

Спектрально-кинетические свойства люминесценции оксидной (Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3) и фторидной (MgF_2 , BaF_2) керамики при импульсном электронном облучении

А.А. Карнаухова, В.Ю. Яковлев*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

**meleshko@tpu.ru*

Аннотация. В работе исследовались образцы керамики оксидов металлов (Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3) и фторидов металлов (MgF_2 , BaF_2), синтезированной радиационным методом. Спектральные и кинетические зависимости люминесценции образцов при их облучении пучком электронов были зарегистрированы методом импульсной спектрометрии с временным разрешением. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с известными данными по монокристаллическим образцам.

Ключевые слова: оксидная керамика, фторидная керамика, катодоллюминесценция.

1. Введение

Керамики YAG с активаторами являются перспективными материалами, в том числе для использования в качестве люминофоров для светодиодов. Синтез тугоплавкой керамики является сложным и долгим процессом. Некоторое время назад был предложен иной, намного более быстрый метод – метод синтеза люминесцентной керамики в поле мощного потока высокоэнергетических электронов [1]. В рамках проекта по синтезу и исследованию свойств созданных керамик был синтезирован ряд образцов различных соединений, для которых необходимо изучить закономерности люминесценции. В данной работе исследовались спектрально-кинетические закономерности катодоллюминесценции (КЛ) радиационно синтезированных образцов керамики оксидов и фторидов металлов.

Синтез оксидной керамики по принципиально новой технологии требует всестороннего изучения свойств этой керамики. В том числе изучение свойств простых оксидов, являющихся компонентами более сложных люминофоров. Целью данной работы является исследование спектрально-кинетических закономерностей катодоллюминесценции (КЛ) образцов керамики оксидов и фторидов металлов, полученных методом радиационного синтеза, и сравнение полученных результатов с известными данными по монокристаллическим образцам.

2. Образцы и методика эксперимента

Для исследований использовались образцы керамики оксидов металлов (Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3), в том числе с примесью 0.5 вес.% Ce_2O_3 , и фторидов металлов (MgF_2 , BaF_2), синтезированной радиационным методом [1]. Следует отметить, что полученные методом радиационного синтеза образцы оксидной керамики, в отличие от монокристаллических образцов, представляют собой механически непрочные стекловидные образования. Тогда как прочность образцов фторидной керамики существенно выше и сопоставима с монокристаллическими образцами.

КЛ образцов возбуждалась электронным пучком длительностью $t_{1/2} = 10$ нс, средней энергией электронов в импульсе 250 кэВ и плотностью энергии 0.05 Дж/см². Измерения спектрально-кинетических характеристик КЛ образцов проводились с помощью монохроматора МДР-3, фотоумножителя ФЭУ-106 и осциллографа LECROY WR6030A с временным разрешением 7 нс.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектры и кинетики КЛ Ga₂O₃

Спектр КЛ Ga₂O₃, зарегистрированный в момент максимума вспышки люминесценции, представлен широкой полосой в области 2.5–4 эВ с максимумом около 3.4 эВ. На Рис. 1 приведен спектр, снятый в момент максимума вспышки люминесценции и через 200 нс. Вид кривой затухания КЛ при 3.44 эВ представлен на Рис. 2. Можно видеть, что затухание КЛ Ga₂O₃ происходит по неэлементарному закону. Во вспышке присутствует быстрый экспоненциальный компонент с характеристическим временем затухания 40 нс, а также медленный гиперболический (1):

$$I(t) = 0.83/(1+2.7 \cdot t)^2 + 1.35 \cdot \exp(-t/0.04). \quad (1)$$

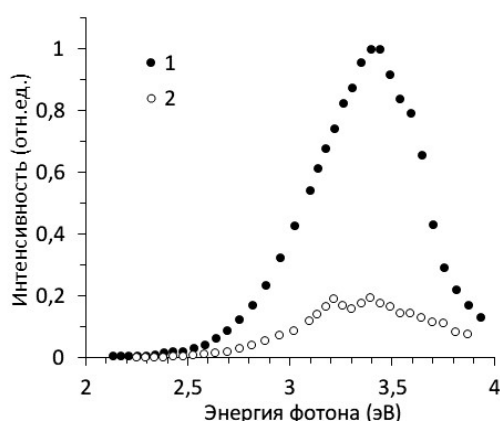


Рис. 1. Спектр КЛ Ga₂O₃:

1 – в момент максимума вспышки; 2 – через 200 нс.

