

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

МАКАРОВА АННА СЕРГЕЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИМПУЛЬСНОЙ
КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В АКТИВИРОВАННЫХ КЕРАМИКАХ НА
ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Научно-квалификационная работа

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Соломонов Владимир Иванович

Екатеринбург

2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1 Основы кинетических измерений полос люминесценции	8
ГЛАВА 2 Экспериментальное оборудование, объекты и методы исследования...	16
2.1 Методика изготовления образцов	16
2.2 Экспериментальная установка для регистрации импульсной катодолюминесценции	18
2.2.1 Блок возбуждения люминесценции	19
2.2.2 Блок приема люминесценции	20
2.2.3 Блок управления.....	21
2.3 Регистрация спектров импульсной катодолюминесценции.....	21
2.4 Регистрация и обработка кинетических кривых полос импульсной катодолюминесценции	22
ГЛАВА 3 Результаты исследований	26
3.1 Кристаллическая структура иттрий-алюминиевого граната. Допирование ионами редкоземельных элементов.	26
3.2 Иттрий-алюминиевый гранат, активированный неодимом (Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂)....	28
3.3 Иттрий-алюминиевый гранат, активированный иттербием (Yb:Y ₃ Al ₅ O ₁₂) ...	34
3.4 Иттрий-алюминиевый гранат, активированный церием (Ce:Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	45
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	57
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	59

ВВЕДЕНИЕ

Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ, $Y_3Al_5O_{12}$) – это один из самых распространенных кристаллических оксидных веществ, благодаря удачному сочетанию химических, теплофизических (высокая теплопроводимость), оптических (изотропность, прозрачность в широком от ультрафиолетового до среднего инфракрасного диапазоне длин волн), и механических (прочность) свойств используемых в оптоэлектронике. При легировании ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) кристаллы ИАГ демонстрируют уникальные спектрально-люминесцентные свойства, благодаря которым они находят своё применение в качестве основного материала для рабочих сред твердотельных лазеров, светодиодов, ювелирных камней, диэлектрических слоев и т.п.

Развитие изучения и изготовления материалов на основе ИАГ началось в 60-х годах XX века, когда были успешно проведены первые исследования по выращиванию лазерных монокристаллов с добавлением ионов неодима Nd^{3+} [1,2]. Успехи в этом направлении вызвали интерес у многих исследовательских групп, и на сегодняшний день были получены монокристаллы как с примесью ионов одного вида РЗЭ, так и с содопированием ионами нескольких РЗЭ. Однако изготовление последних осложнено получением однородности концентрации редкоземельного допанта по всему объему кристалла.

Начиная с 90-х годов прошлого века развивается область технологии изготовления поликристаллов (керамик) на основе ИАГ на замену энергетически затратным методам выращивания монокристаллов [3,4]. Керамические лазерные материалы по сравнению с монокристаллами обладают рядом преимуществ. При их синтезе требуются более низкие температуры обработки и спекания по сравнению с температурой плавления материала монокристаллов. Кроме того благодаря более контролируемому процессу легирования ионами РЗЭ, возможно достижение более однородного распределения примеси в матрице основного вещества и введение более высоких их концентраций [5].

Однако в процессе синтеза керамик могут возникать различные несовершенства кристаллической структуры, от которых зависит эффективность работы оптических устройств. В процессе изготовления возможно образование собственных и примесных дефектов, которые могут приводить к изменению тех или иных свойств изделий. Решение проблемы контроля образования дефектов в материале требует применение метода анализа, способного определять их качественное и количественное содержание.

Более чувствительным и экспрессным способом определения присутствующих дефектов в кристаллической решетке материалов является люминесцентный метод анализа, для которого используют главным образом три вида люминесценции: фото-, рентгено- и катодолюминесценцию.

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) обладает развитой структурой и содержит достаточно много информации о природе люминесцирующих центров, однако данный вид люминесценции является селективным. Форма спектра ФЛ зависит от длины волны возбуждения, в результате чего в спектре будут присутствовать отдельные центры.

К основным преимуществам рентгенолюминесценции (РЛ) можно отнести высокую проникающую способность рентгеновского излучения, позволяющую исследовать объемные образцы. Кроме того, рентгеновские кванты более эффективно возбуждают высоко расположенные состояния, что позволяет регистрировать спектры люминесценции широкозонных диэлектрических кристаллов в ультрафиолетовой области. Однако метод рентгеновской люминесценции обладает меньшей разрешающей способностью, спектр РЛ содержит, как правило, одну или несколько слабо структурированных полос, т.е. метод является менее информативным.

Катодолюминесценция (КЛ) возбуждается в большом количестве конденсированных веществ. Её яркость, как правило, превосходит яркость ФЛ и РЛ. Однако как метод анализа КЛ используется реже, чем ФЛ и РЛ. Это связано с повышенными трудностями ее реализации на практике. Для возбуждения КЛ используются потоки электронов с энергией 3-12 кэВ. Электроны с такой

энергией интенсивно рассеиваются в газе, поэтому приходится помещать анализируемый образец в вакуум. Кроме того, из-за малой глубины проникновения таких электронов в вещество приходится удалять поверхностный слой образцов толщиной до 20 мкм, т.е. проводить пробоподготовку. При использовании метода стационарной катодлюминесценции образец может локально нагреваться, вследствие чего необходима система теплоотвода от исследуемого материала [6].

Импульсная катодлюминесценция (ИКЛ), возникающая в веществе при его облучении импульсом электронов наносекундной длительности с плотностью пиковой мощности порядка 10^6 Вт/см² при энергии электронов 100-300 кэВ, является сравнительно новым видом люминесценции, классифицируемым по способу возбуждения. ИКЛ сочетает в себе практически все положительные качества описанных выше методов и даже обладает рядом преимуществ. Самыми существенными отличиями параметров ИКЛ от соответствующих параметров люминесценции, возбуждаемой другими известными способами, являются высокая яркость и информативность спектра. При возбуждении мощным импульсным электронным пучком глубина проникновения электронов достигает несколько десятков, а иногда и сотен микрометров, что приводит к свечению слоя большой толщины. Кроме этого, в спектрах некоторых материалов проявляется тонкая структура даже при комнатной температуре. Данный метод является неразрушающим, не требующим тщательной пробоподготовки, при этом образцы находятся в воздухе при комнатной температуре [7].

Возбуждение электронным пучком является хорошей моделью ионизирующего излучения для люминофоров. В конденсированных средах диэлектрического и полупроводникового типов, облучаемых импульсными пучками электронов, образуется высокая плотность неравновесных носителей зарядов (электронов и дырок). Последующая их рекомбинация приводит к возбуждению излучательных уровней центров люминесценции (ЦЛ), образованных в веществе как собственными, так и примесными дефектами. Иными словами, ИКЛ по физическому принципу относится к классу

рекомбинационной люминесценции. Большая интенсивность люминесцентного сигнала, короткое время воздействия электронного пучка и проявление свечения на переходах с высокоэнергетических уровней ЦЛ, как правило неактивных в ФЛ, делает возможным определять не только механизмы тушения люминесценции, но и её возбуждения, а также пути передачи энергии между излучающими центрами в случае их одновременного возбуждения.

Информацию о природе полос излучения и их механизмах возбуждения предоставляют кинетические параметры. При этом в условиях возбуждения ИКЛ на кинетику полос излучения ЦЛ сильное влияние оказывает рекомбинация электронно-дырочных пар, создаваемых электронным пучком, и взаимодействие центров люминесценции с возбужденными дефектами кристаллической решетки, в частности, неконтролируемыми примесными ионами. В первую очередь, эти взаимодействия проявляются в немонотонности временного поведения полос ИКЛ после выключения электронного пучка. Оно характеризуется разгоранием и наличием одного или двух локальных максимумов во временном интервале на 3-7 порядка, превышающим длительность электронного пучка. Во вторую очередь, в появлении полос люминесценции неконтролируемых примесей. Эти особенности спектра и кинетики ИКЛ позволяют определить совершенство и чистоту кристаллических материалов для активных элементов лазеров и сцинтилляторов. Эта проблема стала более актуальной при использовании в качестве таких сред не только монокристаллов, но и оптической керамики.

Таким образом, при использовании метода ИКЛ будут выяснены особенности спектров и кинетики внутрицентральной люминесценции и люминесценции электронных и дырочных центров керамик на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами редкоземельных элементов (Nd, Yb, Ce). Nd:Y₃Al₅O₁₂ и Yb:Y₃Al₅O₁₂ представляют интерес для лазеров, работающих в инфракрасном диапазоне, в то время как Ce:Y₃Al₅O₁₂ используются в качестве сцинтилляторов с коротким временем релаксации излучения.

Актуальность темы исследования

Актуальность заключается в возможности создания неразрушающего люминесцентного анализа твердых тел диэлектрического и полупроводникового типов с целью их идентификации, определения фазового состава и состава примесных ионов, а также их структурного совершенства (несовершенства).

Научная новизна

Научная новизна предполагаемых исследований заключается в получении новых знаний о процессах возбуждения энергетических уровней центров люминесценции, а также электронных и дырочных центров, о механизмах разгорания и затухания импульсной катодолюминесценции. В настоящее время в отношении импульсной катодолюминесценции, таких данных не имеется.

ГЛАВА 1

Основы кинетических измерений полос люминесценции

Кинетикой люминесценции называют законы, описывающие ее разгорание и затухание во времени [8,9]. Информация, полученная при исследовании кинетических кривых, позволяет раскрыть механизмы возбуждения и тушения люминесценции, что носит значимость для фундаментальных исследований.

Для изучения кинетики люминесценции её возбуждение осуществляется как импульсами малой (наносекундной или пикосекундной) длительности, так и с использованием источников с более длительным временем передачи энергии. Последний способ воздействия на вещество более прост в реализации, однако позволяет определять только времена затухания и механизмы тушения люминесценции. Тогда как при использовании короткодлительных импульсов возбуждения, когда люминесценция еще не успевает развиться и возникает только после прекращения внешнего воздействия, форма кинетики люминесценции объекта не искажается и можно зарегистрировать и проанализировать участки разгорания люминесценции.

Интенсивность внутрицентральной люминесценции на любой спектральной полосе прямо пропорциональна заселенности излучательного уровня, или концентрации возбужденных центров люминесценции (атомов, носителей заряда, дефектов и т.п.) в текущий момент времени [9]. Кинетика люминесценции описывает изменение концентрации таких центров во времени. После окончания внешнего воздействия концентрация n возбужденных центров свечения за промежуток времени dt спадает по закону

$$\frac{dn}{dt} = -A_{ef}n, \quad (1)$$

где A_{ef} – коэффициент Эйнштейна, показывающий вероятность совершения ионом спонтанного перехода за единицу времени.

При интегрировании данного уравнения с учетом того, что в начальный момент времени $t = 0$, когда прекратилось передача энергии от внешнего

источника возбуждения, концентрация возбужденных центров $n = n_0$, тогда получаем уравнение

$$n(t) = n_0 e^{-A_{ef}t}. \quad (2)$$

В случае, когда испускание кванта света происходит тем же центром люминесценции, которым поглощается квант энергии возбуждения, такая кинетика называется линейной, мономолекулярной или кинетикой I порядка, и вследствие прямой зависимости между интенсивностью излучения и концентрацией ЦЛ спад интенсивности люминесценции $I(t)$ описывается экспоненциальным законом

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (3)$$

где $I_0 = A_{ef}n_0$ - интенсивность люминесценции в момент прекращения возбуждения ($t = 0$), τ - характерное время, которое принято называть временем затухания или длительностью свечения [10,11]. В течение этого времени интенсивность свечения уменьшается в e раз.

Если ЦЛ был возбужден не «напрямую», а за счет передачи ему энергии от мигрирующих по кристаллической решетке электронных возбуждений (электронов, дырок, экситонов) и люминесценция является рекомбинационной, тогда концентрация возбужденных ЦЛ будет спадать по закону

$$\frac{dn}{dt} = -BnN, \quad (4)$$

где N – число электронов в зоне проводимости, B – вероятность рекомбинации электрона с ЦЛ. В простейшем случае, когда в кристаллофосфоре есть только ЦЛ и полностью отсутствуют какие-либо другие центры захвата, тогда концентрации ЦЛ и электронов в ЗП равны между собой в любой момент времени ($n = N$), и уравнение (4) примет вид

$$\frac{dn}{dt} = -Bn^2. \quad (5)$$

При интегрировании данного уравнения получаем, что концентрация возбужденных ЦЛ в момент t составляет

$$n(t) = n_0(1 + Bn_0t)^{-1}, \quad (6)$$

и, следовательно, спад интенсивности свечения с условием, что в начальный момент времени $I_0 = Bn_0^2$, происходит по гиперболическому закону

$$I(t) = I_0(1 + t/\tau)^{-1}, \quad (7)$$

где $\tau = 1/Bn_0$ – длительность послесвечения после рекомбинации ЦЛ и электрона или время затухания рекомбинационной люминесценции, которое определяется бóльшим из двух характерных времен: средним временем жизни электрона в ловушке (ЦЛ) или средним временем жизни электрона в зоне проводимости.

Однако вследствие неидеальности структуры кристаллофосфора и существования центров захвата другой природы, эмпирическим путем было выведено, что закон затухания люминесценции описывается гиперболической функцией

$$I(t) = I_0(1 + t/\tau)^{-x} \quad (8)$$

с показателем степени $1 \leq x \leq 2$. Данное выражение для изменения интенсивности затухания люминесценции называется законом Беккереля, или кинетикой II порядка [8].

Время жизни излучательного уровня – статистическая величина, которая обратно пропорциональна полной вероятности перехода A_{ef} с этого уровня в излучательных и безизлучательных процессах [8,10]. Величина τ в классическом представлении служит для оценки длительности процесса излучения центра люминесценции, т.е. предполагалось, наблюдаемое спадание общей интенсивности свечения всех атомов есть результат постепенного спада интенсивности излучения каждого атома. В квантовом представлении характерное время соответствует длительности возбужденного состояния излучательного центра, т.е. с этой точки зрения постепенное ослабление свечения

означает, что возбужденные атомы могут оставаться некоторое время в состоянии возбуждения, пока не произойдет акт перехода в другое стационарное состояние, сопровождающийся излучением. Следовательно, измеряемое время жизни τ_{lum} люминесценции, протекающей с верхнего излучательного уровня, определяется как

$$\frac{1}{\tau_{lum}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (9)$$

где τ_r – время излучательного переноса энергии с возбужденного уровня, $1/\tau_{nr}$ – вероятность (скорость) безызлучательного распада за счет многофононных процессов переноса энергии. Время τ_r у излучательных уровней разных атомов различно, но для каждого возбужденного состояния имеет определенное значение, отражающее характерное время жизни энергетического уровня центра люминесценции, который не находится во взаимодействии с другими центрами и атомами кристаллической решетки основного материала. Таким образом, время затухания люминесценции, измеряемое в большинстве экспериментов по исследованию люминесценции конденсированных веществ, меньше характерного времени излучения изолированного оптического центра.

Люминесценция вещества может длиться в течение разного времени: от единиц наносекунд до часов, и даже суток. В случаях с кратковременным свечением все процессы от поглощения до испускания энергии разыгрываются на переходах, разрешенных с точки зрения квантовой механики, в пределах одного центра. Длительным послесвечением обладают те вещества, в которых либо оптические переходы являются запрещенными, либо происходит передача энергии от других центров в решетке.

Экспоненциальными функциями описываются спонтанная и вынужденная люминесценции отдельного оптического центра [8]. Спонтанная люминесценция осуществляется за счет излучательных и безызлучательных энергетических переходов с вышерасположенных уровней на верхний излучательный уровень оптического перехода одного и того же центра люминесценции или в процессе его возбуждения внешним воздействием «напрямую». Считается, что

концентрация ЦЛ такова, что они стоят обособленно друг от друга и не взаимодействуют между собой, и в этом случае поведение интенсивности описывается одноэкспоненциальной функцией. При сильном взаимодействии оптических центров между собой затухание представляет собой наложение экспонент [12].

Вынужденная люминесценция связана с пребыванием возбужденных электронов на так называемых метастабильных уровнях, располагающихся несколько ниже обычного излучательного уровня. Последующий переход на уровень излучения осуществляется вследствие поглощения энергии тепловых колебаний или дополнительного кванта энергии. В результате излучение происходит с большим запаздыванием и кинетика описывается суммой по меньшей мере двух экспоненциальных функций, где одно время характеризует время жизни излучательного уровня, с которого происходит оптический переход, а второе – время перехода с метастабильного на излучательный уровень (время жизни метастабильного уровня). При рекомбинационной люминесценции, в случае, когда ионизованный центр рекомбинирует со своим собственным электроном, который не успел от него удалиться, кинетика затухания интенсивности также описывается экспоненциальным законом.

Однако по большей мере кинетика рекомбинационной люминесценции, которая возникает после ионизации и последующей рекомбинации центров люминесценции, описывается гиперболическим законом. Рекомбинационная люминесценция происходит в результате воссоединения частиц, разделившихся при поглощении возбуждающей энергии. В газах может происходить рекомбинация радикалов или ионов, в результате которой возникает молекула в возбужденном состоянии. Последующий переход в основное состояние может сопровождаться люминесценцией. В твердых кристаллических телах рекомбинационная люминесценция возникает в результате появления неравновесных носителей заряда (электронов или дырок) под действием какого-либо источника энергии. Я.И. Френкель выдвинул идею переноса энергии по ячейкам кристалла за счет миграции электронных возбуждений, представляющих

из себя связанное состояние электрона и дырки - экситонов. Эту теорию развили Франк и Теллер и сделали ряд замечаний о механизме взаимодействия экситонов с дефектами кристалла и его поверхностью и о механизме захвата экситона чужеродными молекулами [13,14]. Энергия, которая выделяется при рекомбинации локализованных на излучательном центре экситонов поглощается этим центром, в результате чего последний переходит в возбужденное состояние.

Различают рекомбинационную люминесценцию при переходах «зона – зона» и люминесценцию дефектных или примесных центров. Во всех случаях процесс люминесценции может включать захват носителей на ловушках с их последующим освобождением тепловым или оптическим путем, т.е. включать элементарный процесс, характерный для метастабильной люминесценции. В случае люминесценции центров, рекомбинация состоит в захвате дырок на основной уровень центра и электронов на возбужденный уровень. Излучение происходит в результате перехода центра из возбужденного состояния в основное.

По сравнению с монокристаллами керамики, или поликристаллы, обладают более сложной микроструктурой: они состоят из зерен, между которыми есть границы, могут содержать вторые фазы и поры. Это сильно влияет на оптические и люминесцентные свойства материала, в том числе на кинетические параметры люминесценции. В частности, высокая неидеальность структуры приводит к тушению люминесценции, что проявляется в уменьшении времен жизни возбужденного уровня ЦЛ и интенсивности люминесценции на переходе с его участием.

К основным типам тушения относят концентрационное, температурное и путем переноса энергии примесным дефектам [15]. В результате действия этих факторов относительно возрастает вероятность безызлучательных переходов люминесцирующих центров из возбужденного состояния в основное по сравнению с вероятностью их излучательных переходов. В случае рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров тушение люминесценции

объясняется безызлучательной рекомбинацией носителей заряда с центрами тушения.

