с переходами ионов Nd^{3+} , в том числе с дублетных уровней.

1. Монокристаллы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), активированные ионами Nd^{3+} , обладают исключительным набором спектрально-люминесцентных, теплофизических и механических свойств и широко используются в современной науке и технике [1,2]. Ранее [2–4] при изучении их люминесцентных свойств наблюдалась только интенсивная люминесценция в ИК-области, обусловленная переходами между штарковскими компонентами мультиплета $^4\text{F}_{3/2}$ и $^4\text{I}_{9/2-11/2}$. Позже [5–7] была обнаружена люминесценция в УФ- и видимой областях спектра, причем в [5] предполагается, что при всех видах высокоэнергетического возбуждения люминесценция определяется излучательными переходами только с уровней $^2\text{F}_{5/2}$ и $^2\text{P}_{3/2}$.

В настоящей работе исследовались спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) ИАГ: Nd^{3+} в видимой и УФ-областях ИКЛ сочетает в себе почти все положительные качества электро-, рентгено-, фото- и катодолуминесценции [8]. Мощные импульсные электронные пучки позволяют возбуждать в ИАГ: Nd^{3+} любые энергетические уровни. Поэтому в спектрах ИКЛ можно ожидать найти линии переходов не только с уровней $^4\text{F}_{3/2}$, $^2\text{F}_{5/2}$ и $^2\text{P}_{3/2}$, но и с других.

2. Люминесцентные свойства образцов ИАГ: Nd^{3+} изучались на импульсном катодолуминесцентном анализаторе „КЛАВИ“ [8]. Возбуждение люминесценции осуществлялось на воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2 ns с максимальной энергией электронов 150 ± 10 keV. Спектр регистрировался в виде зависимости интенсивности от длины волны. Измеряемую интенсивность можно представить в виде $I(\lambda) = \left(\sum_{i=1}^N \int_0^{T_e} I(\lambda, t) dt \right) / N$, где N — число импульсов, T_e — экспозиция (10 ms). Спектральное разрешение прибора 2 nm. Диапазон длин волн составляет 250–750 nm. Абсолютное систематическое отклонение от линейности шкалы (разность табличных значений длин волн и измеренных на этой шкале) равно ± 0.75 nm.

В качестве образцов использовались монокристалл ИАГ: Nd^{3+} , выращенный в ЦНИИ „Полус“ (Москва), нанопорошки ИАГ: Nd^{3+} , изготовленные золь-гель-методом в Институте низких температур и структурных

исследований (Вроцлав, Польша), а также микропорошок ИАГ: Nd^{3+} из НИИ „ГИРедМет“ (Москва).

3. На рис. 1 приведен спектр ИКЛ монокристалла ИАГ: Nd^{3+} в спектральном диапазоне 250–650 nm. Анализ показал, что в нем присутствуют только полосы внутрицентральной люминесценции Nd^{3+} . Мультиплеты иона Nd^{3+} в ИАГ имеют очень развитую штарковскую структуру. Поэтому спектр является сложным, насыщен тонкими линиями Nd^{3+} . Идентичные полосы, длины волн которых совпадают с учетом погрешности, зарегистрированы нами и в нанопорошках ИАГ: Nd^{3+} , отожженных при 900, 1050 и 1200°C.

Кинетические исследования выявили, что в спектре присутствуют полосы как интеркомбинационных (запрещенных) переходов между уровнями с разной мультиплетностью, так и разрешенных переходов. Характерное время жизни интеркомбинационных переходов порядка 1 ms, в кинетике этих полос наблюдается два максимума интенсивности свечения [8]. Система полос в диапазоне 250–350 nm соответствует переходам с уровня $^2\text{F}_{5/2}$ на уровни $\text{I}_{9/2-15/2}$, что согласуется с данными ра-

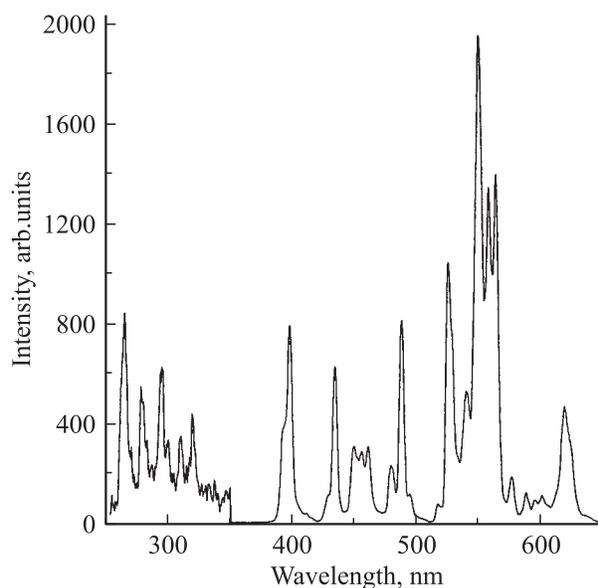


Рис. 1. Спектр ИКЛ монокристалла ИАГ: Nd^{3+} .

