

УДК 544.22.022.342; 535.34; 535.37

**Я.А. Жидачевський¹, Д.Ю. Сугак^{1,2}, І.І. Сиворотка²,
І.Д. Борщичин¹, А.П. Лучечко³**¹ Національний університет "Львівська політехніка",² Науково-виробниче підприємство "Карат", м. Львів,³ Львівський національний університет імені Івана Франка

ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ YAG ТА YAG:Nd В ДІАПАЗОНІ ТЕМПЕРАТУР 300–700 К

*Ó Жидачевський Я.А., Сугак Д.Ю., Сиворотка І.І., Борщичин І.Д., Лучечко А.П., 2011***Ya.A. Zhydachevskii, D.Yu. Sugak, I.I. Syvorotka,
I.D. Borshchyshyn, A.P. Luchecko**

THERMOLUMINESCENT PROPERTIES OF YAG AND YAG:Nd NANOCRYSTALLINE POWDERS IN THE 300–700 K TEMPERATURE RANGE

Ó Zhydachevskii Ya.A., Sugak D.Yu., Syvorotka I.I., Borshchyshyn I.D., Luchecko A.P., 2011

Робота присвячена експериментальному дослідженню термолюмінесцентних (ТЛ) властивостей нанокристалічних та полікристалічних зразків YAG в діапазоні температур 300–700 К. Досліджувались нанорозмірні порошки YAG, одержані методом золь-гель, як номінально бездомішкові, так і леговані іонами неодиму, а також полікристалічні зразки YAG, леговані марганцем, одержані плавленням в інертній атмосфері. Робота містить аналіз процесів захоплення та рекомбінації носіїв заряду за участі власних точкових дефектів структури та домішкових іонів.

Ключові слова: YAG; золь-гель метод; термолюмінесценція; точкові дефекти.

The work is devoted to experimental study of thermoluminescent (TL) properties of nanocrystalline and polycrystalline YAG samples in the 300–700 K temperature range. In particular, nominally pure and neodymium-doped YAG nanopowders obtained by sol-gel method as well as manganese-doped polycrystalline YAG obtained by melting technique have been studied. The work contains analysis of the trapping and recombination processes with participation of intrinsic point defects and dopant ions.

Key words: YAG; sol-gel method; thermoluminescence; point defects.

Вступ

Монокристали ітрій-алюмінієвого гранату $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) є відомою матрицею сучасних твердотільних лазерів. Протягом останнього десятиріччя велика кількість наукових робіт, присвячених YAG, спрямовані на одержання нанорозмірних порошків (кераміки) та дослідження їхніх структурних, оптичних та люмінесцентних властивостей, що зумовлено можливістю одержання прозорої кераміки YAG, придатної для застосування у квантовій електроніці (див. напр. [1–3]).

Також нещодавно було показано, що нанокристали YAG, леговані рідкісноземельними елементами, є ефективними фосфорами, потенційно придатними для дозиметрії іонізуючого випромінювання на основі явища термічно- чи оптично стимульованої люмінесценції [4, 5].

Крім того термостимульована люмінесценція за рахунок можливості спостереження процесів захоплення та рекомбінації вільних носіїв заряду є одним із ефективних методів дослідження власних та домішкових точкових дефектів структури широкозонних матеріалів.

Тому метою цієї роботи було дослідження термолюмінесцентних (ТЛ) властивостей нанопорошків номінально бездомішкового YAG та YAG, легованого іонами неодиму, в діапазоні температур 300–700 К. Досліджувані зразки попередньо піддавалися опроміненню гамма-квантами.

З метою порівняння у роботі також наведені результати для полікристалічних зразків YAG, легованих іонами марганцю. Вибір іонів марганцю легуючою домішкою зумовлений тим, що, як було показано нами раніше [6], у споріднених кристалах ітрій-алюмінієвого перовськіту (YAP) іони марганцю під час термолюмінесценції виступають ефективними центрами рекомбінаційного світіння.

Методики експериментів

Нанорозмірні порошки YAG були одержані методом золь-гель у науково-виробничому підприємстві «Карат». Зразки для досліджень виготовлялися у вигляді таблеток розміром $\varnothing 6 \times 0.5$ мм пресуванням відповідних порошків. Досліджувалися зразки такого номінального складу: 1) бездомішковий YAG; 2) YAG:Nd (1 мол. %); 3) YAG:Nd (2 мол. %); 4) YAG:Nd (3 мол. %); 5) YAG:Nd (4 мол. %).

