Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Орехова Ксения Николаевна

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

1.3.8 - физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н. Заморянская Мария Владимировна

Санкт-Петербург

Оглавление

Вве	едение		4						
Гла	ва 1. Кр	исталлы и керамики на основе YAG	10						
1.1	Особе	енности структуры и синтез YAG	10						
1.2 Дефекты и собственная люминесценция кристаллов и керамик YAG 1									
	1.2.1	Антиузельные дефекты в YAG	16						
	1.2.2	Кислородные вакансии в YAG	18						
	1.2.3	Ловушечные состояния	20						
1.3 Свойства РЗИ как активаторов широкозонных материалов									
	1.3.1	Расчет уровней энергии в атомах РЗИ (на примере Nd)	21						
1.4	Люмине	сценция монокристаллов и керамик YAG:Nd и YAG:Eu	26						
1.5	1.5 Времена затухания полос люминесценции в кристаллах и керамиках на основе								
YA	G:Nd и Y	AG:Eu	30						
1.6	Исследс	вание ловушек в YAG:RE	32						
1.7	Взаимод	цействие электронного пучка с твёрдым телом	34						
	1.7.1	Релаксация электронных возбуждений в диэлектриках	35						
1.8	Постано	вка цели и задач исследования	41						
Гла	ва 2. Ме	тоды и методики экспериментов	42						
2.1	Катод	олюминесценция как метод исследования	42						
2.2	Экспе	риментальная установка	44						
2.3	Модели	оование области генерации КЛ в ҮАС	45						
2.4	Модели	оование температуры нагрева при облучении электронным пучком	47						
	2.4.1	Стационарный режим	47						
	2.4.2	Динамика нагрева YAG после начала облучения электронным пучком	50						
2.5	Влияние	контаминационной пленки на экспериментальные результаты	52						
2.6	3 КЛ и измерение поглощенного тока электронного пучка 53								
2.7	И двухуровневая модель КЛ. Эффективность захвата возбуждения								

2.8 Трехуровневая модель КЛ	60
2.9 Корректная обработки кривых затухания и разгорания КЛ	64
Глава 3. Характеризация исследуемых образцов кристаллов и керамик YAG:Nd	и
YAG:Eu	67
3.1 Описание синтеза образцов	67
3.2 Исследование элементного состава и однородности образцов	68
3.3 Исследования морфологии и фазового состава образцов	69
Глава 4. Экспериментальные результаты исследования люминесценции кристаллов и керамик на основе YAG	76
4.1 Спектры КЛ исследования образцов	76
4.1.1 КЛ собственных дефектов YAG	76
4.1.2 Спектры КЛ РЗИ в кристаллах и керамиках YAG	79
4.2 Интерпретация спектров и кинетика затухания полос КЛ	81
4.3 Исследование кинетики разгорания и эффективности захвата возбуждения в материалах на основе YAG	86
4.4 Исследование процессов передачи энергии в YAG:Eu	89
Глава 5. Динамика КЛ и ловушки в кристаллах и керамиках на основе YAG:Nd и YAG:Eu	95
5.1 Динамика КЛ при непрерывном облучении электронным пучком	95
5.2 Времена затухания полос КЛ нанокерамики на основе YAG:Nd в облучённой и	
необлучённой электронным пучком области	97
5.3 Исследование динамики поглощенного тока в кристаллах и керамиках на основе YAG	99
5.4 Термолюминесцентные исследования нанокерамики на основе YAG:Nd 1	103
Заключение1	06
Благодарности	08
Список сокращений1	09
Список литературы1	10
Приложение	24

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), активированные редкоземельными ионами (P3И), находят свое применение в различных областях науки и техники. Монокристаллы YAG широко используются в качестве рабочего тела твердотельных лазеров видимого и ИК- диапазонов [1, 2].

Оксидные нано- и микрокерамики, активированные РЗИ [3-7] создаются в качестве альтернативы монокристаллам, поскольку имеют ряд преимуществ по сравнению с монокристаллами – более быстрая и простая технология получения, возможность создания лазерных материалов большого размера с заданным профилем легирования, которые трудно получить в виде монокристаллов, однородность распределения активатора.

Первые упоминания об успешном синтезе прозрачной лазерной керамики на основе YAG:Nd, не уступающей коммерческим монокристаллам в удельной мощности лазерной генерации приводятся в работе [8]. В дальнейших работах было показано, что для достижения высокой прозрачности керамики необходимо, чтобы толщина межзёренных границ не превышала ~1 нм., и в материале отсутствовали межзеренные поры и примесные фазы [9, 10].

Однако, поскольку в керамиках существует большое число межзеренных границ (интерфейсов), необходимо исследовать их влияние на оптические свойства. Уровни энергии, обусловленные наличием межзеренных границ в материале, обычно являются высокоэнергетическими и располагаются внутри запрещенной зоны материала, вблизи дна зоны проводимости. Запрещенная зона оксидных материалов составляет не менее 7 эВ, в связи с чем классическая фотолюминесценция (с энергией возбуждения до 6 эВ) для таких исследований не подходит. В настоящее время энергетическая структура оксидных керамик исследована недостаточно подробно. Для возбуждения уровней, связанных с интерфейсами в материале, наиболее оптимально использовать высокоэнергетическое возбуждение оптического излучения, например, облучение электронным пучком средних энергий (1 – 40 кэВ). Из-за влияния энергетических уровней, связанных с интерфейсами и границами зерен, на механизмы люминесценции, возможно как изменение спектральных характеристик поликристаллов (сдвиг полос собственной люминесценции), так и проявление новых эффектов, влияющих на их оптические свойства (изменение кинетики люминесценции и пр.)

В последние годы наблюдается интерес к материалам на основе YAG в связи с перспективой применения в качестве сцинтилляторов ИХ И детекторов высокоэнергетического излучения [11, 12]. сцинтилляторах, В катодо-И рентгенолюминофорах на основе оксидных материалов, активированных редкоземельными ионами, большую роль играет возбуждение РЗИ через зону проводимости с передачей энергии возбуждения через высокоэнергетические уровни излучательным уровням РЗИ. Для уровней РЗИ ИК диапазона в кристаллах ҮАС еще несколько десятилетий назад были разработаны каскадные схемы с целью увеличения заселенности лазерного уровня. Каскадные схемы основываются на передаче энергии между ионами разного типа, одни из которых выступают в роли ионов-доноров, а другие - в роли ионов-акцепторов. Исследования передачи энергии между такими ионами были направлены, в первую очередь, на передачу возбуждения между низкоэнергетическими уровнями, переходы с которых приводят к излучению в видимом и ИК диапазоне [13-15]. Исследование передачи возбуждения между высокоэнергетическими уровнями в подобных материалах недостаточно подробно освещено в современной литературе. Помимо излучающих уровней, в процессах передачи энергии могут играть роль уровни энергии, связанные с дефектами материала. Эти уровни энергии могут сами не являться излучательными, но при этом они могут влиять на люминесцентные свойства материала увеличивая (или, соответственно, уменьшая) люминесценцию излучательных уровней. Исследования механизмов возбуждения и процессов передачи энергии важны при разработке перспективных сцинтилляторов, катодо- и рентгенолюминофоров. Это позволит создавать новые материалы с более высоким выходом люминесценции, а также учитывать влияние межзеренных границ и интерфейсов на люминесценцию излучательных уровней.

