

05:07

Люминесценция оксида иттрия

© В.В. Осипов, А.В. Расулева, В.И. Соломонов

Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия
e-mail: plasma@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 27 марта 2008 г.)

В диапазоне 350–850 nm исследовалась импульсная катодолуминесценция чистой и активированной неодимом Y_2O_3 -керамики и материалов, используемых для ее синтеза: коммерческого микропорошка Y_2O_3 и полученного из него методом лазерного испарения нанопорошка. В микропорошке обнаружены четыре серии узких электронно-колебательных полос собственных центров люминесценции. В керамике с такой же решеткой остается одна серия, а остальные вырождаются в широкие полосы. В керамике, активированной неодимом, обнаружены полосы люминесценции иона Na^{3+} , расположенного в моноклинной решетке γ - Y_2O_3 -фазы.

PACS: 78.55.Nx, 61.72.J-

Интерес к синтезу $Nd^{3+}:Y_2O_3$ -керамики из нанопорошков связан с возможностью создания из нее активных элементов лазеров [1]. Такая керамика должна обладать высокой прозрачностью, которая определяется наличием дефектных структур [2]. В керамике из-за межкристаллитных границ вероятность образования дефектов, особенно дополнительных кристаллических фаз, выше, чем в монокристаллах. Поэтому при синтезе керамики необходимо иметь информацию об образовании и содержании в ней дефектов.

В настоящей работе приводятся результаты исследований импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) чистой и активированной неодимом Y_2O_3 -керамики и продуктов, используемых для ее синтеза. Исследования проводились с целью выявления связи параметров люминесценции с наличием дефектных структур. ИКЛ возбуждалась и исследовалась на установке КЛАВИ [3]. Перед исследованием образцы не подвергались никакой обработке, а во время исследований находились в воздухе при комнатной температуре. Интегральный по времени свечения спектр в диапазоне 350–850 nm регистрировался в одном кадре многоканальным фотоприемником и усреднялся по 64 кадрам. Погрешность измерения длины волны составляла 0.75 nm.

Для получения нанопорошков использовались коммерческие порошки оксида иттрия марок „Ч“ и „Люм“ разных изготовителей. Зерна порошков размером 5–10 μm имели кубическую α - Y_2O_3 -решетку. В спектре ИКЛ всех порошков (рис. 1) наблюдается асимметричная широкая полоса с максимумом при $\lambda_1 \approx 437$ nm. На ее длинноволновом крыле выделяются узкие полосы. В порошках марки „Ч“ они явно группируются в четыре серии: две сильные в области 435–510 nm (1-я) и 515–640 nm (2-я), сдвинутые относительно друг друга на $\Delta\nu \approx 4600$ cm^{-1} , и две слабые серии в области 645–700 nm (3-я) и 785–840 nm (4-я), сдвинутые относительно друг друга на $\Delta\nu \approx 2700$ cm^{-1} . Границы серий явным образом не выделяются. В порошках марки „Люм“ отчетливо выделяются все полосы 2-й серии.

Методом лазерного испарения [4] из этих порошков изготавливались нанопорошки со средним размером 10 nm. Они получались в метастабильной моноклинной γ - Y_2O_3 -фазе. После отжига на воздухе при температуре выше 800°C нанопорошок переходил в кубическую α - Y_2O_3 -фазу. В его спектре ИКЛ (рис. 2) доминирует широкая полоса с максимумом при $\lambda_{12} \approx 487$ nm и три узкие 2-й серии при $\lambda = 753.2, 583$ и 611.3 nm. В спеченной из этого нанопорошка прозрачной керамике наблюдается такая же структура спектра ИКЛ (рис. 2, кривая 2), в то время как в спектре непрозрачной керамики (рис. 2, кривая 3) узкие полосы почти не проявляются, а широкая полоса разделяется на две компоненты с максимумами при $\lambda_1 \approx 437$ и $\lambda_2 \approx 527$ nm.

Узкие полосы в спектрах ИКЛ могут излучаться редкоземельными ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} и Dy^{3+} [5–8] с содержанием ниже 10^{-4} mass%. Тем не менее по ряду признаков наблюдаемые узкие полосы

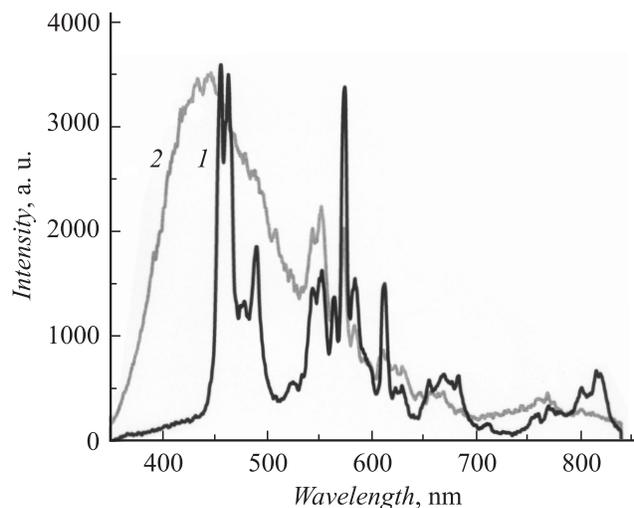


Рис. 1. Спектры импульсной катодолуминесценции коммерческих порошков оксида иттрия кубической α - Y_2O_3 -фазы марок „Ч“ (1) и „Люм“ (2).