Полікристалічні зразки YAG:Mn,Si ($Y_{3-x}Mn_xAl_{5-x}Si_xO_{12}$, $x=0,003$), що досліджувалися з метою порівняння, були одержані комбінованим методом твердофазного синтезу та дугової плавки в інертній атмосфері.

Для записування кривих термосвітіння використовувався лабораторний термолюмінесцентний зчитувач, обладнаний фотопомножувачем Hamamatsu R928. Для записування спектрів термолюмінесценції використовувався монохроматор Triax 320 (Jobin Yvon-Spex) із CCD-камерою із можливістю записування спектрів у діапазоні 200–1000 нм.

Контрольоване опромінення зразків гамма-квантами здійснювалось за допомогою джерела „Исследователь” на основі ^{60}Co з потужністю дози опромінення близько 1 кГр/год.

Експериментальні результати та їх обговорення

Характерна крива термосвітіння досліджуваних нанопорошків YAG наведена на рис. 1. Як видно з рисунка, крива термосвітіння характеризується двома основними піками термосвітіння з максимумами поблизу 400 та 450 К. Також спостерігається менш інтенсивний пік ТЛ поблизу 570 К. Для всіх досліджуваних нанопорошків YAG характер кривої термосвітіння був ідентичним, проте інтенсивність спостережуваного термосвітіння була різною для різних зразків – істотно зменшувалась у ряді: YAG, YAG:Nd (1 мол. %), YAG:Nd (2 мол. %), YAG:Nd (3 мол. %), а для зразка YAG:Nd (4 мол. %) нам взагалі не вдалося зареєструвати термосвітіння.

Спостережувані криві термосвітіння із піками поблизу 400, 450 та 570 К можна вважати характерними для структури YAG, оскільки подібні криві з відповідними піками ТЛ спостерігались як у монокристалах, вирощених методом Чохральського [7, 8], так в нанокристалічному YAG одержаному методом преципітації [4, 5].

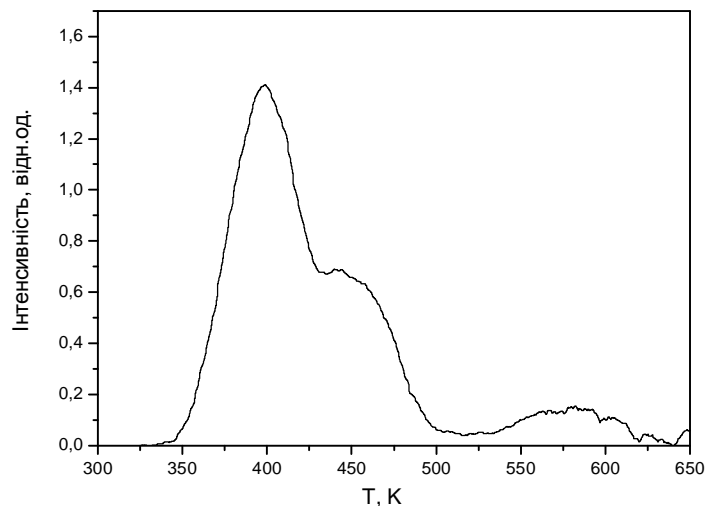


Рис. 1. Характерна крива термосвітіння зразків нанорозмірних порошків YAG, опроміненних гамма-квантами ($D = 0,1$ кГр). Швидкість лінійного нагрівання 1 К/с

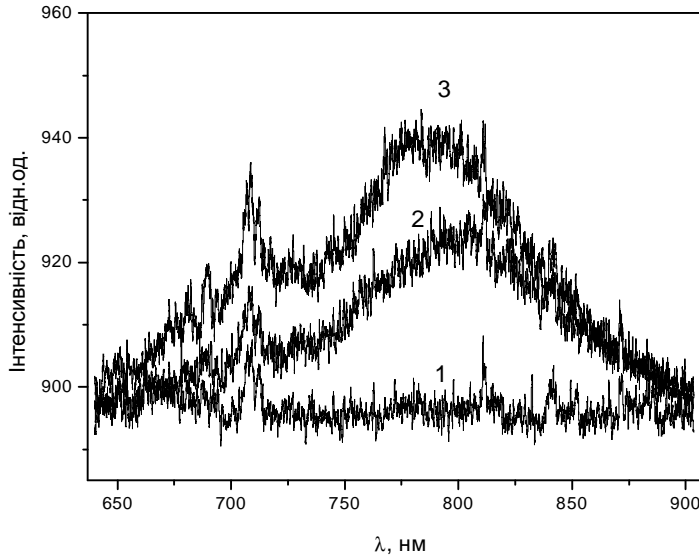


Рис. 2. Спектри термолюмінесценції номінально чистого нанорозмірного порошку YAG, опроміненого гамма-квантами ($D = 0,1 \text{ кГр}$), зареєстровані за температури: 300 K (1), 380 K (2) та 400 K (3)