Целью диссертационной работы является исследование особенностей люминесцентных свойств материалов на основе YAG:Nd и YAG:Eu (монокристаллов, микрокерамики и нанокерамики) при высокоэнергетическом возбуждении.

Основные задачи работы:

1. Изучение результатов воздействия электронного пучка на диэлектрические материалы на основе YAG – расчет нагрева образцов, а также исследование механизмов формирования контаминационной пленки на поверхности материалов.

2. Исследование и интерпретация спектров люминесценции монокристаллов и керамик на основе YAG:Nd и YAG:Eu при высокоэнергетическом возбуждении, люминесценция P3И и полос собственных дефектов матрицы YAG.

3. Исследование кинетики затухания полос катодолюминесценции монокристаллов и керамик на основе YAG:Nd и YAG:Eu. Связь кинетики затухания с долей интерфейсов (границ зерен, поверхности) в материалах.

Исследование процессов захвата и передачи энергии в материалах.
Исследование эффективности захвата возбуждения энергетических уровней монокристаллов и керамик на основе YAG:Nd и YAG:Eu.

5. Исследование ловушек носителей заряда в монокристаллах и керамиках на основе YAG:Nd и YAG:Eu. Изучение влияния локализации носителей заряда на люминесцентные свойства материалов.

Научная новизна:

1. Выявлен механизм формирования контаминационной пленки на поверхности диэлектрических образцов на основе YAG. Данная плёнка образуется из органических молекул, которые полимеризуются и закрепляются в области действия электронного пучка на поверхности образца. Источником молекул углеводородов могут служить остаточные пары масла в случае использования паромасляного насоса, элементы уплотнения вакуумной системы и поверхностные загрязнения исследуемых образцов. Изучено влияние пленки на люминесценцию и определен её коэффициент поглощения в оптическом диапазоне.

2. Исследовано влияние интерфейсов в монокристаллах и керамиках на основе YAG на кинетику затухания полос люминесценции Nd и Eu.

3. Определена эффективность захвата возбуждения энергетических уровней Nd и Eu в монокристаллах и керамиках на основе YAG. Для интерпретации полученных в работе результатов предложена трехуровневая модель катодолюминесценции.

4. Изучено влияние локализации носителей заряда на люминесцентные свойства материалов на основе YAG. Разработана модель, описывающая взаимодействие ловушек носителей заряда с излучательными уровнями РЗИ.

Научная и практическая значимость работы:

Научная значимость работы состоит в детальном исследовании механизмов преобразования высокоэнергетического излучения в оптическое в монокристаллах и керамиках на основе YAG:Nd и YAG:Eu. В ходе исследований был открыт эффект памяти в нанокерамиках YAG:Nd и YAG:Eu, связанный с заполнением зарядовых ловушек в процессе облучения электронным пучком. Также впервые были детально исследованы

механизмы возбуждения энергетического уровня ⁵D₀ Eu³⁺ в монокристалле и YAG:Eu разработана нанокерамике на основе И трехуровневая модель катодолюминесценции, описывающая возбуждение энергетических уровней И включающая процессы передачи возбуждения между уровнями.

Практическая значимость работы состоит в том, что исследуемые материалы имеют большое прикладное значение в современной науке и технике. Исследования люминесценции, приведенные в диссертационной работе, могут быть использованы при разработке каскадных схем уровней видимого оптического диапазона с целью увеличения интенсивности люминесценции при высокоэнергетической накачке.

Достоверность полученных результатов:

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью при повторно проводимых измерениях и внутренней согласованностью результатов, полученных различными методами исследования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В керамиках на основе иттрий-алюминиевого граната присутствуют 2 типа люминесцентных центров – редкоземельных ионов с различными временами затухания интенсивности катодолюминесценции. Центры с более коротким временем затухания интенсивности катодолюминесценции ассоциированы с интерфейсами и границами зерен.

2. Наличие границ зерен в материалах на основе иттрий-алюминиевого граната не влияет на эффективность захвата возбуждения энергетических уровней редкоземельных ионов при облучении электронным пучком.

3. Механизм возбуждения энергетического уровня ${}^{5}D_{0}$ Eu³⁺ в монокристалле и нанокерамике на основе иттрий-алюминиевого граната описывается трехуровневой моделью катодолюминесценции. Дополнительный канал возбуждения энергетического уровня ${}^{5}D_{0}$ Eu³⁺ в исследуемых материалах связан с более высокоэнергетическим уровнем ${}^{5}L_{6}$ Eu³⁺.

4. Увеличение интенсивности катодолюминесценции полос Nd и Eu в нанокерамике на основе иттрий-алюминиевого граната при непрерывном облучении электронным пучком связано с заполнением дырочных ловушек. Эффект памяти в материале описывается низкой вероятностью термоактивации заполненных ловушек при

комнатной температуре. Наиболее вероятный тип ловушек, отвечающий за эффект памяти в нанокерамике обладает энергией активации в 0,88 эВ.

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах Лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе, на ученом совете Отделения физики диэлектриков и полупроводников ФТИ им. А.Ф. Иоффе, а также на международных школах, конференциях и симпозиумах, в том числе наиболее важных: 8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (2012 г.); XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, (2013 г.); 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matters, (2014 г.); 6th International Conference on Excited States of Transitions Elements, (2016 г.); 5th International Conference on RARE EARTH MATERIALS - Advances in Synthesis, Studies and Applications, (2018 г.); 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, (2018 г.); 8th International Symposium on Optical Materials, (2019 г.); 12th International Conference on Excited States of Transitions Elements, (2019 г.); 12th International Conference on Excited States of Transitions Elements, (2019 г.); XVIII International Conference on Excited States of Transitions Elements, (2019 г.); XVIII International Conference on Excited States of Transitions Elements, (2019 г.); XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, (2022 г.).

Также результаты работы были дважды отмечены третьей премией для молодых ученых ФТИ им. А.Ф. Иоффе (2017, 2021 г.).

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 11 работ в журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, всего опубликовано 23 работы.

Личный вклад:

Личный вклад автора заключается в TOM. что диссертант принимал непосредственное участие постановке решении проведении в И задач, экспериментальных исследований, обработке и обсуждении полученных результатов. Подавляющее большинство представленных в диссертации результатов моделирования, экспериментальных результатов и теоретических описаний получены автором лично.

Получение изображений СЭМ и ДОЭ проводились к.ф.-м.н. А. А. Кудрявцевым в демонстрационной лаборатории «TESCAN» (Санкт-Петербург), АСМ изображений – П.А.

Дементьевым в ФТИ. Им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург), исследования методом РДФА – М.А. Яговкиной в ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург) и R. Tomala в Институте низких температур и структурных исследований ПАН (Вроцлав, Польша), спектров возбуждения - к.х.н. Уточниковой Валентиной Владимировной в МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва).