Концентрационное тушение обусловлено переносом энергии от возбужденных атомов к нелюминесцирующим или люминесцирующим в другой области спектра димерам [13]. При малых концентрациях ионы примесных элементов удалены друг от друга и количество излучательных центров достаточно мало, чтобы свечение материала было ярким. При более высоких концентрациях примесные ионы располагаются ближе друг к другу и интенсивность люминесценции растет до тех пор, пока не начнется процесс концентрационного тушения. При малых расстояниях между излучательными центрами, последние могут влиять друг на друга из-за диполь-дипольного взаимодействия, что приводит к миграции энергии и тушению излучения в процессах безызлучательной кросс-релаксации [16].

Температурное тушение характеризуется преобразованием энергии возбуждения в колебательные кванты решетки в основном веществе.

Тушение люминесценции может происходить посторонними веществами или на примесях. В случае, когда во взаимодействии с излучением и в процессах преобразования энергии электронного возбуждения принимают участие не изолированные частицы, а несколько относительно слабо взаимодействующих между собой частиц, такие оптические явления называются кооперативными. Для такого явления концентрация оптических центров должна быть достаточно велика [12]. Перенос энергии может осуществляться от возбужденных излучательных центров к невозбужденным неизлучательным дефектам, что приводит к тушению люминесценции первых. Возможен обратный процесс: безызлучательный перенос энергии от возбужденного центра (донора) к ранее невозбужденному центру (акцептору), сопровождающийся излучением последнего. Такой процесс называют сенсбилизацией люминесценции [13].

В случае, когда вблизи возбужденного иона находится другой невозбужденный, то из-за электромагнитного взаимодействия часть или вся энергия возбуждения будет передана соседу, который безызлучательно

релаксирует. Вследствие данного процесса уменьшается время затухания люминесценции оптического центра, что объясняется передачей энергии возбуждения «тушителям» люминесценции от находящихся в их окрестностях центров, которым была доставлена энергия в результате миграций возбуждений по ансамблю центров. То есть увеличивается вероятность безызлучательных переходов с участием тушителей [12].

ГЛАВА 2

Экспериментальное оборудование, объекты и методы исследования

2.1 Методика изготовления образцов

Образцы прозрачных керамик состава $\text{Re:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Re} = \text{Nd}, \text{Yb}$ или Ce) и порошки с наноразмерными частицами (нанопорошки), используемые при их синтезе, были изготовлены в ИЭФ УрО РАН в Лаборатории квантовой электроники.

Процесс синтеза керамик условно можно разделить на 3 этапа: изготовление твердых мишеней из коммерческих микропорошков (порошков с микронным размером частиц) оксидов требуемого состава, получение нанопорошков методом лазерной абляции изготовленных мишеней и непосредственно спекание самих керамик.

На первом этапе с использованием коммерческих микропорошков изготавливались мишени четырех химических составов: 3 мишени $\text{Re:Y}_2\text{O}_3$, представляющие собой смесь оксида иттрия и оксида РЗЭ (неодима, иттербия или церия), и мишень оксида алюминия Al_2O_3 . Чистота микропорошков сесквиоксидов иттрия, неодима, церия и иттербия составляла не менее 99,99%. Для получения мишеней составов $\text{Re}_{2x}\text{Y}_{2-2x}\text{O}_3$ с определенным содержанием атомов РЗЭ ($x \cdot 100$, ат.%) микропорошки Re_2O_3 и Y_2O_3 взвешивались и смешивались в определенной пропорции (табл. 1) в ротационном смесителе с наклонной осью вращения в течение 24 часов. Далее полученная смесь микропорошков насыпалась в круглую пресс-форму и компактировалась методом одноосного статического прессования при давлении 10 МПа. Чтобы мишень не разрушалась и не крошилась при воздействии лазерного излучения, она спекалась в воздухе при 1300°C в течение 5 часов. Мишень из микропорошка Al_2O_3 так же проходила операции прессования и спекания при тех же условиях. После спекания диаметр и толщина мишеней составляли 60 и 19 мм соответственно.

В ходе второго этапа нанопорошки были получены в результате испарения мишеней излучением импульсно-периодического CO_2 -лазера «ЛАЭРТ» (10,6 мкм)

с последующей конденсацией паров в потоке смеси газов $\text{CO}_2:\text{CO}:\text{N}_2:\text{He}$. Рентгенодифракционный анализ показал, что в результате испарения при высоких температурах и мгновенном охлаждении паров нанопорошки имели моноклинную кристаллическую решетку. Переход из моноклинной фазы в кубическую сопровождается ростом объема элементарной ячейки, поэтому использование нанопорошков, полученных на этом этапе, может привести к разрушению керамических образцов во время спекания. По этой причине полученные нанопорошки $\text{Re}_{2x}\text{Y}_{2-2x}\text{O}_3$ отжигались на воздухе в течение 3 часов при температуре 900°C , чтобы перевести их из моноклинной в кубическую структуру, а нанопорошки Al_2O_3 отжигались при температуре 1200°C .

Далее нанопорошки оксида алюминия и легированного оксида иттрия смешивались таким образом, чтобы конечный продукт соответствовал химическому составу $\text{Re}_{3x}\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Смешивание нанопорошков с добавлением 0,5 мас.% тетраэтилортосиликата, используемого в роли спекающей добавки для подавления роста зерен, проводилось в ротационном смесителе с наклонной осью вращения. Сушка полученной суспензии производилась в вакуумном ротационном испарителе с последующим отжигом при 600°C в течение 3 часов для удаления органических компонент. На этом этапе основная доля вещества приходится на твердый раствор отдельных порошков оксидов. Для формирования кубической структуры граната производилось спекание нанопорошков при 1200°C в течение 3 часов на воздухе. Полученный агломерированный порошок измельчали в этиловом спирте с помощью шаров из оксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), сушили и обжигали при 600°C в течение 3 часов.

На последнем этапе синтеза керамик после термообработки порошок $\text{Re}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ компактировался в цилиндры диаметром 15 мм и толщиной 2-4 мм методом одноосного статического прессования давлением 200 МПа. Далее прессовки отжигались при $600-800^\circ\text{C}$ с целью удаления органических веществ. Спекание образцов осуществлялось в вакуумной печи при температуре 1780°C и остаточном давлении газов $(1-3)\cdot 10^{-5}$ мбар в течение 20 часов. После спекания

производился просветляющий обжиг керамических образцов на воздухе при температуре 1400°C в течение 3-5 часов и полировка обеих сторон до зеркального блеска. Окончательный диаметр и толщина синтезированных керамик составляли 10 и 1,5 мм соответственно.

Рентгенофазовый анализ, проведенный с использованием дифрактометра D8 DISCOVER («Bruker AXS», Германия) на медном излучении ($\text{CuK}_{\alpha 1.2}$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче, подтвердил, что керамики $\text{Re:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ имеют кубическую структуру граната.

Таблица 1. Атомное соотношение x РЗЭ к иттрию в мишенях составов $\text{Re}_{2x}\text{Y}_{2-2x}\text{O}_3$ и керамических образцах $\text{Re}_{3x}\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Re} = \text{Nd}, \text{Yb}$ или Ce).

Re	x
Nd	0,01
Ce	0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05
Yb	0,05

Керамики $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ изготавливались таким образом, чтобы концентрация неодима и иттербия в образцах составляла 1 и 5 ат.% соответственно. Образцы $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ были изготовлены с разным содержанием церия (0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 ат.%) с целью изучения влияния концентрации примесной добавки на спектрально-оптические свойства данных керамик.

В качестве объектов исследования также использовались лазерные монокристаллы $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ со средним содержанием неодима 0,85 ат.%, выращенные в ФГУП НИИ “Полюс” (г. Москва) методом горизонтально направленной кристаллизации.

2.2 Экспериментальная установка для регистрации импульсной катодолюминесценции

Для регистрации интегрированного по времени спектра ИКЛ использовалась установка КЛАВИ (катодолюминесцентный анализатор веществ импульсный) [17]. Принципиальная схема экспериментальной установки

представлена на рис. 1, тракт 1. Установка состоит из трех автономных блоков, каждый из которых выполняет свою конкретную функцию.

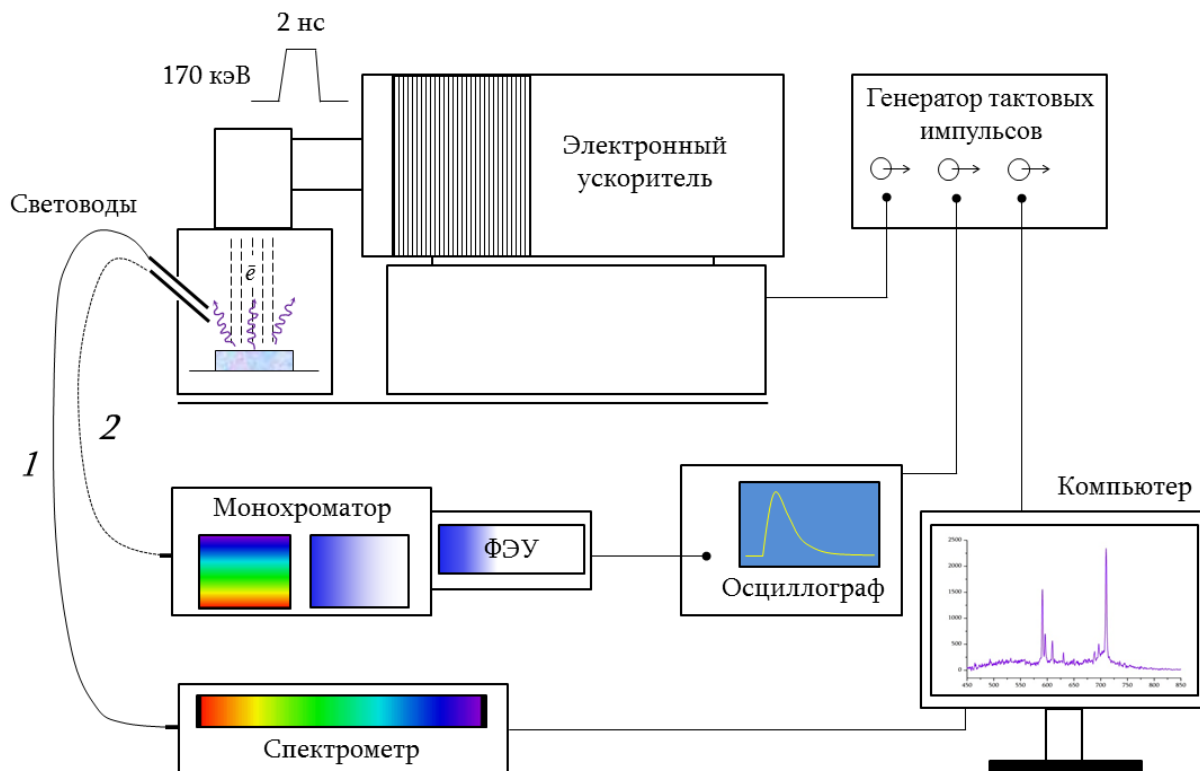


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

2.2.1 Блок возбуждения люминесценции

Блок возбуждения представляет собой комбинацию сильноточного ускорителя электронов типа РАДАН-303 и аналитической металлической камеры с защитным свинцовым покрытием, в которой образцы помещаются на специальный аппаратный столик.

Принцип работы ускорителя основан на явлении взрывной эмиссии электронов с холодного катода ускорительной трубки (ИМА3-150Э) при подаче на него высоковольтного наносекундного импульса от сильноточного источника питания. Эмитированные электроны ускоряются тем же напряжением в вакуумном зазоре анод-катод.

Металлическая камера используется с целью экранирования от внешнего оптического излучения и электромагнитных помех, а также для защиты оператора от облучения пучками электронов и рентгеновского тормозного излучения, на долю которого в пучке приходится 1% энергии.

Электронная трубка генерирует электронный пучок длительностью 2 нс, направленный вертикально вниз, т.е. перпендикулярно облучаемому образцу. Расстояние от выходного окна вакуумного диода до поверхности исследуемого образца керамик составляет 12 мм. Диаметр электронного пучка на таком расстоянии от диода составляет 12 мм.

2.2.2 Блок приема люминесценции

Поток люминесценции от образца из камеры облучения посредством многожильного кварцевого световода длиной 1,4 м с диаметром жилы 110 мкм, направленного в центр аппаратного столика и установленного под углом 45° к направлению электронного пучка, выводится на входную щель многоканального (2048 каналов) фотоприемника, предназначенного для приема люминесценции, разложения ее на спектральные составляющие и регистрации спектра. Конструкция фотоприемника выполнена в едином корпусе, где расположены малогабаритный дифракционный спектрограф ОС-12С, за счет которого обеспечивается разложение ИКЛ на спектральные составляющие, и фотодетекторная головка МОРС-1/ЭОП/В/2048, которая предназначена для усиления оптического сигнала и регистрации спектров люминесценции в рабочем диапазоне. Многоканальная оптическая регистрирующая система представляет собой сочленение электронно-оптического преобразователя (ЭОП) типа ЭП-1 и линейного прибора с зарядовой связью (ПЗС) типа *LX511*. Соединение ЭОП с ПЗС осуществляется волоконно-оптической планшайбой, наклеенной на ПЗС. Функционирование ПЗС обеспечивается электроникой. Источником питания фотоприемника служит компьютер.

2.2.3 Блок управления

В систему управления экспериментальной установки входит персональный компьютер, в слоте которого установлен адаптер, представляющий собой электронную PCI-плату генератора сигналов произвольной формы «Agent B-230» («УНИТЕХПРОМ БГУ», Республика Беларусь), установленный в слоте компьютера. Она вырабатывает электрические импульсы с частотой 1 Гц и подает их с выхода OUT через коаксиальный кабель на блок синхронизации. Эти импульсы в блоке синхронизации преобразуются в оптические сигналы, которые по оптическому кабелю передаются на блок управления ускорителя для его запуска.

На жестком диске компьютера установлено программное обеспечение “*Clam*”, разработанное Липчаком А.И.

2.3 Регистрация спектров импульсной катодолюминесценции

Источником возбуждения ИКЛ в исследуемом веществе служил электронный пучок длительностью 2 нс со средней энергией электронов 170 кэВ при плотности тока около 130 А/см^2 . Плотность энергии в одном импульсе электронного пучка составило $44,2 \text{ мДж/см}^2$. При таких параметрах электронные пучки распространяются в воздухе на несколько сантиметров, а глубина проникновения электронов в кристаллы ИАГ составляет 70-120 мкс в зависимости от плотности материала. Можно сказать, что возбуждение люминесценции происходит в областях внутреннего объема образца, и мы получаем люминесцентную информацию с менее дефектных по сравнению с поверхностным слоем участков исследуемого материала.

Регистрация спектров ИКЛ проводилась тремя фотоприемниками, работающими в спектральных диапазонах 220-500, 400-900 и 840-1040 нм. Масштабы измеряемой интенсивности люминесценции разных фотоприемников не корректировались между собой. «Сшивание» спектров, полученных при регистрации разными фотоприемниками, происходило в точках $\lambda = 390$ и 900 нм .

Интенсивность люминесцентного сигнала, измеряемая во время одного импульса свечения, является интегральной величиной:

$$I(\lambda) = \int_{T_1}^{T_2} I(\lambda, t) dt, \quad (10)$$

где $T_1 = 0$ – время начала регистрации, совпадающий с началом импульса электронного пучка, $T_2 = 50$ мс – время конца регистрации, $I(\lambda, t)$ – текущая интенсивность люминесценции при длине волны λ . Регистрируемый спектр усреднялся по $N = 40$ импульсам с целью минимизировать влияние на спектральную информацию случайных компонент и снизить шумовую составляющую. При этом нестабильность амплитудных параметров регистрируемого усредненного спектра не превышала 10%.

Экспериментальные исследования были произведены в воздухе при комнатной температуре. При исследовании образцы не подвергались дополнительной механической или химической обработке.

Градуировка каждого фотоприемника осуществлялась с помощью эталонной ртутно-аргоновой спектральной лампы HG-1 фирмы Ocean Optics. Систематическая составляющая погрешности длины волны не превышала 0,5 нм. По шкале интенсивности градуировка проводилась с помощью галогенной эталонной лампы AvaLight HAL-CAL фирмы Avantes.

2.4 Регистрация и обработка кинетических кривых полос импульсной катодолюминесценции

Кинетика ИКЛ образцов изучалась с помощью экспериментальной установки, включающей в себя спектрометрический комплекс на базе монохроматора МДР-41 производства ООО «ОКБ СПЕКТР». Блок-схема установки приведена на рис. 1, тракт 2.

Поток люминесценции от образца посредством многожильного кварцевого световода выводится через коллиматор и светофильтры, пропускающие световой поток определенных диапазонов длин волн и исключают световые потоки

высших порядков дифракции, в монохроматор МДР-41. Монохроматор построен по симметричной схеме с внеосевыми параболическими зеркальными объективами, расположенными вне плоскости дисперсии дифракционной решетки. Параллельный пучок лучей света, прошедший через входную щель, направляется поворотным зеркалом и параболическим зеркальным объективом на дифракционную решетку. В табл. 2. указаны характеристики дифракционных решеток, использованных в ходе данной работы. После дифракции световой пучок фокусируется вторым зеркальным объективом и направляется другим поворотным зеркалом на выходную щель монохроматора. Погрешность измерения длины волны составляет не более $\pm 0,2$ нм.

Таблица 2. Характеристики дифракционных решеток.

Число штрихов на мм	3000	1500	1200
Область регистрации, нм	200-500	400-1000	1000-1250
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	1	2	2,5

В качестве приемников оптического излучения и его усиления использовались два вида регистраторов – фотоэлектронные умножители ФЭУ-100 (диапазон работы 200-700 нм) и ФЭУ-62 (диапазон работы 400-1200 нм). В ФЭУ используется свойство умножения потока электронов внутри ФЭУ благодаря вторичной электронной эмиссии эмиттеров, помещенных между фотокатодом и анодом. Временное разрешение обоих ФЭУ согласно паспорту составляет 4 нс.

Далее передача сигнала осуществлялась по коаксиальному кабелю RG-58A/U с волновым сопротивлением 50 Ом и длиной 1,5 м на цифровой осциллограф Keysight DSOX2014A с полосой пропускания 100 МГц.

Для изучения кинетики люминесценции исследуемых образцов был разработан метод регистрации кинетических кривых полос ИКЛ при нелинейном токовом режиме работы ФЭУ [18] при его нагрузке на высокоомный ($R = 1$ МОм)

вход осциллографа. При таком режиме измеряемый сигнал $U_R(t)$ не прямо пропорционален реальному сигналу фототока I_p .