Спектри термосвічення досліджуваних нанопорошків YAG подані на рис. 2–4. Як видно з рис. 2, спектр випромінювання номінально бездомішкового зразка YAG являє собою широкую смугу в червоній області спектра з максимумом в околі 800 нм, зумовлену, очевидно, наявністю власних дефектів структури нанокристалів. Вузкий пік у спектрі в околі 710 нм є експериментальним артефактом, оскільки спостерігається і за кімнатної температури, коли термосвічення є відсутнім. Потрібно відзначити, що отриманий нами спектр випромінювання істотно відрізняється від спектра термолюмінесценції, спостережуваного для полікристалічних зразків із нестачею кисню (YAG:C), досліджу-

ваних в роботі [9]. У цій роботі свічення спостерігалось у синій ділянці спектра.

Спектр термосвічення зразків YAG:Nd (1 мол. %) (рис. 3) являє собою суперпозицію широкої смуги в околі 800 нм та вузьких ліній в околі 900 та 950 нм, зумовлених, очевидно, $f-f$ переходами в іоні Nd^{3+} . Привертає увагу той факт, що із збільшенням концентрації іонів Nd^{3+} інтенсивність широкої смуги в околі 800 нм зменшується. Так, для зразків YAG:Nd (2 мол. %) смуга випромінювання в околі 800 нм є вже практично відсутньою (див. рис. 4). Інтенсивність термосвічення іонів Nd^{3+} також істотно зменшується із збільшенням їх концентрації вище 2 мол. %, що можна пояснити концентраційним гасінням.

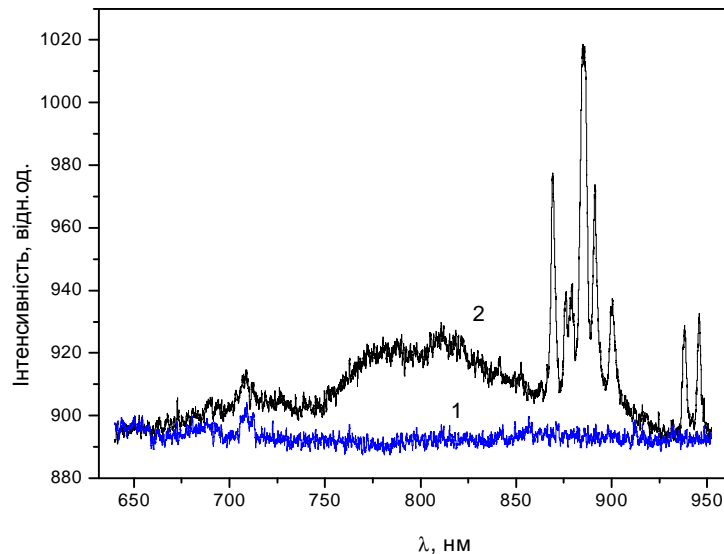


Рис. 3. Спектри термолюмінесценції нанорозмірного порошку YAG:Nd (1 мол. %), опроміненого гамма-квантами ($D = 0,1 \text{ кГр}$), зареєстровані за температур: 300 K (1) та 400 K (2)

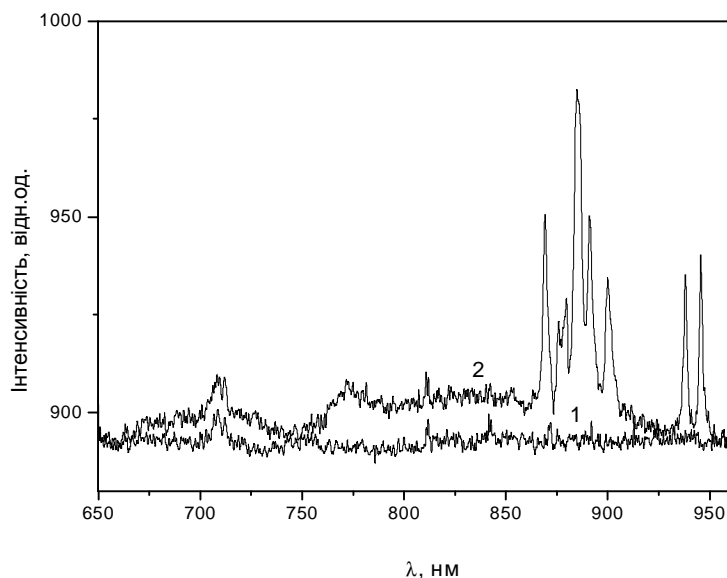


Рис. 4. Спектри термолюмінесценції нанорозмірного порошку $YAG:Nd$ (2 мол. %), опроміненого гамма-квантами ($D = 0,1$ кГр), зареєстровані за температур: 300 К (1) та 400 К (2).