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, благодарностей, списка сокращений, списка литературы и приложения. Работа содержит 128 страниц машинописного текста, включая 66 рисунков, 13 таблиц и библиографию из 160 наименований.

ГЛАВА 1. Кристаллы и керамики на основе YAG

1.1 Особенности структуры и синтез ҮАС

Иттрий-алюминиевый гранат (YAG, Y₃Al₅O₁₂) – синтетический материал, обладающий структурой природных гранатов. На Рис. 1 изображена элементарная ячейка YAG, которая состоит из 160 атомов [16]. Элементарная ячейка граната состоит из многогранников, в центре которого располагается атом металла, а в вершинах – атомы кислорода. Всего в элементарной ячейке скомбинированы между собой 24 додекаэдра, 16 октаэдров и 24 тетраэдра [17], которые представляют химическую формулу DOD₃(OCT₂TET₃)O₁₂. При этом в YAG на позициях в центрах додекаэдров «DOD» могут находиться атомы редкоземельных ионов (P3И) или Y, а на позициях в центрах октаэдров и тетраэдров «OCT» и «TET» – AI [18-21].



YO₈ dodecahedron AlO₆ octahedron AlO₄ tetrahedron

Рис. 1. Элементарная ячейка YAG

Основное свое применение в современной науке и технике монокристаллы YAG нашли в качестве активных лазерных сред, поскольку эти материалы обладают отличными механическими и кристаллохимическими свойствами. Лазерные кристаллы YAG должны удовлетворять следующим требованиям: быть оптически однородными, не содержать твердых и газовых включений, примесей посторонних химических элементов, термоупругих напряжений, возникающих в процессе роста, а также иметь равномерное распределение активатора в объеме кристалла [22].

Основные методы выращивания монокристаллов YAG в промышленных масштабах – метод Чохральского [23, 24], вертикальный метод Бриджмена [25], метод горизонтально-направленной кристаллизации (метод Багдасарова) [26], а также методы зонной плавки [27-29], и в меньшей степени – кристаллизация из раствора в расплаве

(метод флюса) [30, 31]. К техническим и экономическим проблемам выращивания монокристаллических лазерных сред относятся: низкая скорость роста (30-40 дней), малый диаметр выращенных кристаллов (<20-25 мм), большие потери материала при изготовлении заготовки (<25% выращенной заготовки может быть использовано для лазерной среды), сложность допирования большого количества ионов-активаторов, а также, зачастую, неоднородный профиль легирования.

Не смотря на сложность структуры YAG, существует возможность получать керамики высокой прозрачности, поскольку материал имеет кубическую решетку [32]. В связи с этим, в последние десятилетия возрос интерес к керамике, представляющей собой набор близкорасположенных монокристаллов (поликристалл) с произвольной ориентацией кристаллографических осей в каждом зерне. По спектроскопическим и генерационным свойствам оптические керамики близки к монокристаллам того же состава, а их механические свойства могут быть даже лучше, чем у монокристаллов [33-35]. При синтезе керамик можно достичь высокой оптической однородности и однородного распределения активатора по объему даже при высокой концентрации ионов активатора. Кроме того, керамики удобны для получения композитных сред усиления (например, активных элементов, состоящих из нескольких частей, различающихся по концентрации активатора или активированных разными ионами). Керамики позволяют получать элементы С пространственно-меняющейся концентрацией активатора, что расширяет возможности при конструировании лазерных элементов. Переход от кристаллов к поликристаллическим материалам – оптическим керамикам, как материалу нового поколения – существенно упрощает и удешевляет технологию их получения и, главное, открывает возможность получения материалов и структур, которые невозможно получить на основе монокристаллов.

В наиболее общем виде технологический процесс изготовления любого керамического изделия состоит из последовательности стадий, показанных на Рис. 2 [36]. Первая специфическая особенность оптической керамики заключается в необходимости получения в конечном итоге низкопористого образца с плотностью, равной плотности монокристалла того же состава. Для этого на каждой стадии процесса необходимо обеспечивать как можно более плотную упаковку частиц, высокую диффузионную подвижность атомов в процессе спекания и максимально использовать внутреннее сжимающее давление, являющееся движущей силой удаления пор при спекании керамики. Наиболее распространенным способом уплотнения исходных материалов и спеченной керамики является дополнительное использование внешнего

давления – одноосного, изостатического или магнитоимпульсного. Из этих трех методов изостатическое прессование является наиболее сложным и дорогостоящим, но в то же время наиболее эффективным процессом. Вторая специфическая особенность оптической керамики состоит в том, что границы между зернами должны быть оптически совершенны – не содержать посторонних примесей и иметь как можно более узкую область неупорядоченности.



Рис. 2. Схема технологического процесса получения оптической керамики на основе YAG.

Физические свойства материалов при переходе в наноразмерное состояние могут сильно отличаться от свойств их объемных аналогов в результате искажения кристаллической структуры и образования дефектов на границах зерен. Исследование оптических свойств этих материалов очень важны для ИΧ последующего эффекты технологического применения. Квантово-размерные ΜΟΓΥΤ влиять на интенсивность люминесценции, кинетику свечения, процессы безызлучательной релаксации и переноса энергии электронных возбуждений [37].

Установлено, что для глубоко лежащих *4f* –электронных состояний РЗИ отсутствует существенное влияние размера кристалла на положение энергетических уровней [38-40]. В работах [41, 42] установлен ряд механизмов, способных опосредованно влиять на оптические процессы в наноматериалах, активированных РЗИ.

Среди подобных механизмов прежде всего выделяют следующие: влияние квантоворазмерного эффекта на фононную подсистему наноразмерных кристаллов; влияние межзеренных границ. В результате для наноматериалов можно наблюдать такие новые спектроскопические свойства, как длительная кинетика затухания люминесценции и аномальная термализация [43-46].

Основные оптические свойства нано- и микрокерамик на основе YAG исследованы довольно подробно, однако исследования люминесценции подобных материалов, по большей части, проводились для полос излучения ИК диапазона, поскольку данный материал применяется в основном для разработки рабочего тела твердотельных лазеров, работающих в ИК диапазоне [47, 48]. Для возбуждения высокоэнергетических уровней, отвечающих за полосы люминесценции в УФ и видимом диапазонах, необходима энергия не ниже 7-8 эВ, поэтому для таких исследований применяют методы люминесцентной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии, рентгено- или катодолюминесценции. Такой подход наиболее актуален при исследовании этих материалов в перспективе их применения в качестве сцинтилляторов.