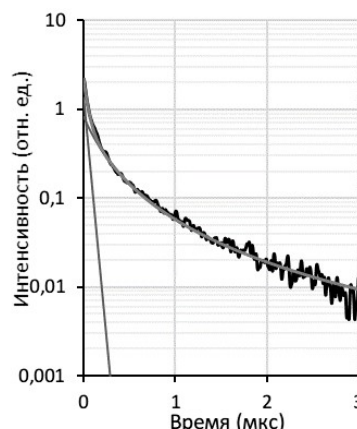


Рис. 2. Кривая затухания КЛ Ga₂O₃ при 3.44 эВ.

Выделенный нами спектр быстрого компонента (Рис. 3) может быть разложен на две полосы гауссовой формы с максимумами при 3.05 и 3.45 эВ и шириной 0.47 эВ. Близкие по положению полосы наблюдались авторами [2] в монокристаллах β-Ga₂O₃ при непрерывном облучении электронами и связывались с люминесценцией точечных дефектов.

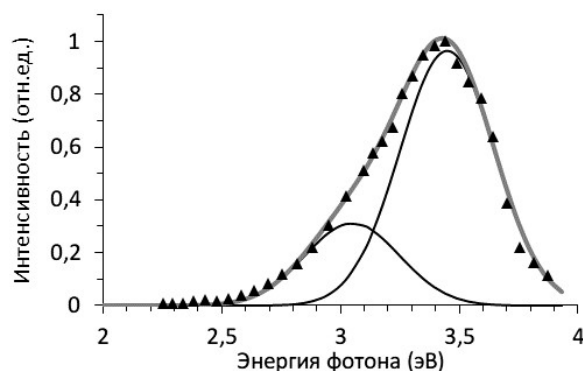


Рис. 3. Спектр быстрого компонента КЛ Ga₂O₃. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результат аппроксимации.

3.2. Спектры и кинетики КЛ Al₂O₃

Что касается образцов керамик Al₂O₃, то их спектрально-кинетические параметры затруднительно согласовать с данными по монокристаллам. В ходе исследования нами были измерены спектры КЛ образцов Al₂O₃ и Al₂O₃:Ce 0.5% в области 1.3–5.3 эВ. Как можно

видеть из данных Рис. 4, наиболее интенсивное свечение наблюдается в УФ области и представляет собой широкую полосу. В ней можно выделить элементарные полосы с пиками при около 5 эВ и 4.3 эВ, а в образцах с примесью Ce_2O_3 дополнительно появляется полоса при 3.4 эВ. Полоса при 4.3 эВ наблюдалась ранее при облучении $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ тяжелыми ионами, однако природа ее однозначно не была определена.

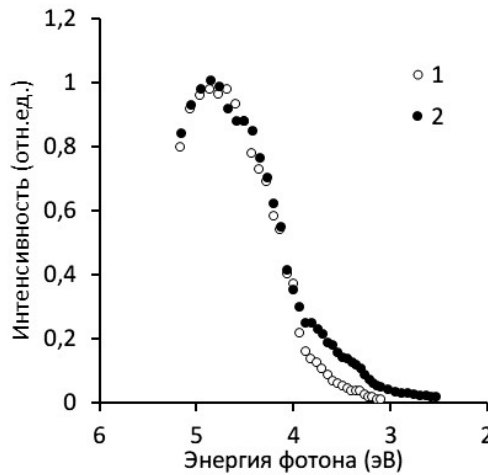


Рис. 4. Спектры КЛ образцов Al_2O_3 (1) и $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 0.5% (2).