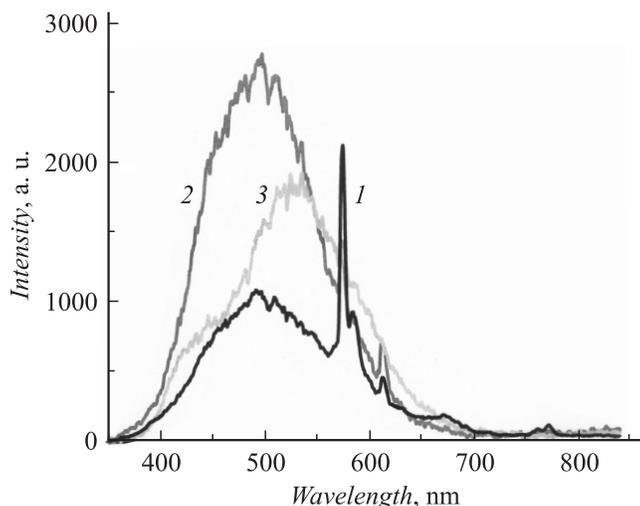


Рис. 2. Спектры импульсной катодолуминесценции нанопорошка номинально чистого оксида иттрия кубической α - Y_2O_3 -фазы (1) и изготовленной из него прозрачной (2) и непрозрачной (3) керамики.

не являются излучением этих редкоземельных ионов. Во-первых, их длины волн не совпадают с полосами излучения указанных ионов на величину, превышающую погрешность измерения. Во-вторых, эмиссионный анализ на спектрометре Optima 4300DV с порогом обнаружения менее 10^{-4} mass.% не выявил присутствия редкоземельных элементов в исследуемых материалах. В-третьих, узкие полосы, особенно 2-я серия, отчетливо проявляются во всех материалах оксида иттрия. В частности, они наблюдаются в коммерческих порошках разной чистоты различных производителей.

Трудно предположить, что эти порошки содержат одни и те же примесные ионы. Поэтому все наблюдаемые полосы люминесценции следует связать с собственными центрами оксида иттрия. Причем совпадение длин волн полос излучения исходного микропорошка, нанопорошка и керамики позволяет утверждать, что в этих материалах тип собственных центров одинаков. Их излучение в виде широкой полосы в этой же области спектра ранее наблюдалось в возбуждаемой азотным лазером ($\lambda = 337.1$ nm) люминесценции чистой керамики Y_2O_3 , спеченной из микроразмерных порошков [9]. Авторы [9] показали, что эта полоса — неэлементарная, она обусловлена рекомбинационным излучением ассоциативных донорно-акцепторных пар $Y^{3+}-O^{2-}$, которые появляются в результате деформации элементарного куба YO_6 механическими напряжениями.

В кубической α - Y_2O_3 -решетке имеются два типа элементарных кубов, в которых две кислородные вакансии располагаются по вершинам диагонали грани (1-й тип) и пространственной диагонали (2-й тип) [10]. Скорее всего, в ИКЛ проявляется излучение этих деформированных кубов не только в виде широких, но и узких электронно-колебательных полос с энергией колебательных квантов, отличающихся от энергии фононов [10].

Проявление колебательной структуры полос излучения при комнатной температуре образцов является отличительной особенностью ИКЛ. Например, ранее она наблюдалась в полосах краевой люминесценции полупроводников HgI_2 [11] и $ZnSe$ [12], в полосах внутривентрической люминесценции алмаза [13] и щелочно-силикатных стекол [14], в полосах собственных центров монокристаллов $Bi_2Ga_4O_9$ [15] и керамических систем $Bi_2O_3-Er_2O_3-CeO_2$ [16].

Для синтеза керамики $Nd^{3+}:Y_2O_3$ использовался нанопорошок, полученный методом лазерного испарения механической смеси коммерческих порошков оксида иттрия и 1–3 mol.% оксида неодима. Этот нанопорошок также получался в моноклинной γ - Y_2O_3 -фазе. В его спектре ИКЛ (рис. 3, кривая 1) доминируют полосы иона Nd^{3+} , идентификация основных линий которых приведена на рис. 3.

После отжига при температуре свыше $800^\circ C$ в спектре ИКЛ нанопорошка появляется широкая полоса собственного центра при $\lambda_{12} \approx 487$ nm, характерная для чистых нанопорошка и прозрачной керамики. Из отожженного нанопорошка прессовались компакты, из которых спекалась прозрачная $Nd^{3+}:Y_2O_3$ -керамика.