Более того, не достаточно исследовано влияние межзеренных границ на электронную структуру оптических керамик нового поколения. Уровни энергии, обусловленные межзеренных обычно являются наличием границ, высокоэнергетическими и располагаются внутри запрещенной зоны материала, вблизи зоны проводимости. Эти уровни энергии могут значительно влиять на передачу высокоэнергетического возбуждения – служить как дополнительным источником возбуждения, и в этом случае увеличивать эффективность захвата возбуждения излучательными уровнями, так и дополнительным каналом безызлучательного стока возбуждения, тем самым увеличивая безызлучательные потери энергии в материале. Также известно, что ловушечные энергетические уровни могут значительно менять кинетику затухания люминесценции излучательных центров в YAG [49]. Исследование ловушечных уровней энергии в конкретных материалах, их расположение, количество, энергия активации и дезактивации – важная задача, которая на данный момент для монокристаллов и керамик на основе YAG не решена.

1.2 Дефекты и собственная люминесценция кристаллов и керамик YAG

ҮАС представляет собой диэлектрик с запрещенной зоной порядка 7 эВ (что соответствует длинам волн менее 180 нм. [50, 51]. Как уже было упомянуто, внутри запрещенной зоны YAC могут образовываться уровни энергии, отвечающие различным дефектам в кристаллической матрице.

Основные типы дефектов, присущие таким оксидным широкозонным диэлектрикам, как YAG – это кислородные вакансии, антиузельные дефекты (AД), относящиеся к дефектам перестановки, и различные неконтролируемые примеси. Собственные дефекты кристаллов и керамик YAG характеризуются люминесценцией в УФ и синем оптическом диапазоне и являются крайне чувствительными к температуре [52]. Как известно, поглощение кислородом излучения в диапазоне ~ 10-185 нм. велико, поэтому УФ люминесцентные исследования проводятся в условиях высокого вакуума в камере образцов или заполнения её непоглощающими газами. При этом классические оптические стекла заменяются теми, которые не поглощают УФ излучение (сапфировые, флюоритовые и др.).

Природа полос собственной люминесценции YAG обсуждается более 40 лет. Предполагается, что УФ-люминесценция обусловлена наличием АД типа Y_{Al}oct. При комнатной температуре люминесценция этих дефектов наблюдается на 310 нм. Считается, что данная полоса представляет собой суперпозицию люминесценции экситонов, локализованных на АД и люминесценции АД Y_{Al}oct, которая возникает при рекомбинации электронов проводимости зоны С дырками, предварительно локализованными на АД YAI^{oct} [53, 54]. В большинстве работ предполагают, что за полосу, наблюдаемую в более коротковолновой области отвечают экситоны, локализованные на АД Y_{Al}oct, а в более длинноволновой-электронно-дырочная рекомбинация на этих дефектах.

Люминесценция нелегированных кристаллов YAG изучалась в многочисленных работах (см., например, ссылки в [52]). При возбуждении в области экситонного поглощения (около 7,0 эВ [55-57]) сообщалось о наличии двух полос ультрафиолетового излучения. При низких температурах преобладает высокоэнергетическая полоса. Положение ее максимума варьируется в различных работах от 4,43 эВ [57] до 4,68 эВ [55], 4,9 эВ [56, 58] и 4,95 эВ [59]. При комнатной температуре наблюдается низкоэнергетическая полоса. Её максимальное положение изменяется от 4,2 эВ в до 3,95 эВ. Квантовые выходы обоих излучений сравнимы и относительно высоки. В большинстве работ высокоэнергетическое излучение приписывалось

автолокализованному экситону (АЛЭ). В работах [60-61] эта полоса была отнесена к захваченным экситонам, а в качестве возможных ловушек рассматривались АД Y_{Al}^{oct}, концентрация которых может достигать до 0,5 ат. %

В работе [62] собственная люминесценция монокристаллов YAG (Рис. 3, а) также однозначно связывается с излучательной рекомбинацией на центрах типа АД Y_{Al}^{oct}.



Рис. 3. а) Спектр КЛ УФ диапазона монокристаллов YAG.

б) Спектр термовысвечивания (сверху) и спектральный состав термостимулированной люминесценции при различных температурах (снизу) монокристаллов YAG, возбужденных рентгеновскими квантами при 6 К. [62]

Также в этой работе приводятся данные по термостимулированной люминесценции (ТСЛ) монокристаллов YAG (Рис. 3, б). Полоса на кривой ТСЛ при 120 К. сопоставлена с центрами АД типа Y_{Al}³⁺.

В работе [63] представлены спектры излучения наночастиц на основе YAG при синхротронном возбуждении с энергией 7,99 эВ (Рис. 4).



Рис. 4. Спектры излучения наночастиц YAG при синхротронном возбуждении с энергией 7,99 эВ при 10 К [63].

Полосы люминесценции связываются с АЛЭ (4,88 эВ, 254 нм.), локализованными экситонами на дефектах перестановки типа Y_{AI}^{oct} (4,27 эВ, 290 нм.), релаксацией свободных дырок и электронов на дефектах перестановки типа Y_{AI}^{oct} (3,78 эВ, 328 нм.), а также люминесценцией F+ (3,05 эВ, 406 нм.) и F центров (2,675 эВ, 463 нм.) – кислородными вакансиями, захватившими один и два электрона, соответственно.

В работах [64, 65] было обнаружено, что в микрокерамике на основе YAG, полоса собственной люминесценции сдвинута в длинноволновую область спектра с максимумом в районе 390 нм. Кроме того, обычное для монокристалла излучение около 300 нм. в керамике отсутствует. Это излучение приписывают экситону, локализованному около АД Y_{Al}^{oct} или рекомбинационной люминесценции, возникающей вокруг такого дефекта. Отсутствие полосы излучения на 300 нм. говорит о том, что в керамиках такого рода дефекты отсутствуют, скорее всего, из-за более низкой температуры изготовления по сравнению с ростом монокристалла из высокотемпературного расплава.

1.2.1. Антиузельные дефекты в YAG

В кристаллах типа граната распространены АД [66, 67], которые представляют собой замену атома одного типа атомом другого типа в узле кристаллической решетки. Такие дефекты возникают из-за наличия двух одинаково заряженных катионов Y³⁺ и Al³⁺ и высокой температуры роста кристаллов, что вызывает термодинамический беспорядок решетки.

АД, как и любые точечные дефекты, повышают энергию кристалла, поскольку на их формирование тратится определённая энергия. Основная доля энергии, идущей на образование точечного дефекта, связана с нарушением периодичности атомной структуры и сил связи между атомами. Поскольку в структуре YAG существует две уникальных позиции атомов AI, возможно формирование нескольких типов AД в катионной подрешетке: ион AI в додэкаэдрической позиции Y (Alydod), и ион Y в тетраэдрической (Y_{AI}tet) или октаэдрической (Y_{AI}oct) позициях AI. Согласно литературным данным, самые распространенные AД в YAG – это Y_{AI}oct [68]. В работе [69] на основании моделирования методом теории функционала плотности в программном пакете CASTEP, используемого для расчета электронных свойств кристаллических твердых тел из первых принципов [70] было показано, что AД обладают самой низкой энергией формирования в YAG (Табл. 1), а Y_{AI}oct AД наиболее энергетически выгоден, чем другие AД.

Табл. 1. Энергия образования собственных точечных дефектов в YAG с учетом изменений химических потенциалов Y, Al и O (нижняя строка) и без учета (верхняя строка) [70].