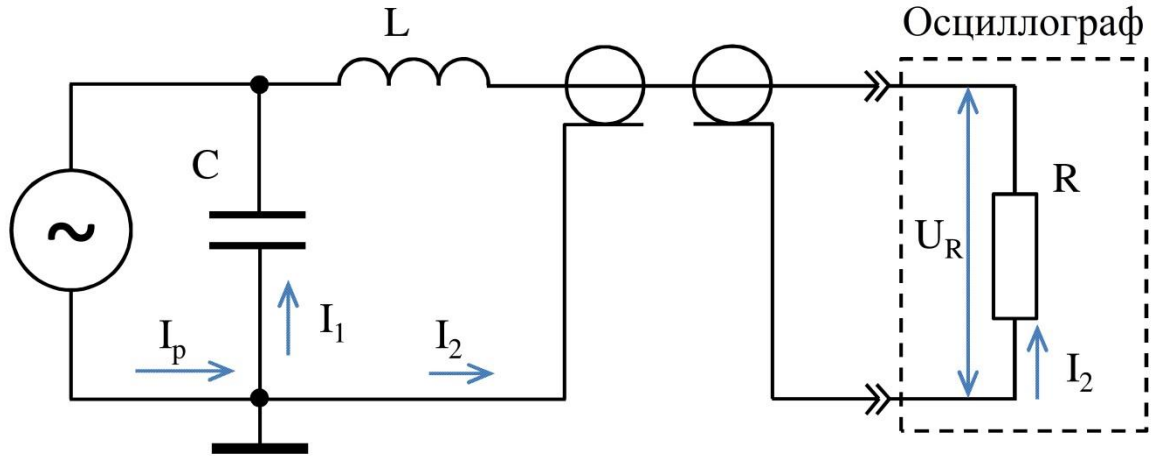


Рис. 2. Эквивалентная схема измерительной цепи ФЭУ.

На рис. 2 представлена эквивалентная схема измерительной цепи для реализации токового режима работы ФЭУ. В нашем случае ФЭУ является генератором тока, который нагружается посредством коаксиального кабеля с волновым сопротивлением $r = 50$ Ом на входное сопротивление осциллографа. Фототок I_p с ФЭУ течёт на анод по двум параллельным цепям: через ёмкость C (I_1) и измерительное сопротивление нагрузки R с индуктивностью контура L (I_2). Система уравнений Кирхгофа для контурных токов цепи, представленной на рис. 2, позволяет выразить фототок I_p через измеряемое падение напряжения на сопротивлении $U_R = RI_2$ следующим образом:

$$I_p = \frac{LC}{R} \frac{d^2 U_R}{dt^2} + C \frac{dU_R}{dt} + \frac{U_R}{R}. \quad (11)$$

Здесь t – текущее время. Характерное время затухания люминесценции может составлять от порядка 10^{-8} с (люминесценция газовой плазмы) до 10^{-6} с (люминесценция конденсированных веществ) и даже до 10^{-2} с (метастабильная люминесценция твёрдого тела). По нашим оценкам в уравнении (11) можно пренебречь членом со второй производной, так как её вклад незначительный по

сравнению с остальными членами уравнения. С учетом того, что характерное время разряда ёмкости $\tau_a = RC$, тогда решение уравнения (11) относительно измеряемого сигнала $U_R = I_2 R$ имеет вид

$$U_R = R \frac{\exp(-t/\tau_a)}{\tau_a} \int_0^t I_p(t') \exp(t'/\tau_a) dt'. \quad (12)$$

По существу, выражение (12) представляет собой свёртку двух сигналов – импульса фототока I_p с кинетической аппаратной функцией измерительной цепи

$$f(t, t') = \exp[-(t - t')/\tau_a], \quad (13)$$

где $t - t'$ – промежуток между временем измерения U_R и текущим временем фототока, а τ_a - аппаратное время измерительной цепи. Измерения τ_a [18] показали, что для ФЭУ-100 и ФЭУ-62 оно составляет 169 и 172 мкс соответственно.

Таким образом, для определения кинетических параметров использовалось уравнение (11) в пренебрежении членом со второй производной. С математической точки зрения оно является уравнением деконволюции свёртки (12), которое для удобства бралось в виде

$$I_p = \frac{\tau_a}{R} \left(\frac{dU_R}{dt} + \frac{U_R}{\tau_a} \right). \quad (14)$$

Дифференцирование числовых массивов сигнала U_R (11) и алгебраические вычисления осуществлялось с помощью математических программ Origin и Mathcad.

Следует отметить, что полоса частот пропускания схемы определяется наименьшей частотой элементов схемы. Поэтому в нашем случае при таком наборе используемой аппаратуры ограничителем является осциллограф с временным разрешением 10 нс. Оценка кинетических сигналов с характерными временами разгорания и затухания свечения меньше этого значения является некорректной.

ГЛАВА 3

Результаты исследований

3.1 Кристаллическая структура иттрий-алюминиевого граната. Допирование ионами редкоземельных элементов.

ИАГ с химической формулой $Y_3Al_5O_{12}$ относится к классу кристаллических оксидов. Кристалл имеет объемноцентрированную кубическую структуру ($Ia3d$) с элементарной ячейкой, содержащей 160 атомов: 96 атомов кислорода и координированных с кислородом 24 атомов иттрия в додекаэдрических позициях кристалла, 16 и 24 атомов алюминия в октаэдрических (C_{3i}) и в тетраэдрических (S_4) позициях соответственно (рис. 3) [19]. Каждый атом кислорода принадлежит двум додекаэдрам, одному октаэдру и одному тетраэдру. Ввиду близких значений ионных радиусов ионы редкоземельных элементов (Re) могут заменять до 100% ионов иттрия, образуя $Re:Y_3Al_5O_{12}$.

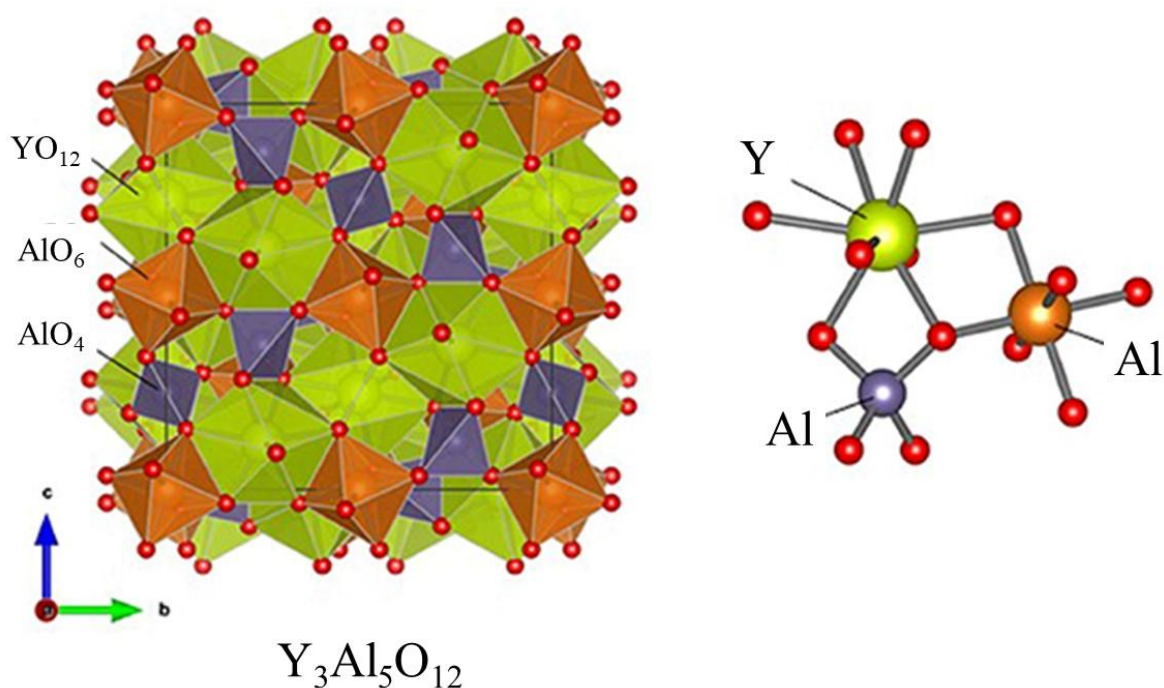


Рис. 3. Элементарная ячейка ИАГ (красные шарики – атомы кислорода, желтые – атомы иттрия, фиолетовые и оранжевые – атомы алюминия в тетраэдрических и октаэдрических позициях соответственно).

К группе редкоземельных элементов относятся лантаноиды, а также элементы скандий Sc, иттрий Y и лантан La [20-22]. Для лантаноидов характерно

наличие $4f$ -оболочки, которая располагается под слоем внешних $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -оболочек. В электронной конфигурации РЗЭ выделяют валентные $6s^2$ -электроны, отрыв которых приводит к образованию ионов РЗЭ в зарядовом состоянии $+2$ (обозначаются как Re^{2+}), или $6s^25d^1$ -электроны (один $5d$ -электрон имеется у атомов Ce, Lu, Gd) и $6s^24f$ -электроны, отрыв которых соответствует формированию ионов РЗЭ в трехвалентном состоянии (Re^{3+}). Количество экранирующих $5s^25p^6$ -электронов, образующих две полностью заполненные оболочки, остается неизменным в ходе процесса ионизации. Таким образом глубже лежащие $4f$ -электроны экранированы от воздействия внешнего кристаллического поля.

Все ионы РЗЭ в нормальных условиях являются трехвалентно положительными. Природа их внешних энергетических уровней такова, что три электрона легко отрываются от нейтрального атома, образуя ион Re^{3+} с конфигурацией $4f^n$. Однако некоторые из редкоземельных ионов при определенных условиях способны проявлять валентность $+2$ (Sm, Eu и Yb) или $+4$ (Ce, Pr и Tb). Такой переход в состояние «аномальной» валентности объясняется их электронными структурами.

Неспаренные $4f^n$ -электроны, которые входят в достраивающуюся $4f$ -оболочку, обуславливают спектры поглощения и излучения, и основные спектрально-люминесцентные свойства активированных РЗЭ материалов определяются внутриконтинуальными переходами между $4f^n$ -состояниями (f - f переходы), а также межконтинуальными переходами между f^n - и $5d$ -состояниями (d - f переходы) [11,23,24]. f - f переходы происходят в пределах частично заполненной $4f^n$ -конфигурации ионов РЗЭ и наблюдаются в виде узких линий в спектрах поглощения и люминесценции. Эти переходы являются электродипольными переходами между состояниями, связанными с одной и той же конфигурацией, и они запрещены правилом Лапорта, согласно которому четность начального и конечного состояний при переходах должны быть противоположны [23]. В кристаллах благодаря нецентросимметричным взаимодействиям этот запрет ослабляется. Межконтинуальные переходы между основной $4f^n$ - и

смешанной $4f^{n-1}$ -конфигурациями разрешены правилом Лапорта и приводят к появлению широких полос в спектрах поглощения и люминесценции.

В спектрах поглощения [25] недопированных кристаллов ИАГ в области 250-1200 нм была обнаружена единственная полоса при 315 нм, которая после отжига образцов сдвинулась в область 380 нм. Других полос поглощения обнаружено не было. Полосы собственной люминесценции обнаружены в ультрафиолетовой (УФ) и зеленой областях спектра при $\lambda \approx 350$ и 510 нм соответственно. Интенсивная УФ люминесценция беспримесного ИАГ впервые исследовалась в [26], где был сделан вывод о ее собственной природе. В [27] предположили, что она излучается тетрагональными комплексами $(\text{AlO}_4)^{5-}$. В [28,29] УФ полосу связывали с рекомбинацией свободных электронов и автолокализованных дырок. Причем эти дырки расположены на ионах кислорода, находящихся в ближайшем окружении антиузельных дефектов, возникающих в результате вхождения ионов Y^{3+} в октаэдрические узлы ионов Al^{3+} . В [30] УФ полосы собственного свечения ИАГ приписали автолокализованным экситонам (АЛЭ). Данная модель предусматривает дырочную компоненту АЛЭ в виде молекулы O_3^{-2} , аналогичной V_k -центру в щелочно-галогидных кристаллах [31]. Собственное свечение ИАГ в зеленой области спектра авторами [32] связывается с люминесценцией F^+ - и F -центров.

3.2 Иттрий-алюминиевый гранат, активированный неодимом ($\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

Материал $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ интересен с точки зрения изучения люминесценции, так как в них ион Nd^{3+} может иметь две активные в люминесценции [33] электронные конфигурации $4f^3$ и $4f^25d^1$. Существует много работ, посвященных изучению люминесценции ионов Nd^{3+} в этой кристаллической матрице, включающих изучение кинетики люминесценции [33-36], в особенности в ближнем ИК спектральном диапазоне. Причем в большинстве работ изучается стадия затухания люминесценции без учета процессов дополнительного подселения излучательных уровней, что может привести к ошибочной интерпретации результатов измерения.

Спектры ИКЛ монокристаллов и керамики $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ имеют одинаковую структуру полос (рис. 4). В ультрафиолетовом (УФ) и видимом (ВД) диапазонах спектра наблюдаются полосы оптических переходов с уровня ${}^2\text{F}_{5/2}$ с электронной конфигурацией $4f^25d^1$, расщепленного на три штарковские компоненты ($\nu_0 = 37775$, $\nu_1 = 37864$ и $\nu_2 = 38153 \text{ см}^{-1}$ [33]), на уровни $4f^3$ конфигурации иона неодима. В ближней инфракрасной области наблюдается внутрицентровая f - f люминесценция иона неодима на переходах с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ на уровни ${}^4\text{I}_{9/2}$ и ${}^4\text{I}_{11/2}$ [21]. В табл. 3 приведены наблюдаемые линии люминесценции ионов Nd^{3+} и соответствующие им энергетические переходы. Условно все полосы были разделены на 4 подгруппы в зависимости от излучательного уровня, с которого происходит оптический переход. На рис. 5 приведена упрощенная схема энергетических уровней ионов Nd^{3+} и оптических переходов, участвующих в люминесценции в УФ, ИК и видимом диапазонах.

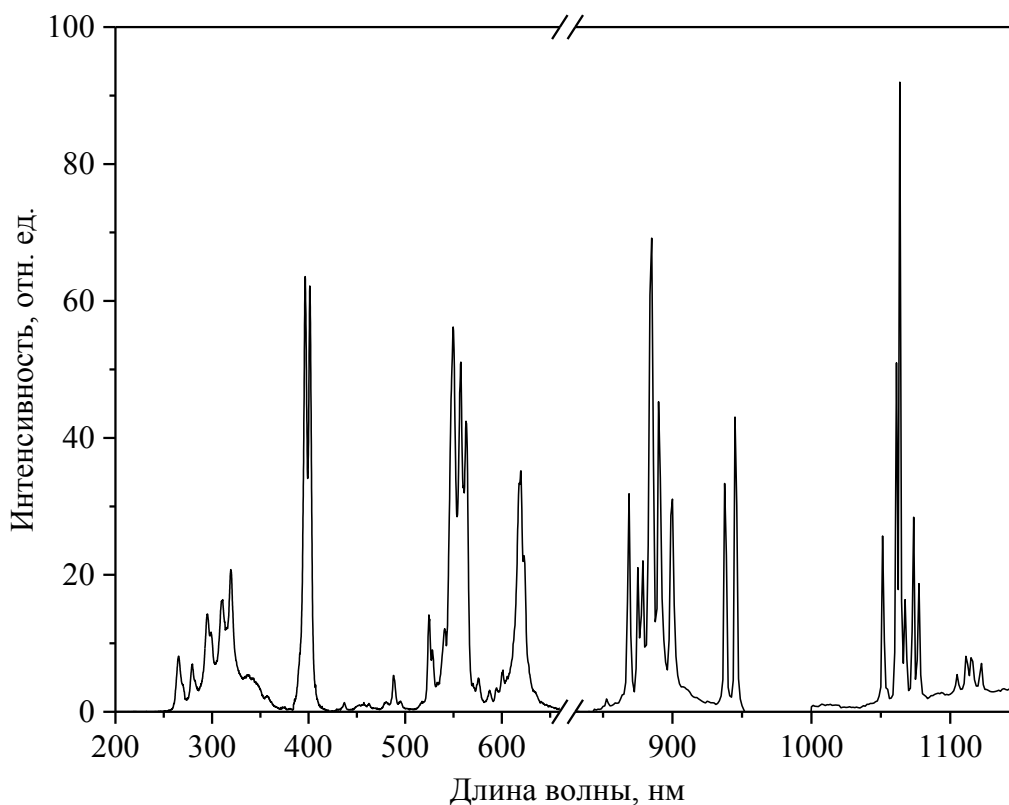


Рис. 4. Характерный спектр импульсной катодолюминесценции керамики $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Таблица 3. Длины волн полос ИКЛ образцов Nd:Y₃Al₅O₁₂ и соответствующие им оптические переходы.

λ , нм	Переход	λ , нм	Переход	
265,6 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^4I_{9/2}$	549,0 (II)	${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2K_{13/2} + {}^2G_{9/2}$	
270,0 (I)		556,5 (II)		
280,0 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^4I_{11/2}$	560,5 (II)		
283,0 (I)		576,5 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^4G_{9/2}$	
295,5 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^4I_{13/2}$	586,5 (I)		
300,6 (I)		596,0 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^4G_{11/2}$	
310,8 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^4I_{15/2}$	601,0 (I)		
321,0 (I)		619,0 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^2K_{15/2}$	
396,0 (III)	${}^2F_{5/2}(0) \rightarrow {}^2H_{9/2}$	869,0 (IV)	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	
400,5 (III)		885,0 (IV)		
413,0 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	891,0 (IV)		
429,5 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^4F_{9/2}$	900,0 (IV)		
435,0 (II)	${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^4F_{9/2}$	938,0 (IV)		
450,0 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^2H_{11/2}$	946,0 (IV)		
456,0 (I)		1052,0 (IV)		
461,0 (I)		1064,0 (IV)		
480,0 (I)	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$	1074,0 (IV)		${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
487,5 (I)	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$	1104,0 (IV)		
494,5 (I)		1111,0 (IV)		
525,0 (II)	${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^4G_{7/2}$	1115,0 (IV)		
540,5 (I)	${}^2F_{5/2}(2) \rightarrow {}^2K_{13/2} + {}^2G_{9/2}$	1120,0 (IV)		

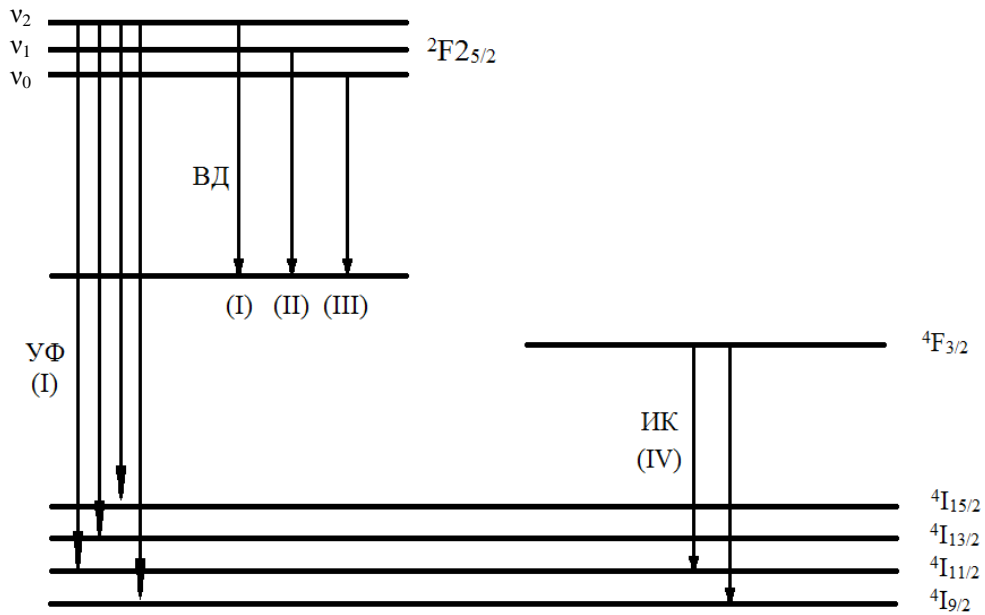


Рис. 5. Энергетические состояния и оптические переходы ионов Nd^{3+} в $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

На рис. 6 и 7 приведены характерные осциллограммы и результаты их деконволюции для полос каждой группы. В люминофорах разгорание проявляется как нарастание интенсивности люминесценции до стационарного значения во время действия возбуждения, т.е. за счет ионизационных и возбуждающих процессов. В нашем случае разгорание люминесценции наблюдается после действия возбуждения за счет рекомбинационных и релаксационных процессов. Доминирующим механизмом подкачки излучательных уровней Nd^{3+} является линейная рекомбинация электронно-дырочных пар, в которой захват свободного электрона e осуществляется ионизованным центром люминесценции C^+ , при этом образуется возбужденный на i -й уровень центр люминесценции C_i с выделением избыточной энергии ΔE , например, в виде фононов. Время протекания таких процессов, как правило, составляет единицы наносекунд и меньше, и в силу ограниченности применимости регистрирующей аппаратуры оно не может быть в данном случае измерено в точной мере.