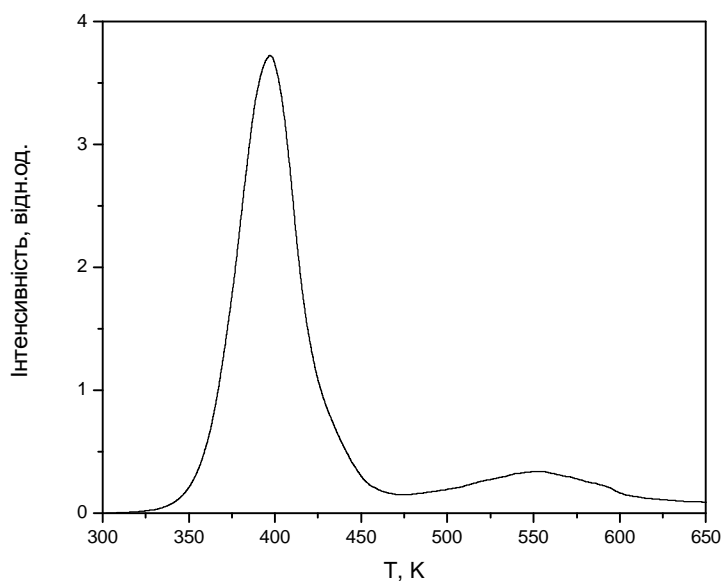


Рис. 5. Крива термосвічення полікристалічних зразків $YAG:Mn,Si$ після їх опромінення гамма-квантами ($D = 0,5$ кГр), Швидкість лінійного нагрівання 0,4 К/с

З метою порівняння також вимірювали криві термосвічення та спектри термолюмінесценції полікристалічних зразків $YAG:Mn,Si$. Криві термосвічення цих зразків (рис. 5) мають структуру, подібну до кривих термосвічення нанопорошків YAG , відрізняючись хіба що порівняно меншою інтенсивністю піка поблизу 450 К. Спектри термолюмінесценції цих зразків (рис. 6) являють собою широку складну смугу випромінювання із максимумами в околі 600 та 730 нм, яку можна пов'язати із випромінюванням іонів Mn^{3+} , що займають октаедричні позиції в структурі гранату [10].

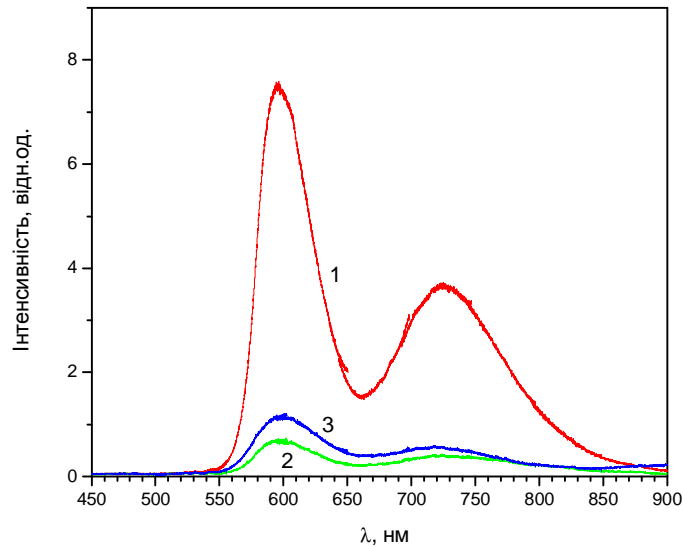


Рис. 6. Спектри термолюмінесценції полікристалічних зразків YAG:Mn,Si, опромінені гамма-квантами ($D = 0,5$ кГр), зареєстровані за температур: 400 К (1), 450 К (2) та 570 К (3)

Потрібно відзначити також порівняно низьку (меншу на один-два порядки) інтенсивність термосвічення нанопорошків YAG порівняно із полікристалічними зразками. Цю відмінність можна пояснити особливостями технології одержання матеріалів. Нанопорошки, одержані низькотемпературним методом золь-гель, характеризуються низькою концентрацією дефектів заміщення, таких, як Y_{Al} чи Al_Y , тоді як зразки, одержані способом плавлення вихідного матеріалу, можуть містити дефекти такого роду у значних концентраціях. Ці дефекти можуть виступати центрами захоплення носіїв заряду, що виникають під час опромінення гамма-квантами.