Species	Y _{Al(16a)}	Y _{AI(24d)}	Al_{Y}	$V_{\rm Al16a}$	$V_{Al24(d)}$	$V_{\rm Y}$	Vo	Y_i	Al_i	O_i
E_i^f (eV)	0.1	1.3	3.9	14.7	13.7	15.0	7.7	7.1	6.7	1.0
	1.0–1.6	2.2–2.8	2.4–3	4.9–14.7	3.8–13.7	3.9–14.1	1.1–7.7	8.0–18.2	6.7–16.6	1.0–7.6

В работе [71] также представлены расчеты энергий формирования АД в кристаллах YAG методом теории функционала плотности. Несмотря на то, что абсолютные значения энергий формирования АД несколько отличны от представленных в работе [69], авторами также было показано, что Y_{AI}^{oct} обладает наименьшей энергией формирования.

Также, результаты моделирования показали, что при нестехиометрии состава кристалла YAG энергия образования Y_{AI}^{oct} остается наименьшей, как при избытке Y₂O₃, так и при избытке Al₂O₃ (Puc. 5, черная и красная кривые, соответственно).



Рис. 5. Относительное содержание АД в YAG с ростом температуры синтеза при нестехиометричном составе (модельные кривые) [69].

Интересно, что Al_Y^{dod} имеет достаточно высокую энергию образования (2,989 эВ) даже при избытке Al₂O₃ по сравнению с Y_{Al}^{oct} (1,872 эВ). Такая высокая энергия образования Al_Y^{dod} предполагает, что образование этого типа АД весьма маловероятно. Таким образом, было показано, что АД типа Y_{Al}^{oct} всегда преобладают в YAG. Из Рис. 5 также видно, что относительное содержание АД стремительно падает при низких температурах роста YAG кристаллов.

Исходя из условий синтеза керамик на основе YAG, можно предположить, что относительное содержание АД в них будет ниже, чем в монокристаллах тех же составов, поскольку керамика синтезируется при гораздо меньших температурах, чем монокристаллы.

1.2.2. Кислородные вакансии в YAG

Оксидные материалы относятся к соединениям, в которых возможна значительная концентрация кислородных вакансий. Нарушение стехиометрии кристаллов со структурой граната DOD₃(OCT₂TET₃)O₁₂ или A₃(B₂C₃)O₁₂, при изменении классического отношения содержания ионов кислорода и катионов A/O, A/B, B/C в процессе

выращивания или термического отжига образцов приводит к появлению повышенной концентрации структурных дефектов и связанного с ними дополнительного поглощения и люминесценции [72].

На основе кислородных вакансий могут образовываться центры окраски, которые представляют собой совокупность точечных дефектов кристаллической решетки, которая образует центр поглощения света. F⁺ центр представляет собой простейшую квантово-механическую систему, состоящую из кислородной вакансии, захватившей один электрон, а F центр – два электрона, соответственно. Такое образование способно поглощать и испускать излучение, придавая тем самым кристаллу определенную окраску.

Полосы в спектрах поглощения и излучения, связанные с центрами окраски, достаточно подробно описываются в работах [73-78]. В работе [73] описывается три типа центров люминесценции в YAG, выращенных или обработанных в восстановительной атмосфере, характеризующиеся различными оптическими свойствами. Первый тип характеризуется поглощением на 240 нм. и приписывается F центрам на основании работ [74, 75]. Второй тип относится к F⁺ центрам [76], имеет, как минимум, две полосы поглощения на 235 нм. и 370 нм., и излучает на 400 нм. Третий тип центров характеризуется поглощением на 360 нм., 480 нм. и 830 нм. [77]. Авторами приводятся спектры фотолюминесценции и поглощения монокристаллов YAG, восстановленных в атмосфере СО (Рис. 6). На спектрах фотолюминесценции наблюдаются два отчетливых максимума люминесценции: 1) полоса люминесценции F⁺ центра на 400 нм при возбуждении 370 нм (сплошные кружки) и 2) широкая полоса люминесценции на 460 нм при возбуждении 240 нм (сплошные треугольники). Полосу люминесценции на 460 нм. условно можно отнести к излучению F центра, поскольку максимум в спектре возбуждения совпадает с предполагаемой полосой поглощения F центра на 240 нм (Рис. 6б). Люминесценция на 460 нм также имеет две другие полосы возбуждения на 195 нм. и 160 нм. Возбуждение люминесценции в спектральной области с длинами волн короче 155 нм. включает межзонные переходы с последующей рекомбинацией и переносом энергии экситонов [78] в область от 155 до 185 нм. Эта полоса присутствует и в спектрах возбуждения других полос люминесценции YAG, что не связывает ее с возбуждением конкретно F центра. Рентгеновское облучение восстановленного кристалла YAG при 80 К вызывает уменьшение интенсивности полосы люминесценции F⁺ центра на 400 нм. (Рис. 6а, кружки) и увеличение интенсивности полосы люминесценции на 460 нм. (Рис. 6а, светлые треугольники). Это можно объяснить тем, что при рентгеновском облучении

создаются электрон-дырочные пары, и некоторые из созданных электронов могут быть захвачены F⁺ центрами, что снижает их концентрацию и увеличивает концентрацию F центров в образце, и, следовательно, интенсивность люминесценции F центров должна увеличиться. Таким образом, наблюдаемое увеличение интенсивности люминесценции на 460 нм., полосы, а также совпадение полосы возбуждения на 240 нм. с полосой поглощения F центров в YAG связывают полосу люминесценции на 460 нм. с F центров и маке совпадение полосу люминесценции на 460 нм. с F



Рис. 6. а) Спектры фотолюминесценции монокристаллов YAG, восстановленных в атмосфере CO, при возбуждении 240 нм (треугольники) и 370 нм (круги) до (закрашенные круги и треугольники) и после (белые круги и треугольники) рентгеновского облучения при температуре 80К; б) спектр возбуждения полосы 460 нм. в восстановленных монокристаллах YAG, полученные при температуре 80 К [77].

1.2.3. Ловушечные состояния

Дефекты в широкозонных материалах могут служить ловушками для носителей заряда (электронов или дырок). На Рис. 7. схематически показана зонная диаграмма диэлектрического кристалла, обладающего дефектами, энергетические уровни которых располагаются в запрещенной зоне. Валентная зона и зона проводимости кристалладиэлектрика разделены энергетической щелью Eg, А — ловушки для электронов, В — ловушки для дырок, до облучения кристалла они не заполнены, то есть пустые. Под действием ионизирующего излучения создаются центры, обусловленные захватом электронов или дырок соответствующими ловушками (А и В, показаны на рис. 7). После прекращения внешнего облучения при нагреве кристалла электрон, локализованный на ловушке А, может перейти в зону проводимости (переход 1). Такой электрон в результате миграции по кристаллу может быть захвачен на центре В и рекомбинировать

с локализованной на нем дыркой и (переход 2). Выделяющаяся в результате рекомбинации энергия выделяется в виде люминесценции [79]. Для исследования ловушек часто применяется метод термостимулированной люминесценции [80].