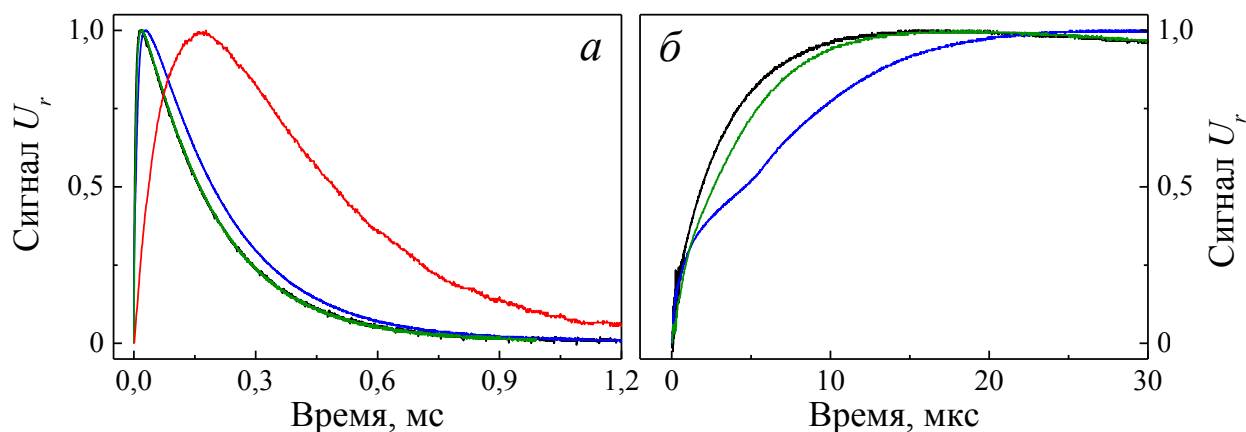


Рис. 6. Измеренные сигналы $U_R(t)$ (а) и их начальные участки (б) полос ИКЛ ионов Nd^{3+} при 321,0 (черная кривая), 560,5 (зеленая кривая), 400,5 (синяя кривая) и 1052 нм (красная кривая) в керамиках $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

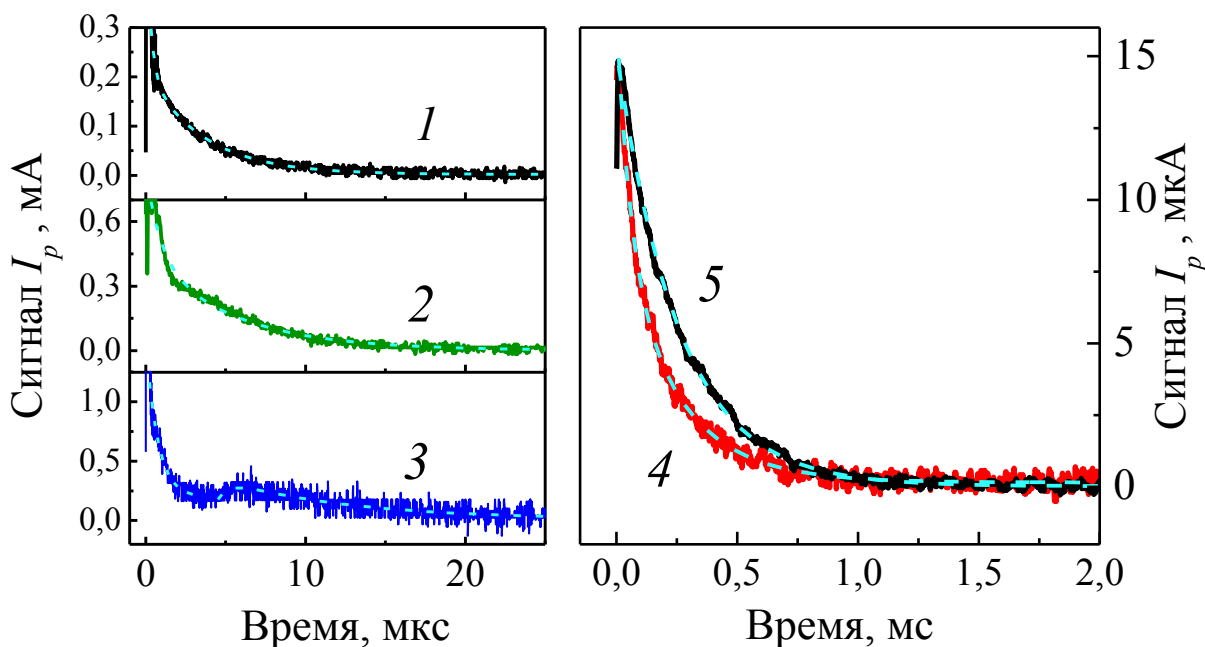


Рис. 7. Деконволюция сигналов $U_R(t)$ полос ИКЛ ионов Nd^{3+} при 321,0 (1), 560,5 (2), 400,5 (3) и 1052 нм (4) в керамиках $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и результаты их аппроксимации. Для сравнения поведения интенсивности люминесценции в ИК диапазоне приведена кривая фототока I_p для полосы при 1052 нм в монокристалле $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (5).

В системе $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ самый высокий уровень ${}^2\text{F}_{5/2}$ с электронной конфигурацией $4f^25d^1$ является излучательным. Он расщеплен на три штарковских подуровня, из которых самый верхний подуровень ν_2 не имеет дополнительных источников подкачки (рис. 5). Спад интенсивности описывается одноэкспоненциальным законом (рис. 7, кривая 1), и измеренное время затухания спектральных полос, для которых этот подуровень ν_2 является излучательным,

равно $\tau_l = \tau_d = (kC^+)^{-1} = 3,5 \pm 0,4$ мкс. Это означает, что концентрация ионизованных электронным пучком центров люминесценции составляет величину порядка 10^{16} см^{-3} много меньше концентрации примесных ионов неодима (порядка 10^{20} см^{-3}). На два других штарковских компонента (ν_1 и ν_0) уровня ${}^2F_{5/2}$ осуществляется дополнительная подкачка за счет безызлучательных переходов с верхних компонентов. Эти источники приводят к появлению перегиба на осциллограммах и кривых фототока (рис. 6,б) полос люминесценции, начинающихся с подуровня ν_1 , вследствие чего увеличивается эффективное время затухания до $6,4 \pm 1,1$ мкс. На кривой фототока полосы при 400,5 нм, соответствующей оптическому переходу с самой нижней ν_0 штарковской компоненты уровня ${}^2F_{5/2}$, ярко выражен перегиб при 3,5 мкс и второй максимум при 6,4 мкс (рис.7, кривая 3). Участок 3,5 – 40 мкс кривой фототока хорошо описывается функцией

$$I(t) = I_0 \left[\exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_{d2}}\right) - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_{r2}}\right) \right], \quad (15)$$

где $t_0 = 4$ мкс – временная задержка в появлении подкачки, τ_{r2} и τ_{d2} – времена разгорания и затухания люминесценции на участке 3,5 – 40 мкс. Однако, природа микросекундной задержки не ясна. Как нам известно, ранее такое поведение интенсивности полос люминесценции ионов Nd^{3+} в ВД диапазоне не наблюдали.

На рис. 7 приведены сигналы фототока и соответствующая аппроксимация линии люминесценции Nd^{3+} на длине волны 1052 нм (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) для керамики (кривая 4) и монокристалла (кривая 5) иттрий-алюминиевого граната, активированных ионами неодима с концентрацией легирующей примеси около 1%.

Линией регрессии для кинетической кривой, соответствующей монокристаллическому образцу, является одноэкспоненциальная функция с характерным временем, равным $252,2 \pm 3,3$ мкс, что вполне соответствует литературным данным для времени жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ [33,37]. Для керамических же образцов спад кривой деконволюции описывается суммой двух

экспоненциальных функций с приблизительно одинаковым интегральным вкладом в светосумму полосы с временами $251,8 \pm 23,6$ мкс и $64,7 \pm 12,9$ мкс. При этом длительное время согласуется с известными литературными данными [33,34]. Наличие в керамиках двух характерных времен спада люминесценции говорит о присутствии дополнительного механизма подкачки излучательного уровня. Данный канал передачи энергии может возникать, например, из-за неконтролируемых примесей в керамических образцах, попадающих на каком-нибудь этапе многостадийного производства, при котором в том числе добавляются разные спекающие добавки.

3.3 Иттрий-алюминиевый гранат, активированный иттербием ($\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

Спектр импульсной катодолюминесценции образцов $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, зарегистрированный в интегральном по времени режиме, приведен на рис. 8.

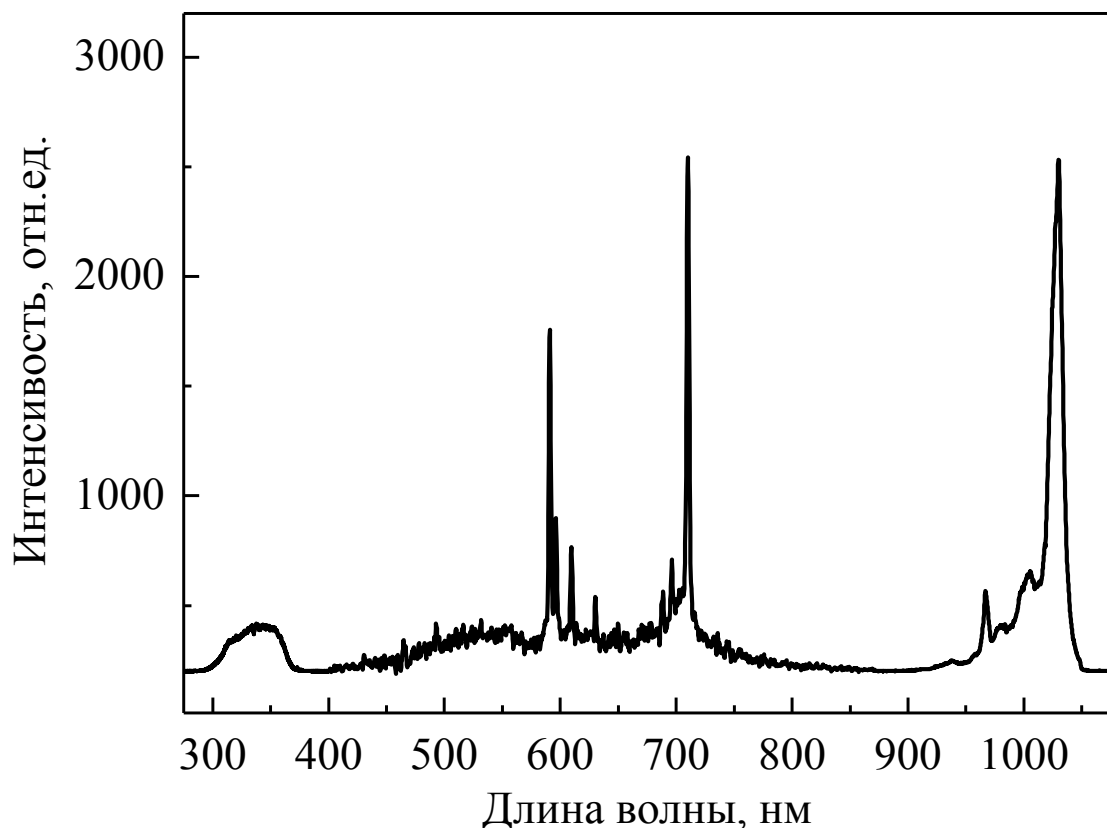


Рис.8. Обзорный спектр ИКЛ керамического образца $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

В керамике $\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в ультрафиолетовой области наблюдается широкая полоса с максимумом при 350 нм собственного дефекта, образованного межузельными ионами Al^{3+} и Y^{3+} [38]. В ближнем инфракрасном диапазоне в спектре люминесценции присутствуют линии при 968,3 и 1029,3 нм, соответствующие энергетической структуре трехвалентного иона иттербия [21], но так же, как в [39-41], проявляются линии при 979,0 и 1005,0 нм, не вписывающиеся в структуру излучения трехвалентного иона иттербия [21]. В видимой области проявляется серия спектральных линий при 591,0, 596,2, 609,4, 630,7, 689,0, 696,4 и 710,0 нм, которые также наблюдались в [39-42] и были идентифицированы как излучение иона Yb^{2+} .

Для более точной идентификации линий люминесценции $\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ видимого диапазона были зарегистрированы спектры ИКЛ керамики номинально чистого иттрий-алюминиевого граната (рис. 9, кривая 1) и монокристалла $\text{Cr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (рис. 9, кривая 2). В спектрах их люминесценции отсутствуют линии в диапазоне 590-630 нм, но в области 650-750 нм обоих спектров присутствует узкая *R*-линия при 687,8 нм [7] иона Cr^{3+} в структуре иттрий-алюминиевого граната с *N*-линиями Cr^{3+} - Cr^{3+} пар, наиболее интенсивная из которых приходится на длину волны 708,3 нм. Отличиями спектров является более высокая интенсивность ИКЛ кристалла по сравнению с номинально чистой керамикой, а также присутствие в спектре керамики слабой *R*-линии при 694,0 нм иона Cr^{3+} , расположенного в структуре корунда [7], как примесной кристаллической фазы. Отметим, что хром в данной керамике является неконтролируемой примесью, и он также может присутствовать в керамике $\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, т.к. их технологии изготовления подобны. На рис. 9 в виде кривой 3 приведен участок спектра $\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Видно, что слабая линия при 689,0 нм является дублетной, и вторая компонента при 687,8 нм излучения этой керамики совпадает с *R*-линией Cr^{3+} .

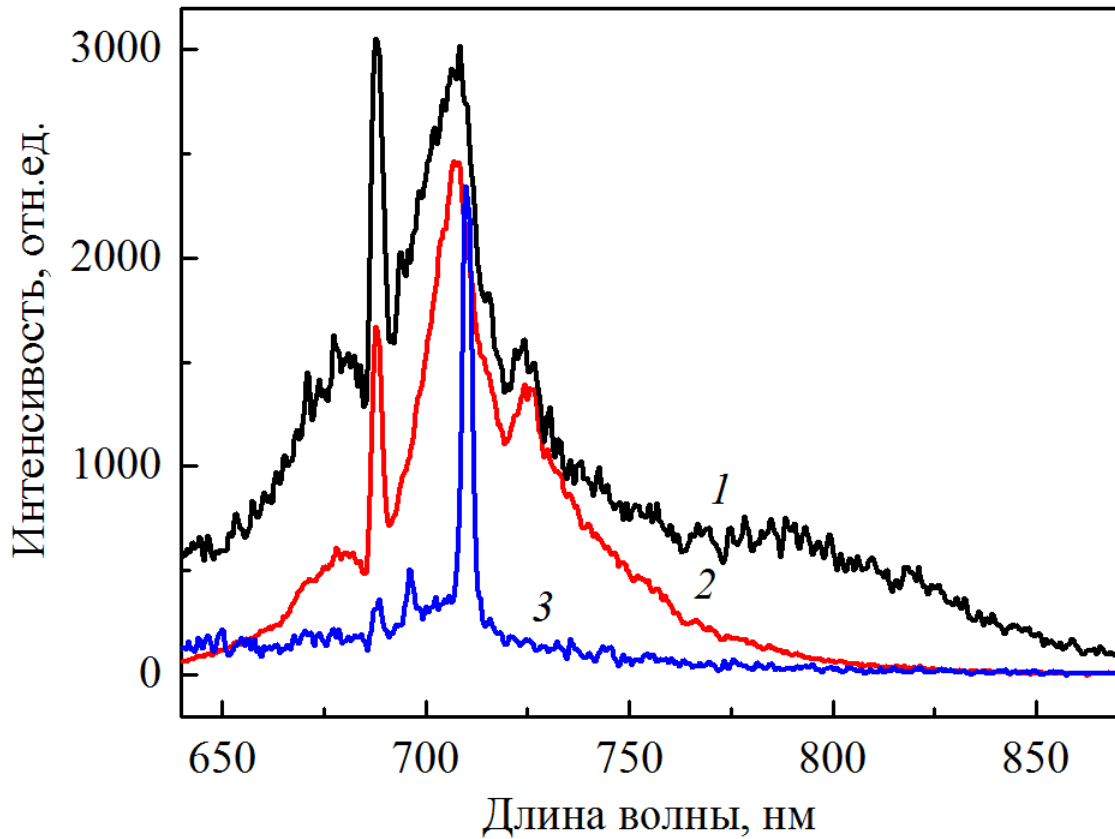


Рис. 9. Спектры ИКЛ образцов керамики $Y_3Al_5O_{12}$ (1), монокристалла $Cr:Y_3Al_5O_{12}$ (2) и керамики $Yb:Y_3Al_5O_{12}$ (3).