Таблица 1. Идентификация полос ИКЛ Nd³⁺ в ИАГ

| Длина волны, nm | Переход | Длина волны, nm | Переход |
|-----------------|--|-----------------|---|
| 265.6 | ² F _{5/2} (37 850) → ⁴ I _{9/2} (199) | 495.3 | ⁴ G _{11/2} (21 029) → ⁴ I _{9/2} (857) |
| 278.5 | ² F _{5/2} (37 850) → ⁴ I _{11/2} (2002) | 517.8 | ² K _{13/2} + ² G _{9/2} (19 620) → ⁴ I _{9/2} (308) |
| 295.2 | ² F _{5/2} (37 850) → ⁴ I _{13/2} (3930) | 525.7 | ² K _{13/2} + ² G _{9/2} (19 154) → ⁴ I _{9/1} (130) |
| 300.6 | ² F _{5/2} (37 850) → ⁴ I _{13/2} (4507) | 540.4 | ⁴ G _{7/2} (18 822) → ⁴ I _{9/2} (308) |
| 310.8 | ² F _{5/2} (37 850) → ⁴ I _{15/2} (5757) | 549.8 | ⁴ G _{9/2} (20 730) → ⁴ I _{11/2} (2521) |
| 319.4 | ² F _{5/2} (37 850) → ⁴ I _{15/2} (6570) | 558.0 | ² D _{5/2} (23 674) → ⁴ I _{15/2} (5757) |
| 398.2 | ² P _{3/2} (25 994) → ⁴ I _{9/2} (857) | 563.8 | ² D _{5/2} (23 674) → ⁴ I _{15/2} (5933) |
| 434.5 | ² P _{1/2} (23 155) → ⁴ I _{9/2} (130) | 577.2 | ² P _{1/2} (23 155) → ⁴ I _{15/2} (5812) |
| 456.3 | ⁴ D _{3/2} (27 670) → ⁴ I _{15/2} (5757) | 588.5 | ⁴ G _{5/2} (16 992) → ⁴ I _{9/2} (0) |
| 461.5 | ⁴ D _{3/2} (27 670) → ⁴ I _{15/2} (5963) | 595.2 | ⁴ G _{5/2} (16 992) → ⁴ I _{9/2} (199) |
| 480.1 | ⁴ G _{11/2} (21 029) → ⁴ I _{9/2} (199) | 601.3 | ⁴ G _{5/2} (16 849) → ⁴ I _{9/2} (199) |
| 488.6 | ⁴ G _{9/2} (20 773) → ⁴ I _{9/2} (308) | 618.9 | ⁴ G _{5/2} (16 992) → ⁴ I _{9/2} (857) |

боты [5]. Результаты идентификации приведены в табл. 1. Неидентифицированной осталась только одна линия с длиной волны 450.2 nm.

В спектрах ИКЛ микропорошка обнаружены новые полосы, отличающиеся от полос иона Nd³⁺ в ИАГ. Из рис. 2 видны отличительные особенности этих спектров.

Для выяснения природы новых полос был проведен рентгеноструктурный анализ, который выявил в данном порошке три фазы: моноклинную (Y₄Al₂O₉), перовскит (YAlO₃) и гранат (Y₃Al₅O₁₂). Было сделано предположение, что наличие новых полос связано с присутствием иона Nd³⁺ в YAlO₃, так как именно эта фаза является основной. Мультиплеты иона Nd³⁺ в ИАГ и перовските практически совпадают. Хотя различие энергий одинаковых мультиплетов небольшое, это заметно сказывается на спектре (рис. 2). В табл. 2 представлена наиболее