Рис. 7. Зонная схема диэлектрического кристалла с дефектами, иллюстрирующая механизм формирования ТСЛ [79].

В керамиках непериодичность решетки и, как следствие, большое количество разорванных химических связей на межзеренных границах, может обуславливать появление ловушечных уровней энергии в запрещенной зоне, т.е. появляются дополнительные ловушки, способствующие тушению люминесценции.

1.3 Свойства РЗИ как активаторов широкозонных материалов

1.3.1 Расчет уровней энергии в атомах редкоземельных ионов (на примере Nd)

Спектры люминесценции свободных редкоземельных ионов (РЗИ) содержат от нескольких десятков до нескольких тысяч полос [81]. В большинстве случаев спектры люминесценции РЗИ состоят из полос, обусловленных запрещёнными переходами внутри 4f-оболочки. С точки зрения строения атома особенности редкоземельных элементов, в первую очередь схожесть их химических свойств, объясняется тем, что у этих элементов происходит заполнение 4f-оболочки после того, как более внешние оболочки 5s, 5p и 6s уже заполнены. Обычно предполагается, что у всех редкоземельных элементов имеется, помимо электронов в заполненных оболочках (включая два электрона 6s), один 5й-электрон и 4f-электроны, и что при переходе от данного элемента к следующему прибавляется один 4f-электрон. Согласно этой схеме у

первого элемента группы, церия, будет один 4f-электрон, у второго, празеодима, два 4f-Электрона и т. д., наконец у последнего элемента, лютеция, четырнадцать f-электронов, что дает замкнутую 4f-оболочку (таблица 1). Несмотря на то, что в отношении химических свойств и большинства физических свойств (атомный объем, теплоемкость и т. д.) редкоземельные элементы очень схожи между собой, спектры их очень сильно отличаются друг от друга. Общим для всех спектров является лишь наличие узких полос люминесценции в широком диапазоне.

РЗИ выступают в качестве излучающих центров в широкозонных материалах. Благодаря тому, что 4f оболочка РЗИ не завершена и имеет свободные электронные состояния, возможны переходы внутри неё. Вообще говоря, переходы внутри 4f оболочки проходят без изменения главного квантового числа и являются запрещенными. Однако, поскольку кристаллическое поле матрицы не является сферически-симметричным, этот запрет частично снимается [82]. При этом 4f оболочка хорошо экранирована от влияния кристаллического поля, поэтому спектр люминесценции представляет собой набор узких линий, положение которых слабо зависит от кристаллического поля матрицы, в которой находится РЗИ. Влияние кристаллического поля окружающей матрицы может проявляться в расщеплении энергетических уровней иона (следствием чего является появление тонкой структуры полос спектра – эффект Штарка), в изменении соотношения интенсивностей различных полос спектра и в изменении полуширины полос. Так, например, ионы Eu³⁺ зачастую выступают в качестве люминесцентного зонда при исследованиях локальной структуры материала [83]. Данный эффект проявляется благодаря неполному экранированию f-оболочки внешними оболочками. По спектрам РЗИ можно судить о штарковском расщеплении электронных уровней в поле матрицы, особенно заметно это для ионов Eu³⁺, благодаря высокому квантовому выходу и относительно простой структуре спектра. Зачастую спектры РЗИ зависят от температуры, поэтому интенсивность люминесценции может заметно меняться при разных температурах образца. При низких температурах происходит уменьшение полуширины линии, проявляется тонкая структура полос.

Энергетические уровни (термы) атомов РЗИ принято обозначать заглавными буквами *S*, *P*, *D*, *F* и далее по алфавиту, пропуская букву *J*, соответствующими значению квантового числа орбитального углового момента *L*=0, 1, 2, 3 и т. д. Квантовое число полного углового момента *J* обозначается нижним индексом справа главного квантового числа. Верхним индексом слева обозначается кратность (мультиплетность) терма, равная 2S+1, где S — полный спин электронов атомной оболочки.

Так, например, ион Nd³⁺ имеет электронную конфигурацию 4f³, а значит – 3 эквивалентных электрона на незаполненной 4f-оболочке в невозбужденном состоянии. Такой конфигурации соответствуют термы: ²*PDFGHIKL* и ⁴*SDFGI*. Каждый из термов вырожден по *J*, кратность вырождения равна (2*S*+1). Таким образом, энергетический уровень записывается в виде ${}^{2S+1}L_J$.

Термы ²D, ²F, ²G и ²H при расчете заданной конфигурации f³ встречаются дважды и при этом имеют различные значения энергий. Для их разделения вводится дополнительное квантовое число старшинства *v* (seniority number [84]). Согласно этой терминологии, числа *v* классифицируют термы по их старшинству, показывая в какой конфигурации данный терм появляется впервые.

Расчет термов для основных и возбужденных состояний и построение схем энергетических уровней для *4fⁿ* конфигураций РЗИ было впервые осуществлено G. Dieke [85] (Рис. 8). Наиболее полный энергетический спектр ионов РЗИ представлен в [86].



Рис. 8. Диаграмма Дике (Dieke) – схема энергетических уровней для 4fⁿ конфигураций трехвалентных редкоземельных элементов [86].

Установить положение энергетических уровней трехвалентных редкоземельных элементов в запрещенной зоне материала – отдельная задача, наиболее подробно освященная в цикле работ Р. Dorenbos [87]. На Рис. 9. представлены положения уровней двух- и трехвалентных РЗИ в матрице YAG, определяющие положение всех энергетических уровней в запрещенной зоне. Энергетическая схема уровней ионов Eu³⁺ представлена наиболее подробно, чем ионов Nd³⁺.





Наиболее подробная схема всех энергетических уровней Nd³⁺ в матрице YAG представлена на Рис. 10. [88].



Рис. 10. Схема 4f³ и 4f²5d энергетических уровней Nd³⁺ в матрице YAG [88].

Как видно из данной схемы, в запрещенной зоне YAG распологаются как *4f*, так и *5d* уровни ионов Nd³⁺.

1.4 Люминесценция монокристаллов и керамик YAG:Nd и YAG:Eu

Люминесценция монокристаллов и керамик YAG:Nd в ИК диапазоне исследована достаточно подробно [89-92], тогда как исследованию УФ и видимой люминесценции посвящено не так много работ. В работе [93] приводится одна из первых наиболее подробных интерпретаций спектров рентгенолюминесценции YAG:Nd в видимом и УФ диапазонах. Согласно этой работе, все полосы люминесценции YAG:Nd видимого и УФ диапазонов вызваны переходами с одного высокоэнергетического уровня (${}^{2}F(2)_{5/2}$, k = 37810 см⁻¹), на нижележащие уровни иона Nd³⁺ (Рис. 11).



Рис. 11. УФ люминесценция YAG:Nd [93].

Расшифровка полос приводится в соответствии с расчетными значениями энергетических уровней иона Nd³⁺ в матрице YAG, по разнице энергий этих уровней. Однако, авторы не приводят экспериментальных значений времен затухания полос люминесценции, что могло бы дополнить информацию об интерпретации высокоэнергетических полос люминесценции.