Присутствие в керамике $Yb:Y_3Al_5O_{12}$ примеси хрома подтверждается спектрами пропускания этих образцов (рис. 10). Измерения производились на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 (Shimadzu Corp., Япония) в диапазоне 200-1100 нм при комнатной температуре. В спектре пропускания керамики $Yb:Y_3Al_5O_{12}$ (кривая 2) присутствуют следы широкой слабой U -полосы поглощения иона Cr^{3+} при 460 нм. Она присутствует и в спектре номинально чистой керамики $Y_3Al_5O_{12}$ (кривая 1) и монокристалла $Cr:Y_3Al_5O_{12}$ (кривая 3). Таким образом, из этих сравнительных измерений следует, что компонента при 687,8 нм слабой дублетной линии при 689,0 нм излучается хромом, присутствующем в исследованных образцах керамики $Yb:Y_3Al_5O_{12}$ в виде неконтролируемой примеси. В то время как природа оставшихся узких линий люминесценции керамики $Yb:Y_3Al_5O_{12}$ однозначно не установлена.

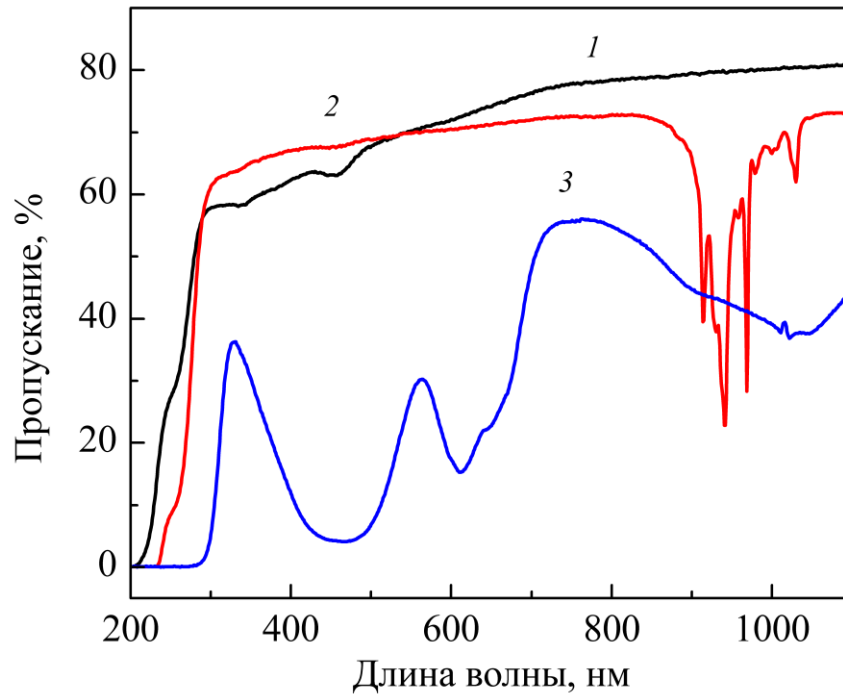


Рис. 10. Спектры пропускания $Y_3Al_5O_{12}$ (1), $Yb:Y_3Al_5O_{12}$ (2) и $Cr:Y_3Al_5O_{12}$ (3).

Рассмотрим поведение интенсивностей полос ИКЛ, зарегистрированных в исследуемых керамиках $Yb:Y_3Al_5O_{12}$. Характерные кривые кинетики интенсивностей полос ИКЛ в видимом и ближнем ИК диапазонах приведены на рис. 11 и 12 соответственно. Для иллюстрации на рисунках приведены осциллограммы сигналов U_R с ФЭУ (а), соответствующих свертке (12), и поведение фототоков (б), полученных в результате деконволюции (14) измеренного сигнала.

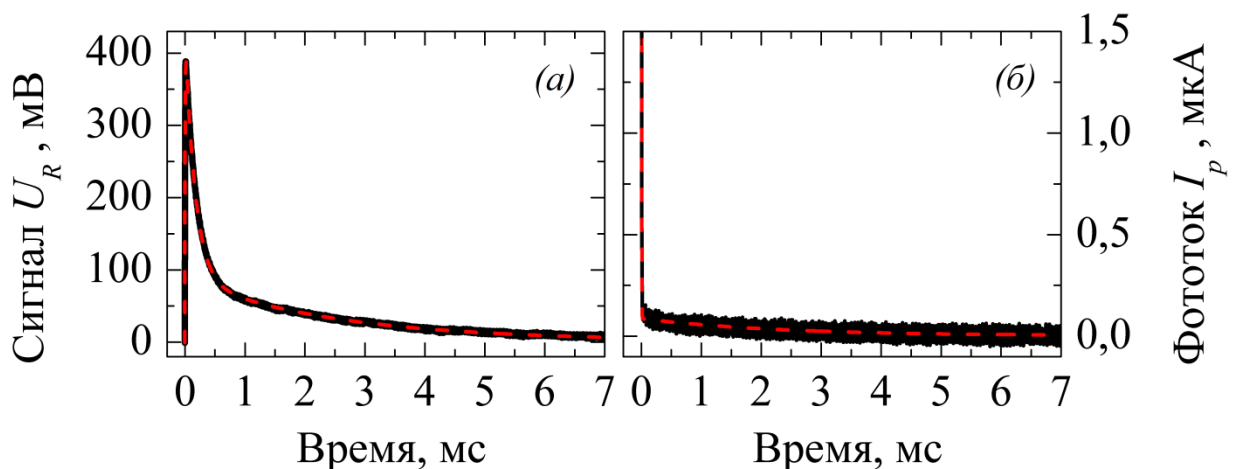


Рис. 11. Кинетика линий ИКЛ в видимом диапазоне керамики $Yb:Y_3Al_5O_{12}$: (а) - осциллограмма U_R с ФЭУ, (б) - ее деконволюция (фототок) в линейном масштабе фототока. Красным цветом показан результат аппроксимации экспоненциальными функциями.

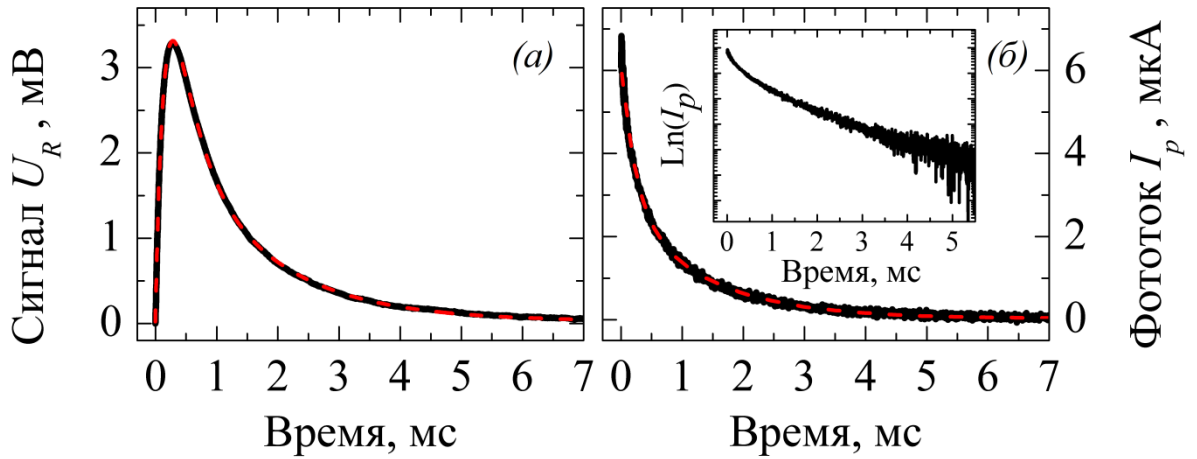


Рис. 12. Кинетика ИК-полосы в окрестности 1029,3 нм керамики $\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: (а) - осциллограмма U_R с ФЭУ, (б) - ее деконволюция (фототок) в линейном и логарифмическом (вставка) масштабах фототока. Красным цветом показан результат аппроксимации экспоненциальными функциями.

В керамике $\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ кинетические кривые ИКЛ линий в видимом диапазоне спектра представлены на рис. 11, и их затухание (рис. 11, б) описывается суммой двух экспоненциальных функций

$$I = I_1 \exp\left(-t/\tau_1\right) + I_2 \exp\left(-t/\tau_2\right). \quad (16)$$

Однако, из рисунка видно, что по сравнению с измеряемой осциллограммой U_R (12) в кривых деконволюции I_p (14) существенно повышается шумовая составляющая, снижающая точность определения параметров затухания. Чтобы оценить времена затухания люминесценции слабых сигналов ($U_R < 1$ В), у которых высокое соотношение шум-сигнал, можно проводить аппроксимацию кинетической кривой, полученной с осциллографа, напрямую, т.е. не прибегая к операции деконволюции. Поскольку затухание всех полос люминесценции в исследованных образцах в хорошем приближении носит экспоненциальный характер (16), то, взяв интеграл, свертку (12) можно записать в более простом виде, а именно

$$U_R = R \left\{ \frac{I_1 \tau_1}{\tau_a - \tau_1} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] + \frac{I_2 \tau_2}{\tau_a - \tau_2} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \right\}. \quad (17)$$

Описание сигнала U_R выражением (17) с учетом кинетического времени аппаратной функции представлен на рис. 11-12 (а) (пунктирные красные кривые).

Кривые свертки импульсной катодолюминесценции линий при 591,0, 596,2, 609,4, 630,7 и 710,0 нм с коэффициентом корреляции $r^2 > 0.97$ описываются функцией (17). Для перечисленных линий характерные времена спада $\tau_1 = 5,2 \pm 1,3$ мкс и $\tau_2 = 2,33 \pm 0,13$ мс совпадают в указанном диапазоне погрешностей измерений. Сами же характерные времена τ_1 и τ_2 различаются на три порядка.

Осциллограммы U_R интенсивностей линий при 689,0 и 696,4 нм также описываются формулой (17), но с характерными временами: $\tau_1 = 6,0 \pm 2,8$ мкс и $\tau_2 = 1,3 \pm 0,1$ мс для 689,0 нм и $\tau_1 = 6,0 \pm 2,8$ мкс и $\tau_2 = 1,7 \pm 0,4$ мс для 696,4 нм. Меньшее характерное время ($\tau_2 = 1,3-1,7$ мс) ИКЛ линий при 689,0 и 696,4 нм отлично от τ_2 остальных линий видимого диапазона, что может быть объяснено влиянием люминесценции неконтролируемой примеси хрома в этой области спектра, так как это время практически совпадает со временем затухания R -линии Cr^{3+} ($\tau = 1.36$ мс) в образце керамики номинально чистого ИАГ [43].

Серия узких полос ИКЛ исследуемых керамик $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в видимой области спектра (рис. 8) может принадлежать излучению неконтролируемой примеси ионов трехвалентного европия на оптических переходах $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 4$) в матрице ИАГ (рис. 13) [21,44,45]. Слабые полосы излучения при $\sim 649,2$ и $655,5$ нм, соответствующие $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, в явном виде выделить не удалось из-за высокой шумовой составляющей в данной области спектра. Помимо ионов Eu^{3+} в спектре ИКЛ присутствует широкая полоса в голубо-зеленой области, вызванная быстрым разрешенным электро-дипольным излучательным переходом $4f^6[^7\text{F}_0]5d^1 \rightarrow f^7[^8\text{S}_{7/2}]$ ионов Eu^{2+} со временем жизни излучательного уровня порядка 1 мкс [46,47].

Таким образом, при регистрации кинетических кривых в результате наложения полос излучения ионов двухвалентного и трехвалентного европия были зарегистрированы времена жизни их возбужденных уровней. Быстрая

временная компонента $\tau_1 = 5,2 \pm 1,3$ мкс соответствует времени жизни уровня 7F_0 иона Eu^{2+} , тогда как медленная компонента $\tau_2 = 2,33 \pm 0,13$ мс – времени жизни уровня 5D_0 иона Eu^{3+} при содержании ионов европия порядка 0,01 ат.% [48]. Увеличение быстрой компоненты по сравнению с литературными данными (1-2 мкс [46,48]) для излучения Eu^{2+} может быть связано с тем, что проводилась обработка кинетических кривых недеконволюированных сигналов (осциллограмм), использование которых служит больше для оценки и не претендует на высокую точность.

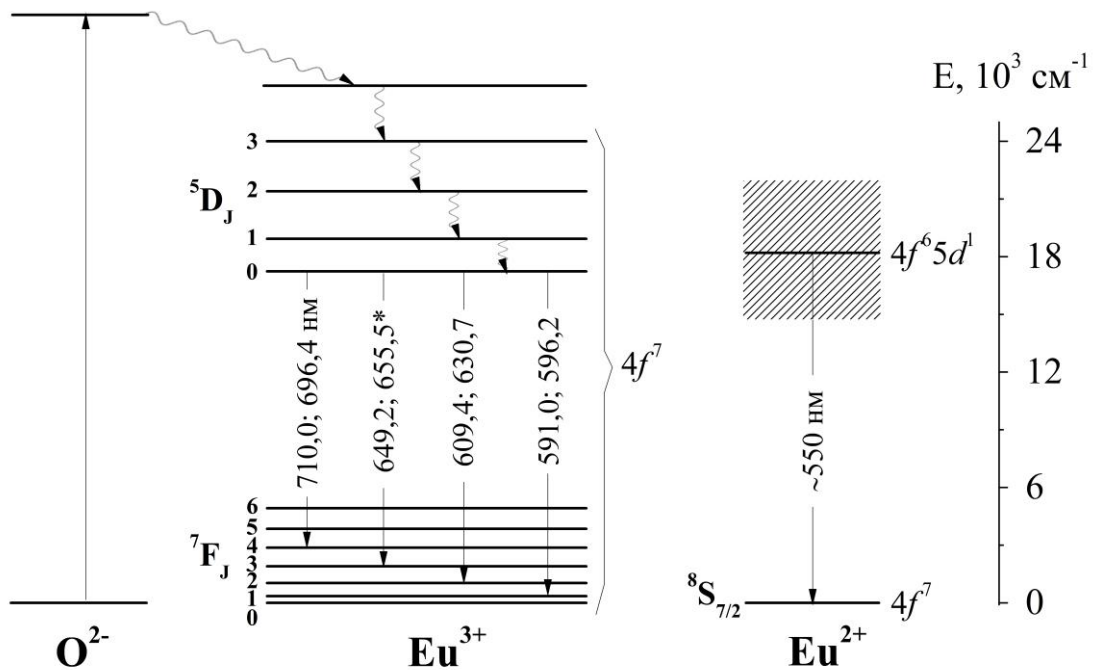


Рис. 13. Диаграмма нижних энергетических уровней ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} .

Затухание интенсивности импульсной катодоллюминесценции в разных спектральных интервалах ИК-полосы (рис. 12), измеренные при 968,3, 979,0, 1005,0 и 1029,3 нм, однотипно, и кривая фототока (рис. 4,б) описывается суммой двух экспоненциальных функций (16) с одинаковыми в пределах 7% для всех интервалов характерными временами: $\tau_1 = 250 \pm 16$ мкс и $\tau_2 = 1,4 \pm 0,1$ мс. Значение времени τ_2 совпадает с характерным временем жизни ${}^2F_{5/2}$ уровня иона Yb^{3+} в фотоллюминесценции [21,49]. О затухании с $\tau_1 = 250 \pm 23$ мкс в литературе нет сведений.

Чтобы проверить, происходит ли появление быстрой компоненты в результате возбуждения люминесценции $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ электронным пучком, когда возможно проявление в регистрируемой области излучения других центров люминесценции помимо ионов Yb^{3+} , была измерена кинетика ИК-полосы фотолюминесценции. Фотолюминесценция возбуждалась импульсным лазерным диодом с рабочей длиной волны 970 нм и шириной линии 3 нм и регистрировалась с помощью фотодиода ФД-24К и осциллографа Tektronix TDS-5034В. Спад кинетической кривой в этом случае описывается одноэкспоненциальной функцией со временем затухания 1,38 мс, что соответствует литературным данным для времени жизни излучательного уровня Yb^{3+} и не выходит за пределы погрешности аппроксимации деконволюированного сигнала ИКЛ для ИК-линий.

В связи с этим, появление быстрой компоненты в ИКЛ может быть связано с наложением на ИК-полосу Yb^{3+} дополнительных полос другого центра люминесценции или подкачкой излучательного уровня ионов Yb^{3+} в процессах безызлучательного переноса энергии с метастабильного уровня собственного или примесного дефекта основного материала.

Для исследуемых керамик $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с помощью конфокального рамановского микроскопа системы inVia Reflex (Renishaw, Великобритания) были получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС), возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 785 нм. На рис. 14 представлен характерный для всех образцов спектр КРС. Помимо фононных линий в области $100\text{-}900\text{ см}^{-1}$ [50], проявляются полосы фотолюминесценции ионов Yb^{3+} в диапазоне $1650\text{-}3150\text{ см}^{-1}$ (901,8-1042,8 нм), положение которых совпадает с максимумами линий поглощения (рис. 10, кривая 2). Группа слабоинтенсивных узких линий с максимумами при 1235, 1319, 1369, 1434, 1452, 1518, 1631 и 3322, 3347 см^{-1} в пределах погрешности соответствует полосам фотолюминесценции ионов Nd^{3+} при 869,3, 875,7, 879,5, 884,6, 886,0, 891,2, 900,3, 1061,9 и 1064,7 нм. Таким образом, можно заключить, что в керамиках $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ присутствуют примесные ионы неодима, которые могли быть введены в кристаллическую

решетку основного вещества вместе с исходными микропорошками или в процессе синтеза нанопорошка и керамик.