3.3. Спектры и кинетики КЛ Y_2O_3

Проведены измерения спектрально-кинетических характеристик КЛ образцов Y_2O_3 и Y_2O_3 с добавлением 0.5 вес.% Ce_2O_3 . В целом, их спектры, зарегистрированные по амплитудным значениям вспышки, схожи (см. Рис. 5 и 6) и представляют собой широкую полосу в области 2.5–4.5 эВ, однако свечение Y_2O_3 с церием затухает значительно быстрее. К моменту времени 500 нс после максимума импульса КЛ значения интенсивности настолько малы, что их не удалось зарегистрировать (Рис. 6, кривая 2). Спектры медленного и быстрого компонентов затухания образца Y_2O_3 хорошо описываются полосами с параметрами $E_{\text{макс}} = 2.92$ эВ, FWHM = 0.86 эВ и $E_{\text{макс}} = 3.5$ эВ, FWHM = 0.89 эВ, соответственно. В спектре образца КЛ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ присутствует только полоса при 3.5 эВ с FWHM = 0.89 эВ.

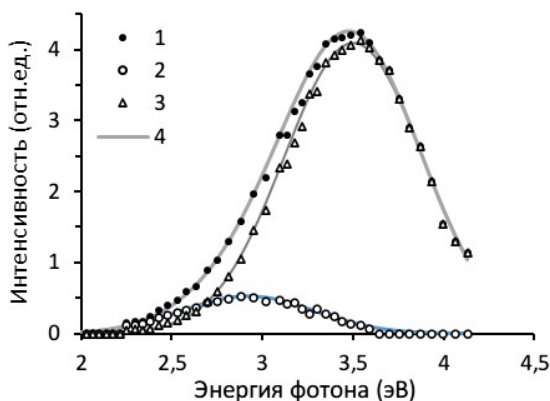


Рис. 5. Спектры КЛ Y_2O_3 . 1 – по амплитудным значениям вспышки; 2 – через 500 нс; 3 – спектр быстрого компонента; 4 – аппроксимация суммой полос гауссовой формы.

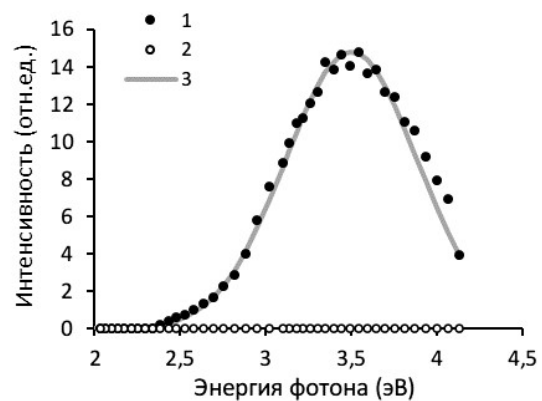


Рис. 6. Спектры КЛ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 0.5%. 1 – по амплитудным значениям вспышки; 2 – через 500 нс; 3 – аппроксимация суммой полос гауссовой формы.

Следует отметить также, что интенсивность вспышки КЛ образца, содержащего церий, была более чем в 10 раз ниже, чем у образца без церия. То есть, введение церия привело к общему снижению выхода КЛ и уменьшению вклада сравнительно длительных процессов, связанных с преобразованием энергии возбуждения.

3.4. Спектры и кинетики MgF_2 и BaF_2

На Рис. 7 приведены результаты измерения спектров КЛ образцов керамики MgF_2 и BaF_2 . В спектре MgF_2 в области 2–4 эВ доминирует полоса при 3 эВ шириной 0.33 эВ, в спектре BaF_2 в области 2–5 эВ выделяется полоса при 4.2 эВ шириной 0.86 эВ.

В отличие от оксидной керамики, спектральные характеристики образцов керамик MgF_2 , BaF_2 показывают хорошее соответствие с данными по монокристаллам этих соединений. Форма и положение спектров с пиками при 3 эВ для MgF_2 и 4.2 эВ для BaF_2 практически повторяют данные [3]. Это говорит о том, что в соединениях с ионной связью, независимо от их структуры (керамика или монокристалл), в значительной степени сохраняется ближний порядок и образуются подобные центры свечения.