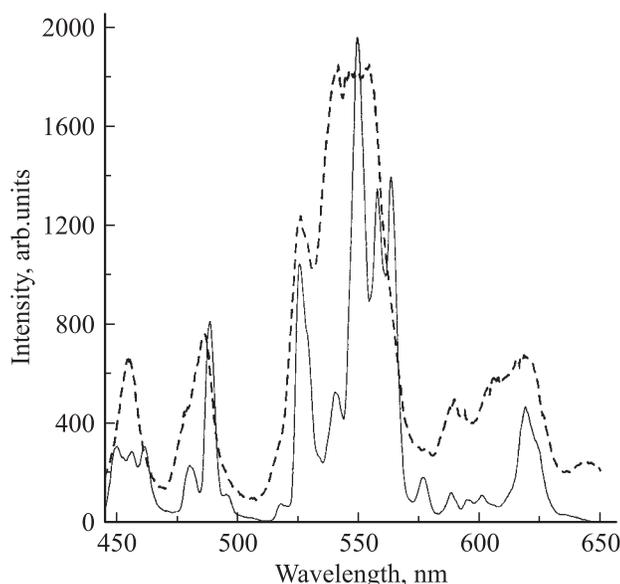


Рис. 2. Спектры ИКЛ монокристалла (сплошная линия) и микропорошка (штриховая линия).

вероятная идентификация полос Nd³⁺ в перовските, которая проводилась с учетом того, что в образовании новых полос участвуют те же мультиплеты, что и в ИАГ.

Таблица 2. Идентификация полос ИКЛ Nd³⁺ в перовските

| Длина волны, nm | Переход |
|-----------------|--|
| 455.7 | ² P _{3/2} (25 981) → ⁴ I _{13/2} (4021) |
| 478.0 | ⁴ G _{11/2} + ² K _{15/2} + ² D _{3/2} (21 580) → ⁴ I _{9/2} (671) |
| 486.4 | ⁴ G _{11/2} + ² K _{15/2} + ² D _{3/2} (21 231) → ⁴ I _{9/2} (671) |
| 541.9 | ⁴ G _{7/2} (18 975) → ⁴ I _{9/2} (500) |
| 545.0 | ⁴ G _{7/2} (18 846) → ⁴ I _{9/2} (500) |
| 546.9 | ⁴ G _{7/2} (18 975) → ⁴ I _{9/2} (671) |
| 554.7 | ² D _{5/2} (23 759) → ⁴ I _{15/2} (5757) |
| 603.3 | ⁴ G _{9/2} (20 865) → ⁴ I _{13/2} (4291) |
| 606.1 | ⁴ G _{9/2} (20 955) → ⁴ I _{13/2} (4446) |
| 608.0 | ⁴ G _{9/2} (20 894) → ⁴ I _{13/2} (4446) |
| 644.3 | ⁴ G _{11/2} + ² K _{15/2} + ² D _{3/2} (21 276) → ⁴ I _{15/2} (5757) |

Таким образом, детальное исследование спектра ИКЛ ионов неодима показало, что эти ионы интенсивно люминесцируют в УФ- и видимой областях. Спектр люминесценции имеет вид узких линий, которые могут быть использованы для обнаружения и контроля содержания примеси неодима не только в структурах типа граната, но и в перовските.

Список литературы

- [1] Б.И. Минков. Влияние ионизирующих излучений на оптические и лазерные свойства монокристаллов ИАГ:Nd. НИИТЭХИМ, М. (1985). 92 с.
- [2] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975). 256 с.
- [3] П.П. Феофилов, В.А. Тимофеева, М.Н. Толстой, Л.М. Беляев. Опт. и спектр. **19**, 5, 817 (1965).

- [4] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. Наука, М. (1976). 266 с.
- [5] А.И. Коломийцев, М.Л. Мейльман, И.С. Володина, М.В. Чукичев, А.Г. Смагин, Х.С. Багдасаров. Люминесценция активированных неодимом кристаллов иттрий-алюминиевого граната в УФ и видимой областях при высокоэнергетическом возбуждении. Всесоюз. заочн. инженерно-строит. ин-т, М. (1982). 15 с.
- [6] Х.С. Багдасаров, И.С. Володина, А.И. Коломийцев, М.Л. Мейльман, А.Г. Смагин. Квантовая электрон. **9**, 6, 1158 (1982).
- [7] А.И. Коломийцев, М.Л. Мейльман, И.С. Володина, М.В. Чукичев, А.Г. Смагин, Х.С. Багдасаров. Опт. и спектр. **56**, 2, 365 (1984).
- [8] В.И. Соломонов, С.Г. Михайлов. Импульсная катодолуминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. УрО РАН, Екатеринбург (2003). 182 с.