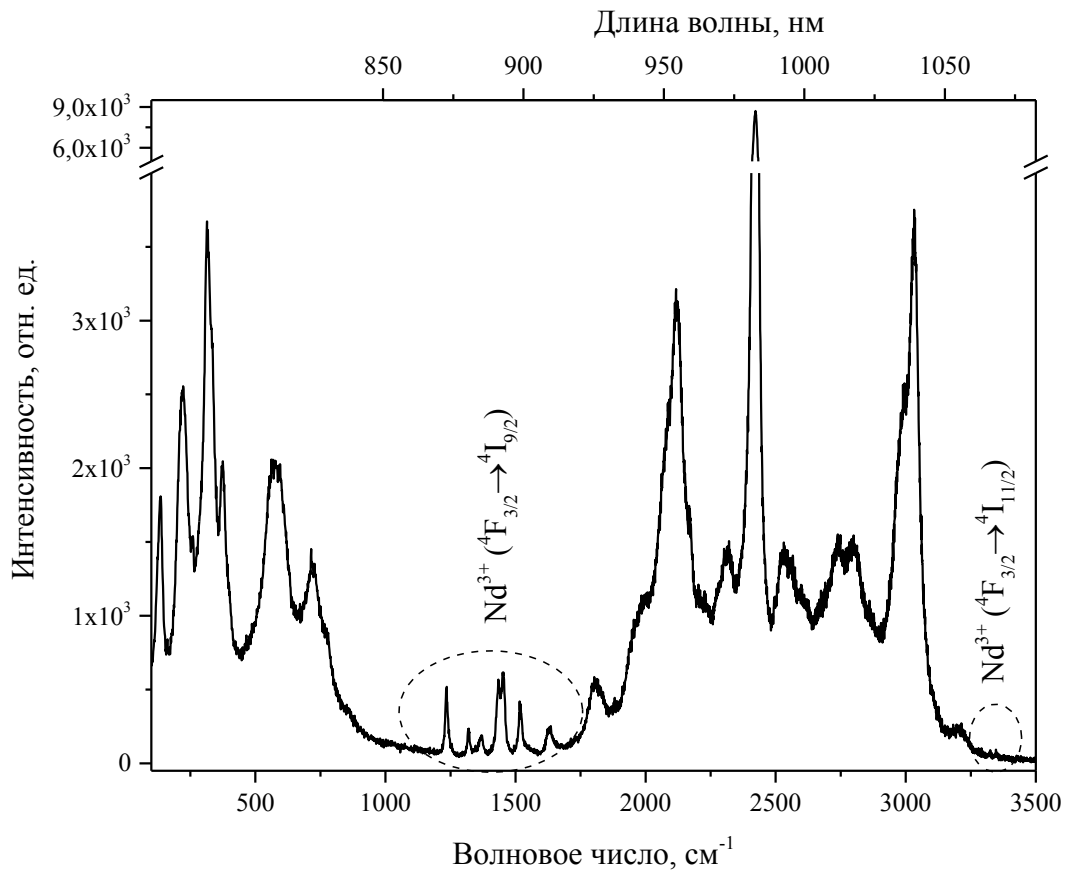


Рис. 14. Характерный спектр КРС образцов керамики $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

В силу вышесказанного и в связи с тем фактом, что при облучении электронным пучком происходит одновременное возбуждение различных центров люминесценции, в кинетических кривых ИК-полос ИКЛ керамик $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ появление быстрой компоненты $\tau_1 = 250 \pm 16$ мкс может быть связано с подкачкой излучательного $^2\text{F}_{5/2}$ уровня иона Yb^{3+} за счет переноса энергии с возбужденного $^4\text{F}_{3/2}$ уровня иона Nd^{3+} (рис 15). Ранее в главе 3, 3.2 было показано, что время жизни $^4\text{F}_{3/2}$ уровня иона Nd^{3+} в керамиках $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ составляет $\tau = 252 \pm 24$ мкс, что совпадает с τ_1 . В работах А.А. Каминского, Х.С. Багдасарова и их коллег [21,51] было установлено, что при содопировании кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ионами неодима и иттербия ионы неодима выступали в роли

сенсibilизаторов и участвовали в процессах нерезонансной передачи энергии ионам иттербия.

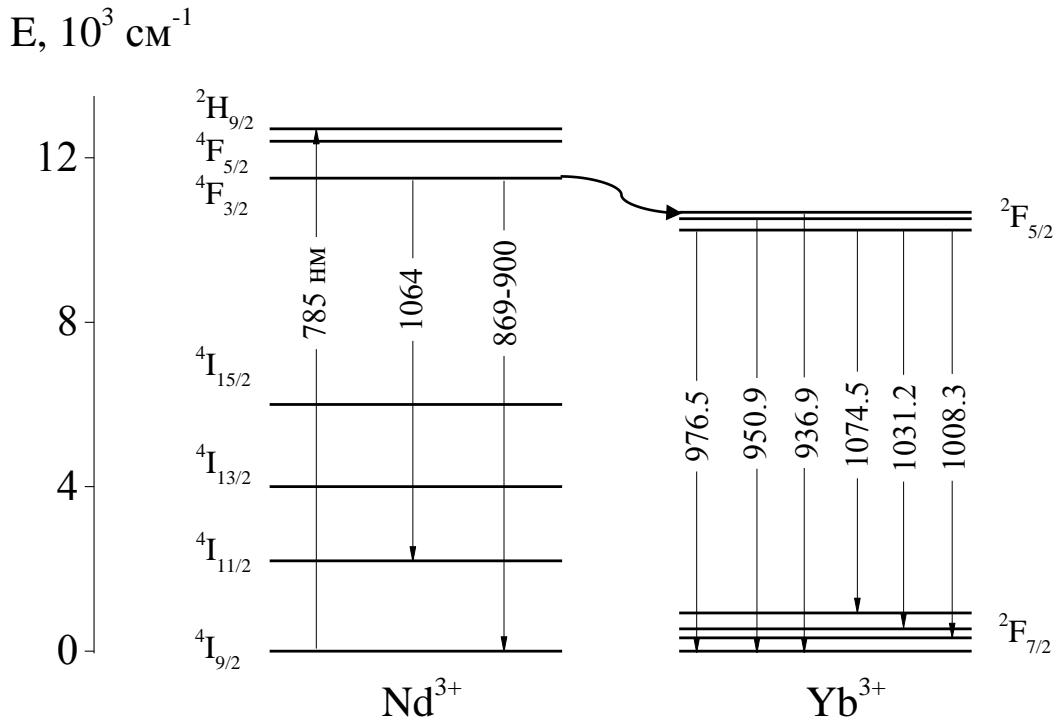


Рис. 15. Схема нижних энергетических уровней ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} .

Вклад в светосумму затухания ИКЛ быстрой компоненты с разбросом 5% составляет $I_1\tau_1 / I_2\tau_2 \approx 0,25, 0,25, 0,29$ и $0,18$ для спектральных интервалов при 1029,3, 1005,0, 979,0 и 968,3 нм, соответственно. С учетом различия во временах затухания это означает, что содержание возбужденных ионов Nd^{3+} приблизительно составляет 3-4% относительно содержания возбужденных ионов Yb^{3+} .

Другая гипотеза, объясняющая появление узких линий в видимом диапазоне спектра, а также не принадлежащих оптическим переходам трехвалентных ионов иттербия полос ИКЛ при 979,0 и 1005,0 нм, связана с образованием ионов Yb^{2+} при облучении электронным пучком.

Ранее в работах [39-42] наблюдаемые видимой области спектральные линии ИКЛ и ИК-линии поглощения при 979,0 и 1005,0 нм, не вписывающиеся в

структуру излучения трехвалентного иона иттербия, были идентифицированы как излучение иона Yb^{2+} .

Быстрая компонента в кинетике полос в диапазоне 590-710 нм является временем жизни излучательного уровня иона Yb^{2+} , а большее – временем жизни метастабильного уровня, с которого происходит дополнительное подселение излучательного уровня.

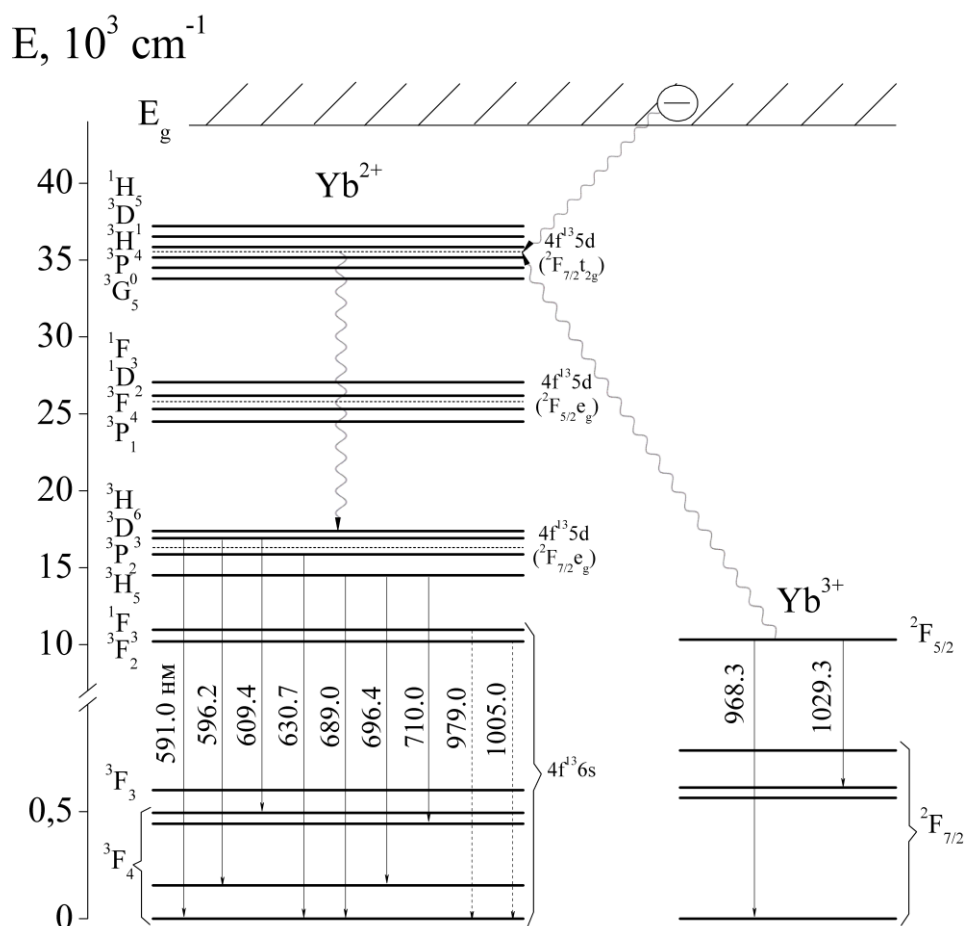
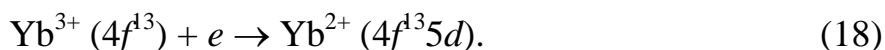


Рис. 16. Схема энергетических уровней ионов Yb^{2+} и Yb^{3+} .

Появление быстрой компоненты в ИКЛ в ИК-области может быть связано с наложением на ИК свечение Yb^{3+} полос иона Yb^{2+} . Следует заметить, что быстрая составляющая может быть обусловлена расселением излучательного уровня иона Yb^{3+} в безизлучательных процессах, например, в реакции захвата ионом Yb^{3+} в возбужденном состоянии $^2\text{F}_{5/2}$ электрона из зоны проводимости с образованием иона Yb^{2+} , возбужденном на верхние уровни $5d$ -состояния



Эта реакция носит резонансный по энергии характер $E(4f^{13}5d) \approx E_g - E(4f^{13}; {}^2F_{5/2})$, где E_g – ширина запрещенной зоны. Тогда $\tau_1 = 250 \pm 23$ мкс может являться характерным временем этой реакции. Дальнейшая релаксация энергии по $5d$ уровням приводит к возбуждению излучательных уровней нижней зоны $5d$ -состояния и возникновению люминесценции в видимой области спектра (рис. 8).

3.4 Иттрий-алюминиевый гранат, активированный церием (Ce:Y₃Al₅O₁₂)

Иттрий-алюминиевый гранат, активированный ионами церия, благодаря своим сцинтилляционным свойствам применяется в качестве детектора рентгеновского и мягкого гамма-излучения [52-54]. На сегодняшний день разработаны разные способы изготовления таких сцинтилляторов в виде монокристаллов, например, фирмой «Азимут фотоникс» и АО «ЛЛС» г. Санкт-Петербург, а также оптически прозрачных керамик Ce: фирмой Metalaser. Эти сцинтилляторы высвечивают в широкой полосе иона Ce³⁺ с центром при $\lambda = 550$ - 560 нм со временем затухания 60-70 нс. При этом в затухании люминесценции отмечается наличие второй более медленной компоненты с 260 нс (данные фирмы Metalaser). В [55] приводятся характеристики затухания интенсивности люминесценции, измеренного при длине волны 545 нм в керамических сцинтилляторах Ce:Y₃Al₅O₁₂ при возбуждении электронным пучком длительностью 15 нс со средней энергией электронов 150 кэВ. В этой работе подтверждено, что спад хорошо аппроксимируется суммой двух экспонент с различающимися в несколько раз характерными временами, но с устойчивой тенденцией уменьшения обоих характерных времен с 110 до 26 нс и с 562 до 338 нс при увеличении содержания ионов церия с 0,1 до 5 ат.%. В [55] также показано, что при содержании церия 1 ат.% относительный световыход сцинтилляций составляет 32% от эталонного сцинтиллятора CsI-Tl, но причины относительно низкого световыхода не обсуждаются. Однако в обзорной статье [56] сообщается, что сцинтилляционный выход критически зависит от наличия

(их концентрации) электронных ловушек, приводящих к изменению временных характеристик.

Спектры ИКЛ всех исследованных образцов оказались качественно подобными. Для иллюстрации на рис. 17 приведен спектр ИКЛ керамического образца $\text{Ce}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с содержанием оксида церия 1 ат.%. В нем проявляются две сильные широкие полосы с центрами при $\lambda \approx 350$ и 570 нм. Ультрафиолетовая полоса при 350 нм является полосой собственной люминесценции, обусловленной рекомбинацией автолокализованного экситона (STE) [38]. Она более чем на порядок слабее полосы при 570 нм. При увеличении содержания оксида церия в образцах от 0,5 до 5 ат.% интенсивность собственной полосы люминесценции монотонно уменьшается.

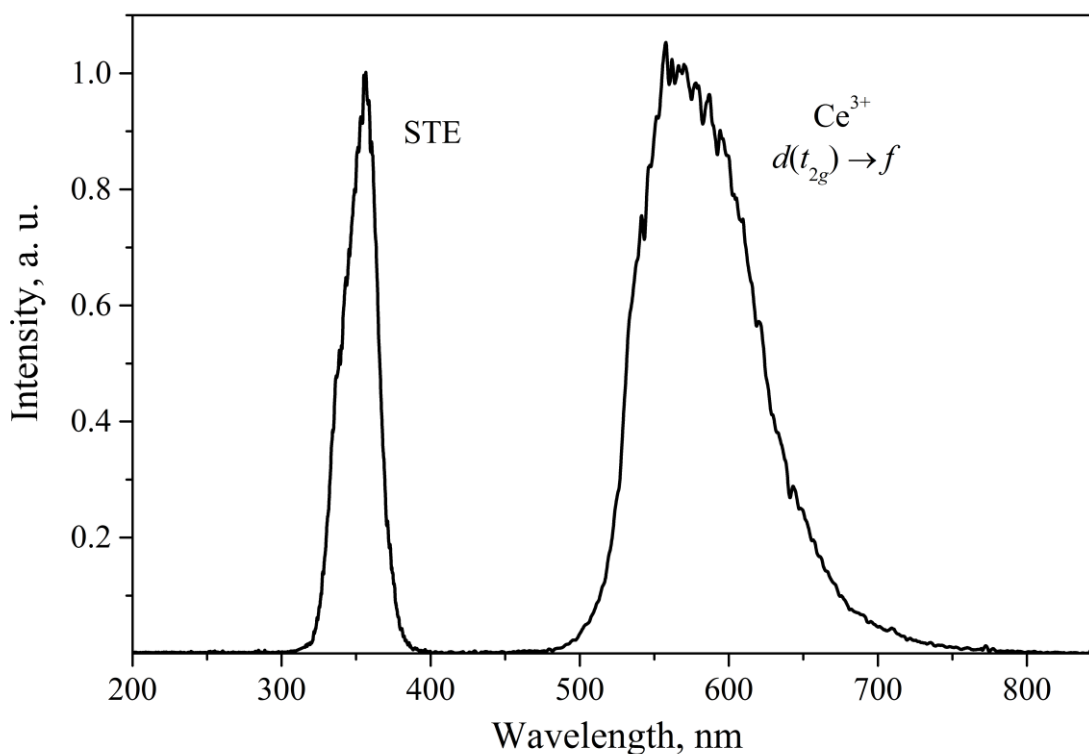


Рис. 17. Спектр ИКЛ керамического образца $\text{Ce}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с содержанием оксида церия 1 ат.%. Для наглядности полосы собственной люминесценции и люминесценции церия нормированы на единицу.

На рис. 18 приведено поведение желтой полосы при 570 нм в спектрах ИКЛ образцов керамики $\text{Ce}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с содержанием оксида церия 0,1, 0,5 и 3 ат.%. Эта

полоса описывается с коэффициентом корреляции более чем 98 % функцией Гаусса, из которой были определены такие параметры полосы, как ширина и положение максимума. С ростом содержания оксида церия в образцах длина волны центра этой полосы смещается в длинноволновую сторону (рис. 18, вставка), а ее ширина на полувысоте в пределах погрешности измерений не изменяется и равна 75 нм. Исключение составляет образец с содержанием оксида церия 0,1 ат.%, для которого эта величина составляет 83 нм. Причина этого не совсем понятна. Возможно, что при содержании оксида церия больше 0,1 ат.% сужение полос обусловлено концентрационным тушением. В [38,55,57] эту полосу связывают с излучением иона Ce^{3+} на $d-f$ -переходе. Кинетика люминесценции регистрировалась на длине волны 570 нм. Это значение приходится примерно на среднюю величину между максимальным и минимальным значениями длины волны центра полосы, изменяющейся в зависимости от концентрации церия.

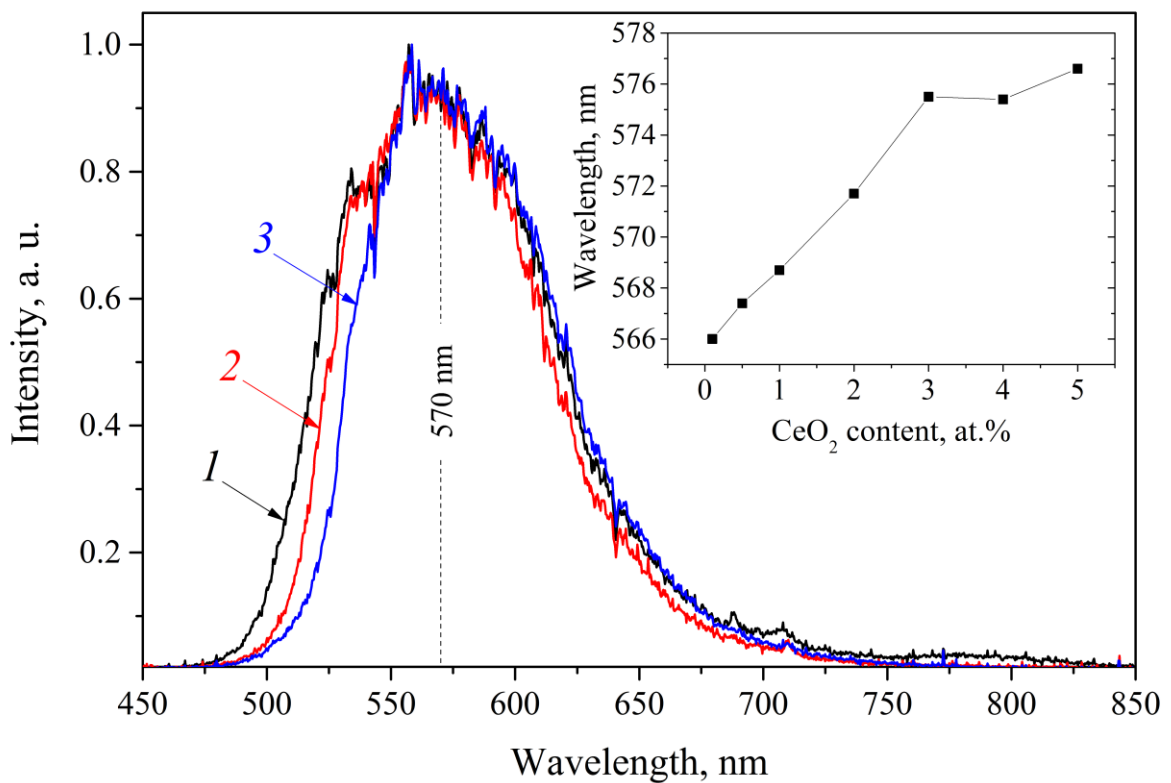


Рис. 18. Спектры ИКЛ керамических образцов $Ce:Y_3Al_5O_{12}$ с содержанием оксида церия 0,1 (1), 0,5 (2) и 3 ат.% (3). Для наглядности интенсивности полос приведены к одной величине. На вставке зависимость длины волны центра полосы от содержания церия в образцах.