В работе [94] представлен спектр YAG:Nd УФ и видимого диапазона, полученный при синхротронном облучении 192 нм (6,457 эВ) при T=8,5 К. В спектре, помимо люминесценции полос, вызванных переходами с уровня ²F(2)_{5/2}, также наблюдаются вибронная структура полос (электронно-колебательные линии, соответствующие a1g

фононам с энергией 373 см⁻¹) и люминесценция, соответствующая Cr³⁺, присутствующему в кристалле в виде незначительной примеси.



Рис. 12. Спектр люминесценции YAG:Nd³⁺ при синхротронном облучении 192 нм (6,457 эВ) при T=8,5 К. На спектре обозначены энергетические уровни иона Nd³⁺, переходы на которые происходят с уровня ²F(2)_{5/2}. Звездочками отмечены полосы вибронной структуры. Стрелками указаны второй и третий порядок полосы возбуждения (192 нм.) и полоса люминесценции Cr³⁺ [94].

Также в работе приводится время-разрешенный спектр синхротронного облучения YAG:Nd, в котором наблюдаются полосы излучения с максимумами ≈ 248 и 350 нм, соответствующие 4f³-4f²5d переходам Nd³⁺ (Рис. 13). Авторы указывают на то, что данная люминесценция наблюдается только при низкой температуре и интенсивность полос, отвечающих переходам 4f³-4f²5d является крайне незначительной. Времена затухания этих полос составляли порядка 2 нс. Низкое время жизни и интенсивность свидетельствуют люминесценции данных полос 0 высокой вероятности безызлучательной рекомбинации с уровней $4f^25d$ на уровни ${}^{2}F(2)_{7/2}$ и ${}^{2}F(2)_{5/2}$. Вследствие этого, основным механизмом возбуждения уровня ²F(2)_{5/2}, люминесценция с которого является доминирующей в видимом и УФ диапазонах при высокоэнергетическом возбуждении, является безызлучательная релаксация с вышележащих уровней Nd³⁺.



Рис. 13. Время-разрешенный спектр люминесценции YAG:Nd³⁺, полученный при синхротронном облучении 192 нм при 10К. Вертикальными полосами указаны рассчитанные положения и интенсивности линий излучения, соответствующие переходам *4f*²5d-4f³ [94].

В некоторых работах встречаются И отличные интерпретации спектров люминесценции материалов на основе YAG:Nd видимого оптического диапазона. В частности, в работе [95] авторы предполагают, что часть полос КЛ видимого диапазона Nd³⁺ в микропорошках YAG:Nd вызвана переходами с различных мультиплетов уровней ²РJ, ⁴DJ, ⁴CJ, ²DJ, ²KJ и их смешения. Это связывается с примесными фазами – моноклинной (Y₄Al₂O₉) и перовскита (YAlO₃) в данных порошках, обнаруженных методом рентгеноструктурного анализа. Однако, в дальнейшем авторы приводят подобную интерпретацию и для монокристаллов YAG:Nd [96], без каких-либо данных о примесных фазах в них.

Грамотная интерпретация спектров люминесценции РЗИ невозможна без данных о временах жизни полос люминесценции. Переходы, вызванные с одного энергетического уровня, должны иметь одинаковое время жизни, соответствующее времени затухания полос люминесценции.

Материалы на основе YAG:Eu, в частности – порошки, керамики и кристаллы, исследуют, в основном, в контексте применения в качестве люминофоров. Наиболее

интенсивные полосы люминесценции Eu³⁺ лежат в красном оптическом диапазоне, на который приходится максимум чувствительности кремниевых полупроводниковых детекторов [97, 98].

В работах [99-102] исследуются спектры фото- и катодолюминесценции YAG:Eu. В спектрах, представляемых авторами этих работ, наблюдаются полосы, соответствующие переходам с уровней ⁵D₀ и ⁵D₁ на нижележащие уровни (Рис. 14 a,b).



Рис. 14. Спектр фотолюминесценции наночастиц YAG:Eu из а) [101].; b) [102]

При высокоэнергетическом возбуждении в спектрах YAG:Eu могут проявляться полосы люминесценции, соответствующие переходам с более высоколежащих уровней (⁵D₁, ⁵D₂, ⁵D₃ и ⁵L₆) иона Eu. В работе [103] авторы впервые представили спектры КЛ кристаллов на основе YAG:Eu, выращенных методом флюса, в которых наблюдались высокоэнергетические полосы люминесценции Eu³⁺ (Рис. 15).



Рис. 15. КЛ спектр кристаллов YAG:Eu, выращенных методом флюса [103].

Одной из задач диссертационной работы было исследовать спектры КЛ керамик на основе YAG:Nd и YAG:Eu в сравнении со спектрами монокристаллов, поскольку в литературе такие исследования недостаточно освещены.

1.5 Времена затухания полос люминесценции в кристаллах и керамиках на основе YAG:Nd и YAG:Eu

Качество люминесцентных материалов и их пригодность для конкретных задач обычно оценивают на основании их оптических свойств, в том числе люминесцентных спектров и кинетики затухания люминесцентных полос. Люминесцентные спектры могут предоставить информацию о структурных свойствах материала и локальном окружении люминесцентных ионов [104-106]. Кинетика затухания очень важна для оценки наличия в материале ловушек [49, 107, 108] и других характеристик материала, в том числе взаимодействия центров люминесценции с точечными дефектами. Также без исследования времени затухания полос люминесценции невозможно провести грамотную интерпретацию спектров люминесценции.

В частности, кинетика затухания позволяет интерпретировать люминесцентные полосы и оценивать относительное содержание точечных дефектов в материале, влияющих на скорость безызлучательных потерь в материале [109]. Эффективное излучения т, наблюдаемое в кинетических исследованиях, время затухания определяется следующим образом: $\tau^{-1} = \tau^{-1}_{radiative} + \tau^{-1}_{nonradiative}$, где $\tau_{radiative}$ – излучательное время затухания перехода, определяемое из правил отбора для электронных переходов конкретного люминесцентного иона, а $\tau_{nonradiative}$ безызлучательное время затухания, определяемое из среды, в которой находится люминесцентный ион (включая дефекты, концентрационное тушение, перенос энергии и т. д.). Следовательно, чем выше эффективное время затухания люминесценции, тем меньше безызлучательные потери в материале и, следовательно, тем меньшее содержание дефектов и более высокое качество материала (если сравнивать аналогичные материалы). Более того, по характеру затухания можно сделать вывод о присутствии нескольких люминесцентных центров или нескольких типов одного люминесцентного центра в материале.