Висновки

В результаті проведених досліджень показано, що криві термосвічення усіх досліджуваних зразків YAG характеризуються трьома основними піками термосвічення з максимумами в околі 400, 450 та 570 К. Щоправда співвідношення інтенсивностей цих піків термосвічення дещо відрізняється для нано- та полікристалічних зразків. Ті самі піки ТЛ є характерними і для YAG, отриманих за іншими технологіями [4, 5, 7, 8]

Зразки, одержані низькотемпературним методом золь-гель, характеризуються істотно нижчою інтенсивністю термосвічення порівняно із зразками, одержаними шляхом плавлення вихідного матеріалу, що може бути зумовлене меншою концентрацією дефектів заміщення у нанокристалах, одержаних золь-гель методом.

Аналіз спектрів термосвічення показує, що у номінально бездомішкових зразках нарозмірних порошків YAG спостерігається термосвічення в околі 800 нм, за яке відповідальні власні дефекти структури YAG, тоді як у зразках, легованих іонами Nd^{3+} , спостерігається характерне випромінювання цих іонів. Із збільшенням концентрації іонів Nd^{3+} вище 2 мол. % спостерігається концентраційне гасіння термолюмінесценції іонів неодиму. Із збільшенням концентрації неодиму також понижується інтенсивність термолюмінесценції у смугі, пов'язаній з власними дефектами.

У зразках YAG, легованих іонами марганцю, центрами свічення виступають іони Mn_{Al}^{3+} .

Отже, можна вважати встановленим, що пастками, з яких звільняються носії заряду під час нагрівання, є дефекти, характерні для структури YAG, незалежно від методу отримання матеріалу, а центрами свічення виступають точкові дефекти та/або іони домішок.

1. Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б., Комаров А.А., Шемет В.В. Нанопорошки оксидов иттрия и алюмоиттриевого граната и лазерные нанокерамики на их основе // Нанотехника: Инженерный

- журн. – 2006. – № 3. – С. 62–69. 2. Лемешев Д.О., Лукин Е.С., Макаров Н.А., Попова Н.А. Перспективы создания новых оптически прозрачных материалов на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната (обзор) // *Стекло и керамика*. 2008. – № 4. – С. 25–27. 3. Jiang Li, Yusong Wu, Yubai Pan, Jingkun Guo. Fabrication of Cr^{4+} , Nd^{3+} :YAG transparent ceramics for self-Q-switched laser // *J. of Non-Crystalline Solids*. 2006. – Vol. 352. – P. 2404–2407. 4. Rodriguez R.A., De la Rosa E., Diaz-Torres L.A., Salas P., Melendrez R., Barboza-Flores M. Thermoluminescence characterization of Tb^{3+} and Ce^{3+} doped nanocrystalline $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ exposed to X- and β -ray irradiation // *Opt. Materials*. 2004. – Vol. 27. – P. 293–299. 5. Rodriguez R.A., De la Rosa E., Salas P., Melendrez R., Barboza-Flores M. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of nanocrystalline Er^{3+} and Yb^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ exposed to β -rays // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. – Vol. 38. – P. 3854–3859. 6. Zhdachevskii Ya., Durygin A., Suchocki A., Matkovskii A., Sugak D., Loutts G.B., Noginov M.A. Radiation and thermally induced effects in $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ crystals // *J. Lumin.* 2004. – Vol. 109. – P. 39–49. 7. Wisniewski K., Koepke Cz., Wojtowicz A.J., Drozdowski W., Grinberg M., Kaczmarek S.M., Kisielewski J. Excited state absorption and thermoluminescence in Ce and Mg doped yttrium aluminum garnet // *Acta Phys. Pol. A*. 1999. – Vol. 95. – P. 403–412. 8. Vedda A., Di Martino D., Martini M. et al. Trap levels in Y-aluminum garnet scintillating crystals // *Radiat. Measur.* 2004. – Vol. 38. – P. 673–676. 9. Kulkarni M.S., Muthe K.P., Rawat N.S. et al. Carbon doped yttrium aluminum garnet (YAG:C) – A new phosphor for radiation dosimetry // *Radiat. Measur.* 2008. – Vol. 43. – P. 492–496. 10. Kück S., Hartung S., Hurling S., Petermann K., Huber G. Optical transitions in Mn^{3+} -doped garnets // *Phys. Rev. B* 1998. – Vol. 57. – P. 2203–2216.