Рентгенофазный анализ на дифрактометре ДРОН-4М показал, что все образцы керамики представляют собой твердый раствор неодима в кубической α - Y_2O_3 -фазе. Тем не менее образцы различаются спектром ИКЛ. А именно в керамике, компакты которой нагревались до температуры спекания со скоростью 5 K/min, в спектре ИКЛ (рис. 3, кривая 2) присутствует широкая полоса при $\lambda_{12} \approx 487$ nm, но на ее фоне проявляются и наиболее характерные полосы излучения при $\lambda \approx 425$ и 457 nm ионов Nd^{3+} , расположенных в решетке γ - Y_2O_3 -фазы. Спектры ИКЛ керамики, компакты которой нагревались со скоростью 0.75 K/min (рис. 3, кривая 3), практически идентичны спектру нанопорошка в γ - Y_2O_3 -фазе (рис. 3,

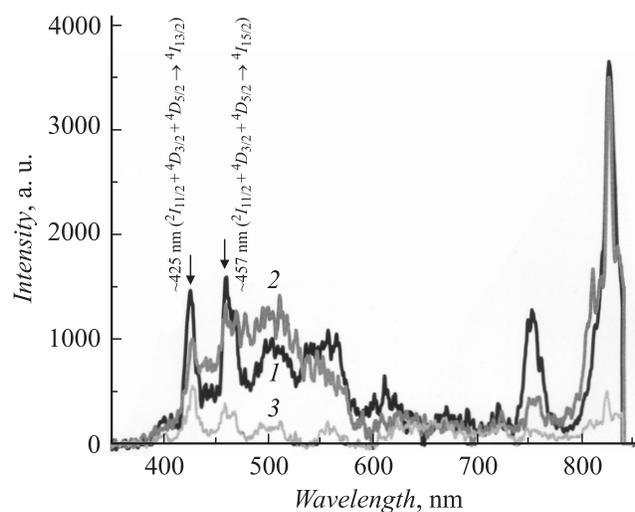


Рис. 3. Спектр ИКЛ нанопорошка $Nd^{3+}:Y_2O_3$ моноклинной γ - Y_2O_3 -фазы (1) и керамики $Nd^{3+}:Y_2O_3$ кубической α - Y_2O_3 -фазы, спеченной при $1900^\circ C$ со скоростью нагрева 5 (2) и 0.75 K/min (3).

кривая 1). В них обоих отсутствуют полосы, излучаемые деформированными кубами Y_2O_3 [9]. Отсюда следует, что появление в керамике γ - Y_2O_3 -фазы связано с релаксацией механических напряжений. Анализ керамики на оптическом микроскопе в проходящем свете „точечного“ источника показал, что объемное содержание γ - Y_2O_3 -фазы меньше $10^{-2}\%$, и что она действительно концентрируется вдоль ребер — наиболее напряженных областях кристаллитов.

Таким образом, импульсная катодлюминесценция является очень чувствительной к наличию в $Nd^{3+}:Y_2O_3$ -керамике собственных дефектов, примесных ионов и дополнительных кристаллических фаз. Наличие γ - Y_2O_3 -фазы даже с содержанием, значительно меньшим порога ее обнаружения рентгенофазным методом, оказывает сильное влияние на спектры люминесценции. Характерным признаком наличия в керамике γ - Y_2O_3 -фазы являются полосы излучения ионов неодима при $\lambda \approx 425$ и 457 nm.

Работа выполнена в рамках программы президиумов РАН и УрО РАН „Фемтосекундная оптика и новые материалы“ и проектов РФФИ № 05-08-01410а и 06-02-08179 оф.

Список литературы

- [1] Lu J., Ueda K.I., Yagi H. et al. // J. Alloys and Compounds. 2002. Vol. 341. P. 220.
- [2] Greskovich C., Woods K.N. // Am. Ceram. Society Bull. 1973. Vol. 52. P. 473.
- [3] Solomonov V.I., Michailov S.G., Lipchak A.I. et al. // Laser Physics. 2006. Vol. 16. P. 126.
- [4] Ivanov M., Osipov V., Kotov Yu. et al. // Advances in Sci. and Techn. 2006. Vol. 45. P. 291.
- [5] Bihari B., Eilers H., Tissue B.M. // J. Luminescence. 1997. Vol. 75. P.
- [6] Soo Y.L., Huang S.W., Kao Y.H. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 2464.
- [7] Vetrone F., Boyer J.-Ch., Capobianco J.A. et al. // Nanotechnology. 2004. Vol. 15. P. 75.
- [8] Matsuura D. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 4526.
- [9] Бордун О.М., Бордун И.М. // ЖПС. 1998. Т. 65. С. 528.
- [10] Schaack G., Koningsstein J.A. // JOSAS. 1970. Vol. 60. P. 1110.
- [11] Соломонов В.И., Шульгин Б.В., Осипов В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. С. 29.
- [12] Липчак А.И., Михайлов С.Г., Соломонов В.И., Соколов В.И. // Опт. и спектр., 1997. Т. 83. С. 927.
- [13] Михайлов С.Г., Соломонов В.И. // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. С. 781.
- [14] Зацепин Д.А., Зацепин А.Ф., Соломонов В.И., Чолах С.О. // ФХС. 2004. Т. 30. С. 544.
- [15] Волков В.В., Егорошыва А.В., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорг. матер. 1996. Т. 32. С. 455.
- [16] Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Соломонов В.И. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 1–2. С. 50.