Ион Ce^{3+} замещает основной катион Y^{3+} в додекаэдрической позиции. В этой позиции d -уровни иона церия расщепляются на орбитальный дублет e_g (верхний) и триплет t_{2g} (нижний), между которыми энергетическое расстояние равно силе кристаллического поля в додекаэдрической позиции $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ $\Delta \approx 17000 \text{ см}^{-1}$ [58]. В спектрах поглощения [55] этих керамических образцов $\text{Ce}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ имеются две сильные полосы при $\lambda = 337$ и 457 нм и две более слабые полосы $\lambda = 258$ и 301 нм. Разность волновых чисел $\Delta\nu = 16880 \text{ см}^{-1}$ между полосами при $\lambda = 457$ и 258 нм хорошо соответствует силе кристаллического поля Δ . Поэтому именно эти две полосы можно связать с поглощением на штарковские уровни e_g и t_{2g} иона Ce^{3+} . Остальные две полосы поглощения при $\lambda = 301$ и 337 нм, как и в [57], следует отнести к поглощению другими дефектами. Поэтому наблюдаемую в спектре ИКЛ (рис. 17) сильную желтую полосу следует считать результатом $d(t_{2g}) \rightarrow f$ перехода в ионах Ce^{3+} . Для нее стоксов сдвиг относительно полосы поглощения составляет около 4025 см^{-1} . Излучения с e_g компоненты d -уровня в основное состояние иона Ce^{3+} в явном виде не проявляется. С учетом приведенного выше стоксова сдвига полоса излучения на переходе с этого уровня должна проявляться в области 288 нм.

Для всех образцов иттрий-алюминиевого граната поведение U_R (12) обеих полос импульсной катодолюминесценции имеет экстремальный вид (рис. 19). Причем для собственной полосы при 350 нм участок до достижения максимума имеет монотонно нарастающий характер (рис. 19, вставка, кривая 1), в то время как в кинетической кривой полосы церия при 570 нм всех образцов явно выделяется плато в интервале $0,4 - 4$ мкс (рис. 19, вставка, кривая 2).

Решение уравнения (1) с использованием осциллограмм U_R разного временного разрешения было проведено средствами MathCad. Фильтрация шумов производилась с помощью функции быстрого преобразования Фурье.

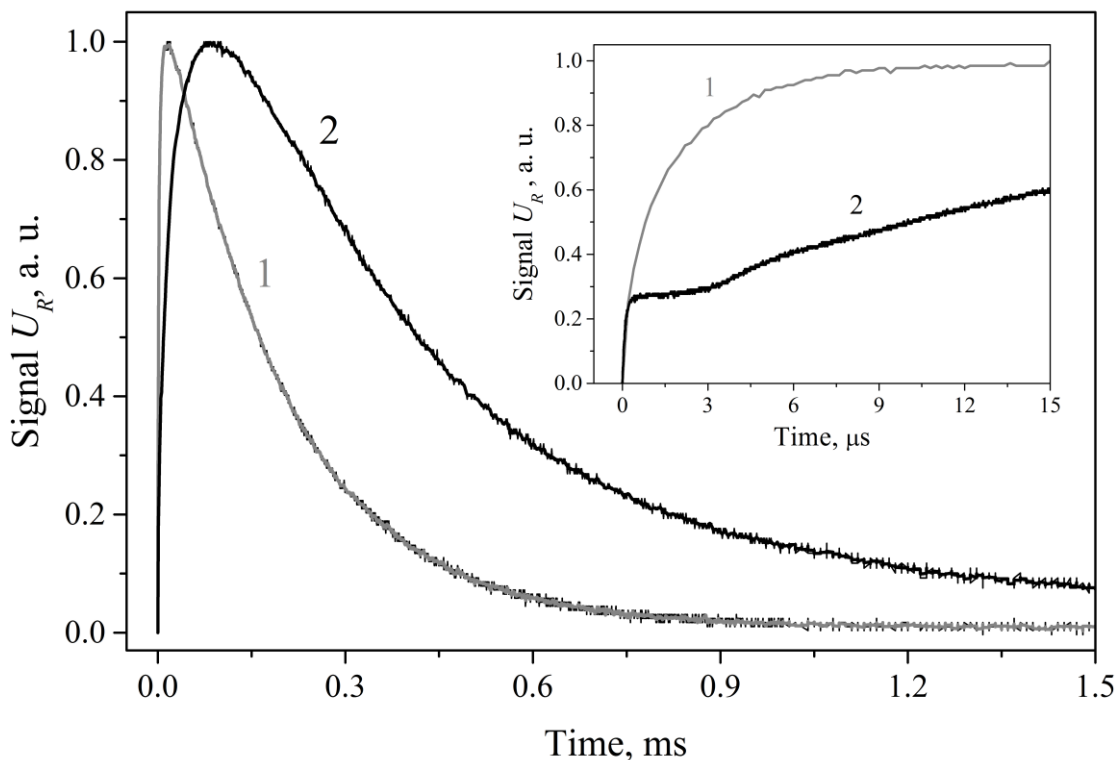


Рис. 19. Нормированные осциллограммы с ФЭУ (U_R) для полос при 350 нм (1) и 570 нм (2) образца $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с содержанием оксида церия 3 ат.%. На вставке приведены начальные участки осциллограмм обеих полос.

Для всех керамических образцов восстановленные кинетические кривые фототока I_p от соответствующих полос люминесценции оказались качественно подобными. Однако кинетические кривые полосы иона церия и собственной полосы существенно различаются между собой. Для иллюстрации на рис. 20 представлено поведение интенсивностей полос при 350 и 570 нм в логарифмической шкале для образца с содержанием оксида церия 3 ат.%. Считалось, что фототок I_p пропорционален текущей интенсивности I измеряемой полосы люминесценции.

Для собственной полосы при $\lambda = 350$ нм аппроксимация проводилась в диапазоне 0,01 – 2 мкс (рис. 20, а), в котором кинетическая кривая имеет вид прямой с наименьшей шумовой составляющей в логарифмическом масштабе. Кривая интенсивности люминесценции $I(t)$ этой полосы хорошо описывается гиперболическим законом Беккереля первой степени

$$I(t) = I_0 \left(1 + \frac{t}{\tau_{tr}}\right)^{-1}, \quad (19)$$

где I_0 – интенсивность люминесценции в момент прекращения возбуждения, τ_{tr} – характерное время, обусловленное линейной рекомбинацией на собственном центре «свободных» электронов и дырок, генерируемых в веществе электронным пучком. Характерное время затухания люминесценции на спектральной полосе 350 нм для исследуемых образцов составляет около 10,5 нс. Исключением является керамический образец с содержанием оксида церия 0,1 ат.%, у которого $\tau_{tr} = 63,5$ нс.

На кривых фототока полосы импульсной катодолюминесценции церия при $\lambda = 570$ нм всех образцов имеются два максимума интенсивности и точка перегиба в окрестности $t_{ip} \approx 1$ мкс (рис. 20, *b*).

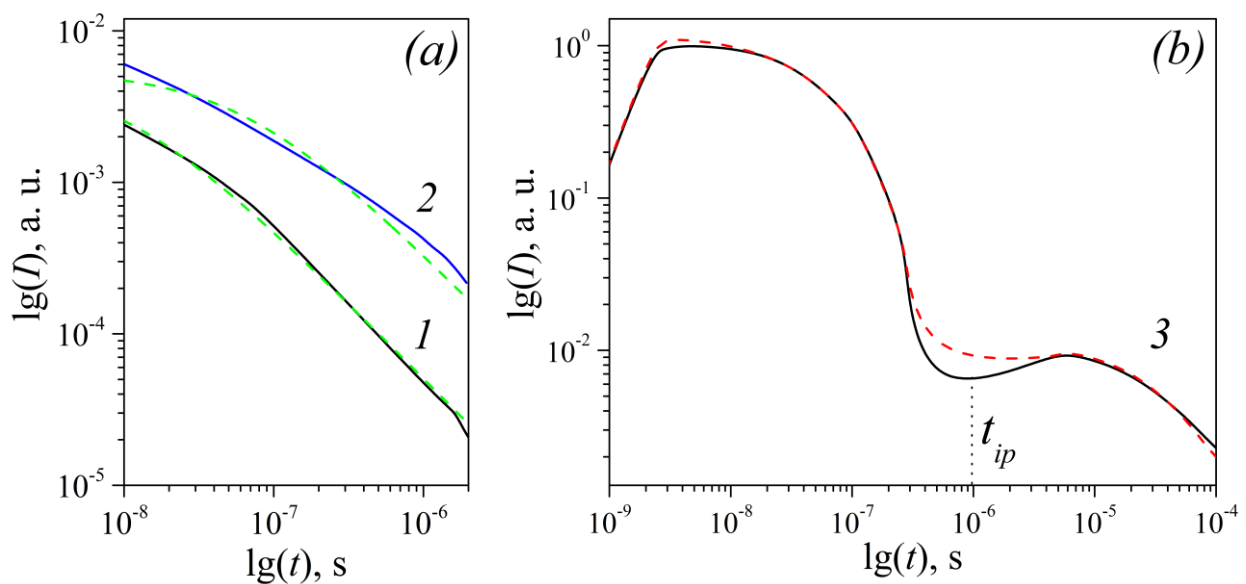


Рис. 20. Поведения интенсивностей полос ИКЛ при 350 нм (*a*) и 570 нм (*b*) керамических образцов $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с содержанием оксида церия 3,0 (кривые 1, 3) и 0,1 ат.% (кривая 2), полученные в результате решения уравнения (14). Зеленая пунктирная линия – аппроксимация гиперболической функцией (19), красная пунктирная линия – аппроксимация согласно кинетической модели для ИКЛ ионов церия в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, представленной в тексте.

Для определения характерных времен люминесценции церия и механизмов её возбуждения были использованы математические модели, основанные на кинетических уравнениях. Аппроксимация поведения интенсивности люминесценции со временем $I(t)$ осуществлялась путем численного решения этих

кинетических уравнений для каждого исследуемого образца. При этом для удобства интенсивность $I(t)$ вычислялась в безразмерном виде, а входящие в кинетические уравнения константы подбирались, исходя из требования максимального сходства аппроксимации с экспериментальными данными.

Известно, что пучок быстрых электронов ионизирует вещество, причем спектр энергии вторичных электронов простирается на всю ширину зоны проводимости, включая ее самые верхние уровни. Релаксация энергии электронов с характерным временем порядка $\tau_{rel} \sim 10^{-12}$ с осуществляется в процессах взаимодействия с фононами, а также с дефектами, в том числе примесными, кристаллической решетки. В таком случае заселение возбужденных состояний трехвалентного иона церия с концентрацией $[Ce^{3+*}]$ в ближнем послесвечении ($t \leq t_{ip} \approx 1$ мкс) можно представить следующей системой уравнений:

$$\frac{dn_e^*}{dt} = \frac{N\sigma_i J_b(t)}{e} - \nu_{rel} n_e^* \quad (20)$$

$$\frac{d[Ce^{3+*}]}{dt} = \eta_{n-Ce} \nu_{rel} n_e^* \quad (21)$$

Здесь n_e^* – концентрация вторичных электронов с энергией больше $E_g + E_i$, где E_g – ширина запрещенной зоны, а E_i – энергия возбуждения излучательного уровня; $J_b(t) = J_{b0} \sin(\pi t / \tau_b)$ – импульс плотности тока электронного пучка, форма которого представлена в виде первого полупериода синусоиды с амплитудой импульса J_{b0} и полной длительностью $\tau_b = 3$ нс [59]; N – концентрация атомов в керамическом образце; σ_i – сечение ионизации; e – заряд электрона; η_{n-Ce} – доля релаксируемой энергии вторичных электронов, передаваемая на возбуждение ионов Ce^{3+} ; $\nu_{rel} = 1/\tau_{rel}$. Поскольку $\tau_{rel} \ll \tau_b$, то зависимость n_e^* от времени будет определяться формой пучка возбуждающих электронов, т.е. она может быть описана формулой:

$$n_e^*(t) = \frac{N\sigma_i J_{b0}}{e\nu_{rel}} \sin\left(\frac{\pi t}{\tau_b}\right) \quad (22)$$

Принимая, что интенсивность люминесценции пропорциональна $[Ce^{3+*}]$, тогда для ближнего послесвечения полосы при $\lambda = 570$ нм можно использовать следующее кинетическое уравнение для интенсивности:

$$\frac{dI}{dt} = \hbar\omega c \left(\frac{n_e^*(t)}{\tau_s} + \frac{\eta_d n_d}{\tau_l} \exp\left(-\frac{t}{\tau_l}\right) \right) - I \left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{2\sqrt{\tau_f t}} \right) \quad (23)$$

В нем первые два члена в правой части, стоящие в первых скобках, описывают возбуждение излучательного уровня: первый член описывает «прямое» возбуждение излучательного уровня церия быстрыми вторичными электронами, тогда как второй член с характерным временем τ_l описывает его возбуждение путем передачи энергии с других дефектов. При этом n_d – концентрация возбужденных дефектов, η_d – часть энергии возбуждения, перенесенной возбужденным ионам Ce^{3+*} , $\hbar\omega$ – энергия фотона, c – скорость света. Третий и четвертый члены уравнения во вторых скобках (23) описывают девозбуждение излучательного уровня в процессах спонтанного излучения и ферстеровского тушения с характерными временами этих процессов τ_s и τ_f , соответственно. Последний механизм наиболее типичный для внутрицентральной люминесценции в твердых телах, обусловленной безызлучательной диполь-дипольной передачей энергии от донора (Ce^{3+*}) акцепторам, которыми могут быть различные дефекты решетки.

Уравнение (23) решалось численно для каждого исследуемого образца. Полученные в результате решения параметры процессов возбуждения и тушения излучательного уровня церия для всех исследованных образцов представлены в табл. 4. В ней в скобках первого столбца представлено светопропускание образцов в окрестности длины волны при 570 нм.

Таблица 4. Характерные времена затухания люминесценции полосы при 570 нм иона Ce^{3+} (τ_s и τ_f) и отношение амплитуд скоростей возбуждаемых процессов (I_l/I_{b0}) в ближнем послесвечении.

Содержание оксида церия в образце, ат. % (светопропускание, %)	τ_s , нс	τ_f , нс	$\frac{I_l}{I_{b0}}$
0,1 (81,4)	100	12	$1,0 \cdot 10^{-2}$
0,5 (77,1)	97	6500	$< 10^{-4}$
0,5 (76,6)	100	6900	$< 10^{-4}$
1 (79,9)	110	346	$1,5 \cdot 10^{-3}$
2 (37,3)	103	11100	$< 10^{-4}$
3 (66,0)	110	309	$1,4 \cdot 10^{-3}$
4 (34,9)	100	28	$9,7 \cdot 10^{-3}$
5 (33,1)	90	25	$1,0 \cdot 10^{-2}$

Оказалось, что второй член уравнения (23), описывающий передачу энергии на ион церия от дефектов кристаллической структуры, характеризуется временем $\tau_l = 100$ нс с разбросом 20 нс для образцов с разным содержанием церия. Амплитуды этого процесса I_l , так же как и отношение амплитуд I_l/I_{b0} имеют существенно отличающиеся значения и не коррелируют ни с содержанием церия в образцах, ни с их светопропусканием. Этот факт и отсутствие зависимости τ_l от концентрации ионов Ce^{3+} указывает на то, что в участвующих в этом процессе дефектах отсутствуют ионы церия. Интегральный вклад в возбуждение излучательного уровня церия путем передачи энергии от этих дефектов $I_l \tau_l$ меньше вклада от «прямого» возбуждения вторичными электронами $I_{b0} \tau_b$. Только для образцов с содержанием церия 0,1, 4 и 5 ат. % отношение этих вкладов достигает значения 1/3. Поэтому механизмом возбуждения излучательного уровня церия, описываемого вторым членом уравнения (23), для этих образцов нельзя пренебрегать, а сам механизм и природа дефектов, способных передавать энергию на излучательный уровень иона церия, требуют дополнительного исследования.

Характерное время спонтанного излучения $\tau_s \approx 100$ нс в пределах 10% оказалось одинаковым для всех образцов. Это доказывает, что оно является константой излучательного уровня. Спад интенсивности после первого

максимума определяется не только этим временем, но и ферстеровским временем тушения излучательного уровня τ_f как

$$I(t) \sim \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_s} - \left(\frac{t}{\tau_f} \right)^{1/2} \right\}. \quad (24)$$

Из табл. 4 видно, что в разных образцах ферстеровские времена τ_f значительно различаются, причем это время не коррелирует со светопропусканием образцов. Однако для образцов с высокой скоростью ферстеровского тушения наблюдается повышенное отношение I_l/I_{b0} и четкая обратная корреляция между τ_f и соотношением I_l/I_{b0} . Это означает, что часть дефектов, активных в ферстеровском тушении излучательного уровня иона Ce^{3+} , передает на излучательный уровень свою энергию с характерным временем τ_l . В [55] закон спада (24), по существу, аппроксимировался суммой двух экспонент. В результате были получены два эффективных времени спада интенсивности, зависящие от концентрации церия в образцах.

В дальнейшем послесвечении ($t > t_{ip} \approx 1$ мкс) изменяется доминирующий механизм возбуждения излучательного уровня. Ранее [7] при исследовании кинетики «свободных» (вторичных) электронов и дырок, генерируемых в веществе электронным пучком, было показано, что при времени больше характерного времени линейной рекомбинации этих носителей заряда доминирующим механизмом спада их концентрации становится линейная рекомбинация. Она осуществляется в процессах локализации вторичных электронов и дырок на дефектах кристаллической структуры, а спад их концентраций протекает по экспоненциальным законам с характерными временами τ_{p1} и τ_{p2} . Мы предполагаем, что основными ловушками являются ионы церия, поскольку он имеет устойчивые валентности II, III, IV. То есть, при захвате примесными ионами Ce^{3+} «свободных» электронов кратковременно образуется заполненная ловушка - ион Ce^{2+} , а при захвате дырки – ион Ce^{4+} .