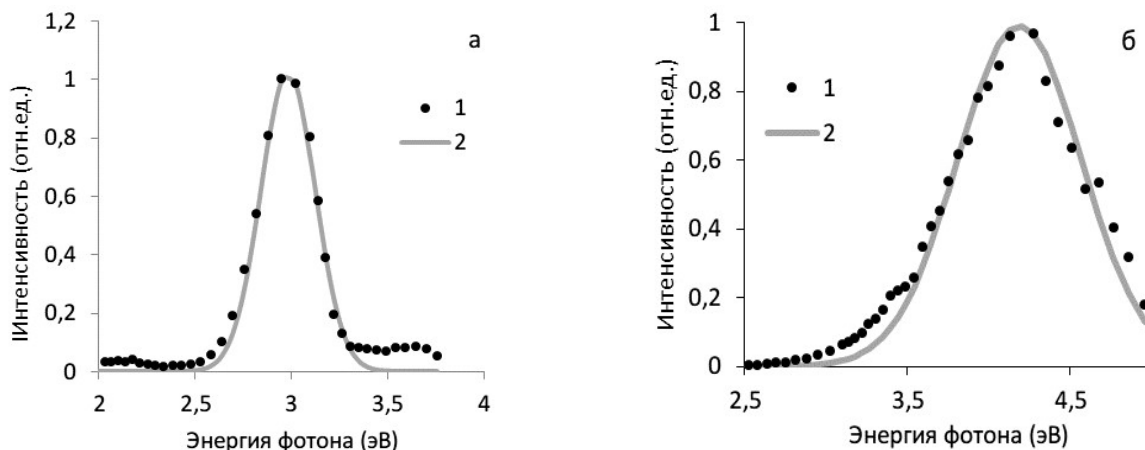


Рис. 7. Спектры КЛ образцов MgF_2 (а) и BaF_2 (б). 1 – экспериментальные данные, 2 – результат аппроксимации.

4. Заключение

Исследование спектрально-кинетических закономерностей КЛ образцов керамики оксидов и фторидов металлов, полученных методом радиационного синтеза, показало, что все изученные соединения имеют максимум спектра КЛ в области 3–5 эВ. Затухание КЛ Ga_2O_3 происходит по неэлементарному закону. Во вспышке присутствует быстрый экспоненциальный компонент и медленный гиперболический. Причем спектр быстрого компонента быть разложен на две полосы (3.05 и 3.45 эВ), близкие по положению к наблюдавшимся авторами [2] в монокристаллах $\beta-Ga_2O_3$ при непрерывном электронном облучении и связывавшимися с люминесценцией точечных дефектов.

В спектрах КЛ Al_2O_3 можно выделить элементарные полосы с максимумами при 5 эВ и 4.3 эВ, а в образцах с примесью Se_2O_3 дополнительно пик при 3.4 эВ, который наблюдался ранее при облучении $\alpha-Al_2O_3$ тяжелыми ионами. Происхождение его однозначно не было определено.

Спектры КЛ Y_2O_3 без и с примесью Se_2O_3 схожи, однако свечение $Y_2O_3:Se$ затухает значительно быстрее и интенсивность этого свечения существенно снижается. То есть, введение церия в Y_2O_3 приводит к общему снижению выхода КЛ и уменьшению вклада сравнительно длительных процессов, связанных с преобразованием энергии возбуждения.

В отличие от оксидной керамики, спектральные характеристики образцов керамик MgF_2 , BaF_2 показывают хорошее соответствие с данными по монокристаллам этих соединений. Это свидетельствует о том, что в соединениях с ионной связью, независимо от их структуры (керамика или монокристалл), в значительной степени сохраняется ближний порядок и образуются подобные центры свечения.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-00108, <https://rscf.ru/project/23-73-00108>.

5. Список литературы

- [1] V. Lisitsyn, A. Tulegenova, M. Golkovski, E. Polisadova, L. Lisitsyna, D. Mussakhanov, G. Alpysova, Radiation Synthesis of High-Temperature Wide-Bandgap Ceramics, *Micromachines*, vol. **14**, 2193, 2023, doi: 10.3390/mi14122193
- [2] E.V. Ivanova et al., Research of charge carriers traps in gallium oxide beta-Ga₂O₃, *Fizika tverdogo tela*, vol. **63**, 421, 2021, doi: 10.21883/FTT.2021.04.50705.236
- [3] K.S. Song and R.T. Williams, *Self Trapped Excitons*. Berlin: Springer, 1993, doi: 10.1007/978-3-642-97432-8