Полагаем, что рекомбинация этих ионов



приводит к образованию возбужденного иона Ce^{3+*} и сопровождается люминесценцией в микросекундном диапазоне. Предполагается, что при таком захвате обеспечивается равенство концентраций двухвалентного $[Ce^{2+}]$ и четырехвалентного $[Ce^{4+}]$ ионов церия в каждый момент времени. При этом для описания кинетики дальнего послесвечения простейшая система уравнений имеет вид:

$$\frac{d[Ce^{2+}]}{dt} = \frac{d[Ce^{4+}]}{dt} = A_{p1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{p1}}\right) + A_{p2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{p2}}\right) - \beta_r [Ce^{2+}][Ce^{4+}] \quad (26)$$

$$\frac{d[Ce^{3+*}]}{dt} = \beta_r [Ce^{2+}][Ce^{4+}] - [Ce^{3+*}] \left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{2\sqrt{\tau_f t}} \right), \quad (27)$$

где A_{p1} и A_{p2} – амплитуды процессов локализации «свободных» электронов и дырок на примесных ионах Ce^{3+} , β_r – коэффициент рекомбинации ионов Ce^{2+} и Ce^{4+} . При этом интенсивность излучения будет равна:

$$I = \frac{[Ce^{3+*}]}{\tau_s} h\nu \quad (28)$$

Поскольку коэффициент пропорциональности между интенсивностью излучения и фототоком ФЭУ неизвестен, то эту систему уравнений так же удобнее решать в безразмерном виде. Расчеты на основе экспериментальных осциллограмм дальнего послесвечения показали, что характерные времена $\tau_{p1} = 7,0$ нс, а $\tau_{p2} = 3,5$ нс одинаковы для всех образцов. Это указывает на то, что линейная рекомбинация электронов и дырок на кристаллических дефектах протекает с разными скоростями, а роль примесных ионов Ce^{3+} в качестве таких дефектов невелика. Расчеты позволяют также определить характерные времена квадратичной рекомбинации ионов церия, захвативших электроны и дырки $(\beta_r n_0)^{-1}$, где n_0 – начальная концентрация ионов, и отношения амплитуд

A_{p2}/A_{p1} процессов локализации «свободных» электронов и дырок на ионах Ce^{3+} . Результаты этих расчетов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Параметры кинетики дальнего послесвечения полосы при 570 нм иона Ce^{3+} .

Содержание оксида церия в образце, ат.%	$\frac{A_{p2}}{A_{p1}}$	Время рекомбинации $(\beta, n_0)^{-1}$, мкс
0,1	0,11	38,8
0,5	0,15	74,1
1,0	0,40	64,2
2,0	0,35	67,2
3,0	0,26	70,8
4,0	0,42	47,9
5,0	0,11	36,0

Из табл. 5 видно, что амплитуда A_{p1} процесса локализации заряда с характерным временем $\tau_{p1} = 7$ нс во всех случаях больше амплитуды A_{p2} процесса со временем $\tau_{p2} = 3,5$ нс. При этом наблюдается корреляция между увеличением влияния второго процесса и ростом содержания церия в образцах, за исключением образца с содержанием оксида церия 5 ат.%. Характерное время рекомбинации, определяющее длительное затухание люминесценции, имеет тенденцию к уменьшению с увеличением концентрации ионов церия, особенно выраженную для содержаний церия от 3 до 5 ат.%. Заметим, что разгорание люминесценции под действием этого механизма возбуждения приводит к замедлению спада интенсивности после первого максимума (рис. 20, *b*).

Путем интегрирования кинетических кривых (рис. 4, *b*) проведена оценка долей светосумм ближней (наносекундной 0-1 мкс) и дальней (микросекундной 1-80 мкс) стадий люминесценции в полосе при 570 нм. Они составляют приблизительно 0,4 и 0,6 от общей светосуммы соответственно. Таким образом, в исследованных образцах $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ более половины общей светосуммы внутрицентральной люминесценции иона церия приходится на дальнюю (микросекундную) стадию спада, что является причиной малой доли выхода сцинтилляций в наносекундном диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Представлена методика измерения кинетики слабых световых сигналов в токовом режиме работы фотоэлектронного умножителя при его нагрузке на мегаомный вход цифрового осциллографа. Показано, что при таком методе без использования предварительных усилителей регистрируется низкошумящий сигнал напряжения амплитудой в несколько вольт, представляющий собой свертку фототока и известной аппаратной функции измерительной цепи. Реальное поведение фототока от времени определяется путем деконволюции измеренного сигнала. Предложенный токовый режим работы ФЭУ расширяет возможности измерений и позволяет использовать его для оперативной регистрации кинетики слабых световых сигналов, в частности, полос люминесценции конденсированных сред.

2. В системе энергетических уровней иона неодима в ИАГ имеются два излучательных уровня ${}^2F_{5/2}$ и ${}^4F_{3/2}$, расщепленные на штарковские компоненты. Оптические переходы с уровня ${}^2F_{5/2}$ проявляются в ультрафиолетовой и видимой области спектра, а с уровня ${}^4F_{3/2}$ – в ближней инфракрасной области.

Кинетика ИКЛ полос неодима в ИАГ, соответствующих переходам с двух нижних штарковских компонент ν_0 и ν_1 уровня ${}^2F_{5/2}$, характеризуется наличием точки перегиба и появлением второго максимума интенсивности. Характерное время затухания люминесценции является временем жизни излучательного уровня, а появление немонотонности в кинетических кривых полос ИКЛ определяется механизмом подкачки излучательного уровня в рекомбинационно-релаксационных процессах.

3. В спектрах ИКЛ керамических образцов иттрий-алюминиевого граната, активированных иттербием, проявляются полосы центров люминесценции разной природы. Помимо люминесценции ионов Yb^{3+} в ИК-области спектра надежно выявлены узкие линии при 591,0, 596,2, 609,4, 630,7, 689,0, 696,4 и 710,0 нм в видимой области спектра и 979,0 и 1005,0 нм, предположительно излучаемые ионом Yb^{2+} , формируемым в результате захвата возбужденным ионом Yb^{3+}

электрона из зоны проводимости. Однако полосы ИКЛ в приведенных керамиках могут принадлежать излучению неконтролируемых примесей ионов других РЗЭ, в частности, узкие полосы ИКЛ в ВД могут быть обусловлены присутствием ионов Eu^{3+} , что подтверждается измерением кинетики люминесценции. Данный факт требует дополнительного уточнения. Кинетика полос при 689,0 и 696,4 нм искажается за счет влияния излучения ионов Cr^{3+} , а полос в ИК диапазоне – присутствием введенной на этапе синтеза керамик примеси ионов неодима.

4. В кинетике полосы ИКЛ при 570 нм $d-f$ перехода иона Ce^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате, кроме максимума интенсивности в наносекундном диапазоне времени с быстрым спадом, обнаружен дополнительный максимум интенсивности при 1,3 мкс, после которого спад интенсивности протекает по гиперболическому закону с характерным временем около 30-75 мкс в зависимости от содержания ионов церия. Показано, что на начальной стадии, совпадающей по времени с длительностью электронного пучка, возбуждение излучательного уровня церия осуществляется в результате релаксации энергии быстрых вторичных электронов. На второй стадии доминирующим механизмом возбуждения излучательного уровня становится рекомбинация ионов Ce^{2+} и Ce^{4+} , образующихся в результате локализации медленных свободных электронов и дырок на ионах Ce^{3+} , вследствие чего возникает второй максимум интенсивности. Его величина приблизительно на два порядка меньше первого, при этом время затухания интенсивности после первого максимума приблизительно на два порядка меньше, чем после второго. В результате доля светосумм ближней и дальней временных стадий люминесценции составляют 0,4 и 0,6 от общей светосуммы. Это является причиной относительно низкого световыхода сцинтилляций Ce:ИАГ в наносекундном диапазоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geusic, J. E. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets / J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert // *Applied Physics Letters*. – 1964. – V. 4. – No. 10. – P. 182-184.
2. Kiss, Z. J. Cross-pumped Cr³⁺-Nd³⁺: YAG laser system / Z. J. Kiss, R. C. Duncan / *Applied Physics Letters*. – 1964. – V. 5. – No. 10. – P. 200-202.
3. Ikesue, A. Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method / A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata // *Journal of American Ceramic Society*. – 1995. – V. 78. – No. 1. - P. 225-228.
4. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers / A. Ikesue [et al.] // *Journal of American Ceramic Society*. – 1995. – V. 78. – No. 4. - P. 1033-1040.
5. High-Transparent Ceramics Prepared Based on Nanopowders Synthesized in a Laser Torch. Part I: Preparation Features / V. V. Osipov [et al.] // *Photonics Russia*. – 2017. – V. 67. – No. 7. - P. 52-70.
6. Соломонов, В. И. Оптическая спектроскопия атомов, молекул и твердого тела : курс лекций / В. И. Соломонов, С. О. Чолах. – Екатеринбург : УрФУ, 2019. – 142 с.
7. Соломонов, В. И. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ / В И Соломонов, С. Г. Михайлов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2003. – 182 с.
8. Соломонов, В. И. Оптическая спектроскопия атомов, молекул и твердых тел : учебное пособие / В. И. Соломонов, А. В. Спирина, С. О. Чолах. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2021. – 196 с.
9. Экспериментальные методы химической кинетики : учебное пособие / Под ред. Н. М. Эмануэля и М. Г. Кузьмина. – Москва : Издательство Московского университета, 1985.
10. Ландсберг, Г.С. Оптика : учебное пособие для вузов / Г. С. Ландсберг. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.

11. Пустоваров, В. А. Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках : учебное пособие / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург, 2015. – 113 с.
12. Методические указания по выполнению лабораторного практикума по оптическому материаловедению [электронный ресурс] : Лабораторная работа №3. Квантовый выход и время затухания люминесценции эрбиевых центров в стекле. Режим доступа: https://isu.ifmo.ru/pls/apex/f?p=2109:0:0:DWNL D_F:NO::FILE,FDIS:E0C7DC8357F2D2C886FF32518299F3AF,M . – (16.09.2024).
13. Агранович, В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М. Агранович, М.Д. Галанин. – Москва : «Наука», 1978. – 984 с.
14. Брандт, Н. Б. Квазичастицы в физике конденсированного состояния / Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. – Москва : «ФИЗМАТЛИТ», 2005. - 632 с.
15. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ : научное издание / К. П. Столяров, Н. Н. Григорьев. - Л. : Химия, 1967. - 363 с.
16. Red to blue tunable upconversion in Tm³⁺-doped ZrO₂ nanocrystals / A. Patra [et al.] // Journal of Physical Chemistry. – 2005. – V. 109. – No. 20. – P. 10142-10146.
17. CLAVI Pulsed Cathodoluminescence Spectroscopy / V.I. Solomonov [et al.] // Laser Physics. – 2006. – V. 16. - No. 1. – P. 126-129.
18. Токовый режим работы фотоэлектронного умножителя для регистрации кинетики слабых световых сигналов / В. И. Соломонов [и др.] // Оптический журнал. – 2022. – Т. 89. - № 12. – С. 46-53.
19. Xu, Y.-N. Electronic structure of yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) / Y.-N. Xu, W. Y. Ching // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – No. 16. – P. 10530–10535.
20. Khan L. U. Rare Earth Luminescence: Electronic Spectroscopy and Applications / L. U. Khan, Z. H. Khan // Handbook of Materials Characterization / S. K. Sharma [et al.] – Springer, 2018. – Chapter 10. – P. 345-404.

21. Каминский, А. А. Лазерные кристаллы / А. А. Каминский. – Москва : «Наука», 1975. – 256 с.
22. Люминесцентные наноматериалы, допированные редкоземельными ионами, и перспективы их биомедицинского применения (обзор) / И. Н. Бажукова [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. - № 12. – С. 1938-1957.
23. Пустоваров, В.А. Люминесценция твердых тел / В.А. Пустоваров. – Екатеринбург: «Издательство Уральского университета», 2017. – 128 с.
24. Dhoble, S. J. Spectroscopy of lanthanide doped oxide materials / S. J. Dhoble [et al.] – Woodhead Publishing, 2019. – 480 p.
25. Up-converting lanthanide-doped YAG nanospheres / M. Valles-Pelarda [et al.] // Frontiers in Materials. – 2020. – V. 7. – 00273.
26. Ильмас, Э. Р. Фотопроводимость в области края собственного поглощения / Э. Р. Ильмас, А. И. Кузнецов // ФТТ. - 1972. - Т. 14. - № 5. - С. 1464-1468.
27. Роозе, Н.С. Люминесценция $Y_3Al_5O_{12}$ / Н. С. Роозе, Н. А. Анисимов // Оптика и спектроскопия. - 1975. - Т. 38. – №. 3. - С. 627-629.
28. Волженская, Л. Г. Особенности люминесцентных свойств монокристаллических соединений $Y_3Al_5O_{12}$, полученных из расплава и раствор-расплава / Л. Г. Волженская [и др.] // Оптика и спектроскопия. - 1987.- Т. 63.- № 1.- С. 135-140.
29. Зоренко Ю. В.. Антиузельные дефекты в люминесценции кристаллофосфоров со структурой граната / Ю. В. Зоренко [и др.] // Оптика и спектроскопия. - 1996. - Т. 80. - № 5. - С.776-780.
30. Кузнецов А. И. Релаксированные электронные возбуждения в Al_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$ / А. И. Кузнецов, Б. Р. Намозов, В. В. Мюрк // Физика твёрдого тела, 1985, Т.27.- №10. - С.3030-3037.
31. Vakhidov, Sh. A. Radiation stimulated recombination processes in $Y_3Al_5O_{12}$ crystals / Sh. A. Vakhidov, A. F. Rokov // Physica Status Solidi (a). - 1983. - V. 80. – No. 2. - P. 175-178.

32. Андрийчук, А. А. Природа ультрафиолетовой люминесценции монокристаллов гадолиний-галлиевого граната / А. А. Андрийчук // Физика твёрдого тела. - 1987. - Т. 29. - № 1. - С.232-235.
33. Осипов, В. В. Люминесцентное исследование алюминатов иттрия, легированных неодимом / В. В. Осипов, В. И. Соломонов, А. В. Спирина // Оптический журнал. - 2011. - V. 78, No. 6. - P. 81-87.
34. Гуляева, К. Н. Исследование катодолюминесцентных характеристик YAG:Nd³⁺ / К. Н. Гуляева, А. Н. Трофимов, М. В. Заморянская // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114. - № 5. – С. 60-63.
35. Deb, K. K. Decay kinetics of ⁴F_{3/2} fluorescence of Nd³⁺ in YAG at room temperature / K. K. Deb, R. G. Buser, J. Paul // Applied Optics. – 1981. – V. 20. – No. 7. – P. 1203-1206.
36. High-resolution optical spectroscopy of YAG:Nd: A test for structural and distribution models / V. Lupei [et al.] // Physical Review B. – 1995. – V. 51. – No. 1. – P. 8-17.
37. Fabrication of Nd³⁺:YAG laser ceramics with various approaches / S. N. Bagayev [et al.] // Optical Materials. – 2012. – V. 34. – No. 8. – P. 1482-1487.
38. Собственные центры люминесценции керамических иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия / В. И. Соломонов [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. - № 1. – С. 5-9.
39. Двухвалентные ионы иттербия в оптической керамике из иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия / В. И. Соломонов [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 117. - № 6. – С. 934-939.
40. Solomonov, V. Luminescence of Yb-doped YAG: Divalent ytterbium ions / V. Solomonov, V. Osipov, A. Spirina // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 169. – P. 151-155.
41. Соломонов, В. И. Люминесценция и поглощение двухвалентного иона иттербия в керамике иттрий-алюминиевого граната / В. И. Соломонов, В. В. Осипов, А. В. Спирина // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 117. - № 3. – С. 457-462.

42. Kück S. Crystal Growth and Spectroscopic Investigation of Yb²⁺-Doped Fluoride Crystals / S. Kück, M. Henke, K. Rademaker // Laser Physics. – 2001. – V. 11. – No. 1. – P. 116-119.
43. Armagan, G. Spectroscopic investigation of Cr to Tm energy transfer in yttrium aluminum garnet crystals / G. Armagan, B. Di Bartolo, A. M. Buonchristiani // Journal of Luminescence. – 1989. – V. 44. No. 3. – P. 129-139.
44. Eu³⁺ concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu³⁺ nanoparticles / I. E. Kolesnikov [et al.] // Optical Materials. – 2014. – V. 37.- P. 306-310.
45. Low-temperature synthesis, phonon and luminescence properties of Eu doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nanopowders / M. Maczka [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V. 143. – P. 1039-1047.
46. Luminescence of Yttrium–Aluminum Garnet Crystals with Eu²⁺ Impurity Ions / G. R. Asatryan [et al.] // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59. - No. 3. - P. 487–489.
47. High pressure and time-resolved luminescence spectra of Ca₃Y₂(SiO₄)₃ doped with Eu²⁺ and Eu³⁺ / A. Baran [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – V. 25. – 025603.
48. Trofimov, A. N. Cathodoluminescence properties of yttrium aluminium garnet doped with Eu²⁺ and Eu³⁺ ions / A. N. Trofimov, M. A. Petrova, M. V. Zamoryanskaya // Физика и техника полупроводников. – 2007. Т. 41. - № 5. – P. 530-533.
49. Photoluminescence and laser behavior of Yb:YAG ceramic / F. Tang [et al.] // Optical Materials. – 2012. – V. 34. – No. 5. – P. 757-760.
50. IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics / A. Lukowiak [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2010. – V. 494. – P. 279-283.
51. Люминесценция и стимулированное излучение ионов Yb³⁺ в алюминиевых гранатах / Х. С. Багдасаров [и др.] // Доклады АН СССР. – 1974. – Т. 216. - № 6. – С. 1247-1249.

52. Optimisation of monolithic nanocomposite and transparent ceramic scintillation detectors for positron emission tomography / K. J. Wilson [et al.] // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – No. 1. – 1409.
53. Stability of scintillator light yield under small radiation doses / A. A. Fyodorov [et al.] // *Radiation Measurements*. – 1996. – V. 26. – No. 2. – P. 215-219.
54. Ikesue, A. Ce:YAG Ceramic Scintillator for Electron Beam Detector / A. Ikesue // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2000. – V. 108. – P. 1020-1023.
55. Fabrication, optical and scintillation properties of transparent YAG:Ce ceramics / V. V. Osipov [et al.] // *Optical Materials*. – 2017. – V. 71. – P. 98-102.
56. Nikl, M. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance / M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda // *Physica Status Solidi (b)*. - 2008. - V. 245. – No. 9. - P. 1701-1722.
57. Effect of cerium concentration on luminescent properties of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce under ultraviolet excitation / E. F. Polisadova [et al.] // *Fundamental Research*. – 2017. – V. 12. – No. 1. – P. 103-109.
58. Свиридов, Д. Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. – Москва : «Наука», 1976. – 268 с.
59. Ivanov, S. N. Evolution of subnanosecond pulsed electric breakdown of gas gaps for uniform gas preionization / S. N. Ivanov, V. V. Lisenkov // *Technical Physics*. – 2010. – V. 55. - No. 1. - P. 53–57.