В ранних работах [110, 111], посвященных изучению кинетики затухания в монокристаллах YAG:Nd³⁺, было обнаружено не одно-экспоненциальное затухание энергетического уровня ⁴F_{3/2}, который является уровнем энергии лазерной генерации с длиной волны 1064 нм. В [112] авторы наблюдали неодноэкспоненциальный характер энергетического уровня ⁴F_{3/2} Nd³⁺ даже в слаболегированном YAG:Nd³⁺ (около 0,4 ат. %

и выше) при комнатной температуре. В их более поздних работах [113] методом низкотемпературной спектроскопии высокого разрешения было показано наличие неэквивалентных позиций Nd³⁺, влияющих на затухание люминесценции. Авторы предположили, что присутствие ионов Y³⁺ в октаэдрической позиции приведет к возмущению локального поля соседних ионов Nd³⁺, приводя к появлению неэквивалентных позиций. Предполагалось, что дополнительный источник Nd³⁺. неэквивалентности связан С ионами расположенными соседних в додекаэдрических позициях, что приводит к парам или более сложным ансамблям Nd³⁺ с особенностями, отличными от свойств не взаимодействующих ионов. В работах [114-115] авторы показали наличие «спутниковых» эмиссионных линий в спектрах высокого поглощения, пропускания И спектроскопии разрешения как для монокристаллов, так и для керамик YAG:Nd. Было показано, что эти спутниковые линии связаны с «многоузельным» (multisite) расположением Nd³⁺ в YAG. Более поздняя работа [116] была посвящена изучению кинетики импульсной катодолюминесценции монокристаллов и керамик YAG:Nd³⁺ как в видимом, так и в инфракрасном диапазоне. Показан одноэкспоненциальный характер кинетики затухания для переходов со всех энергетических уровней как для образцов монокристаллов, так и для керамических образцов. В работе [117] авторы также продемонстрировали одноэкспоненциальную кинетику затухания энергетического уровня ⁴F_{3/2} Nd³⁺ в нанопорошках, монокристаллах, и керамике YAG:Nd.

Также были изучены особенности кинетики затухания в материалах на основе YAG:Eu³⁺. В работах [99, 118, 119] авторы исследовали люминесцентные свойства нанои микроразмерных порошков и керамики YAG:Eu и наблюдали одно-экспоненциальное затухание энергетического уровня ⁵D₀ Eu³⁺. Авторы работы [120] сообщили о биэкспоненциальном затухании энергетического уровня ⁵D₀ Eu³⁺ в высоколегированных порошках YAG:Eu (около 30 ат.% Eu) и предположили, что вторая компонента затухания может быть связана с ионами Eu³⁺, расположенными на поверхности частиц порошка. В [103] авторы также сообщают о би-экспоненциальном затухании энергетического уровня ⁵D₀ в монокристаллах YAG:Eu, выращенных методом флюса, что также предполагает наличие двух типов ионов, один ИЗ которых находится вблизи центров безызлучательной дезактивации.

Анализ существующих работ по исследованию кинетики в материалах на основе YAG:RE не дает однозначного ответа о связи доли интерфейсов в материале с кинетикой затухания. Исследования YAG:RE в различных формах (порошки,

монокристаллы и керамика) могут позволить оценить влияние интерфейсов и точечных дефектов, связанных с поверхностными состояниями, на люминесцентные характеристики этих материалов. Один из других способов связан с изменением доли интерфейсов в возбуждаемой области. В фотолюминесценции (ФЛ) область генерации ФЛ определяется поглощением длины волны возбуждения материалом, которое практически невозможно менять с заданным шагом. В катодолюминесценции область генерации определяется областью торможения электронного пучка, которая, в свою очередь, зависит от энергии пучка и может варьироваться от десятков нм до нескольких МКМ.

Таким образом, одной из задач работы было исследование кинетики затухания в материалах на основе YAG:Eu и YAG:Nd и оценка того, как на нее влияет совершенство матрицы, включая точечные дефекты, интерфейсы и ловушки.

1.6 Исследование ловушек в YAG:RE

Ловушечные вYAG исследованы подробно. состояния достаточно При ионизирующем облучении, основным механизмом взаимодействия ловушек в широкозонных диэлектриках с энергетическими уровнями РЗИ является захват носителей заряда на ловушки, и их последующее высвобождение, которое вносит вклад в кинетику затухания люминесценции РЗИ. Существует ряд работ, посвященный исследованию ловушек в кристаллах и керамиках на основе YAG:Ce³⁺. Этот материал является коммерческим сцинтиллятором с быстрым временем затухания (порядка десятков нс.). В работе [121] было показано, что присутствие ловушек в YAG:Ce³⁺ (LuYAG:Ce³⁺) приводит к появлению более длительного времени послесвечения сцинтиллятора. В частности, авторы показали разницу во времени послесвечения полосы Ce³⁺ при прямом возбуждении иона Ce³⁺ (450 нм.) и при возбуждении его «через зону» YAG (178 нм.) (Рис. 16 a,b). Присутствие ловушек удлиняет кинетику затухания Се³⁺, что ухудшает сцинтилляционные свойства материала.





В ряде работ были исследованы ловушки в нелегированных YAG, а также YAG:Nd, YAG:Yb и YAG:Eu [122-124]. В указанных работах авторами ставилась задача исследовать параметры ловушек методом термолюминесценции. Авторами были получены параметры ловушек, включающие энергию активации и частотный фактор, определяющие вероятность термовысвечивания ловушек. В работе [125] было продемонстрировано отсутствие ловушек в кристаллах YAG:Nd.

Однако, в данных исследованиях нет информации о типе исследуемых ловушек (дырочные или электронные). Более того, существующие на сегодняшний день исследования не рассматривают влияния локализации носителей заряда на люминесцентные свойства материала. В частности, не исследовано, как меняются интенсивность люминесценции и времена послесвечения полос люминесценции в процессе заполнения зарядовых ловушек. В работе будут впервые представлены подобные исследования для керамики на основе YAG:Nd и YAG:Eu.

1.7 Взаимодействие электронного пучка с твёрдым телом

Основные экспериментальные данные, которые будут демонстрироваться в работе, были получены при помощи методик, основанных на взаимодействии электронного пучка с твердым телом. При взаимодействии с твердым телом электроны претерпевают взаимодействия, которые можно разделить на упругие (обратно-отраженные электроны) и неупругие (вторичные электроны, непрерывное рентгеновское излучение, характеристическое рентгеновское излучение, оже-электроны, фононы, плазмоны, катодолюминесценция).

Обратно-отраженные электроны – это электроны пучка, изменившие траекторию вследствие удара об атомы образца, их энергия близка к энергии первичных электронов. Чем тяжелее атомы (выше атомный номер), тем больше электронов упруго отражается от них. Детектирование обратно-отраженных электронов применяется для исследования композиционного контраста в сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На СЭМ изображении в режиме обратно-отраженных электронов области образца с меньшим атомным номером выглядят темнее, а с большим – светлее за счет большего количества упруго отразившихся от них электронов.

Также существует метод исследования, основанный на детектировании картин дифракции обратно-отраженных электронов на атомной решетке образца (метод дифракции отражённых электронов, ДОЭ). ДОЭ позволяет исследовать кристаллографические ориентации материалов (Рис. 17). Из карт кристаллографических плоскостей поликристаллических материалов можно определить средний размер зерен и исследовать межзеренные границы в материале.



Рис. 17. Пример карты кристаллографических ориентаций поликристаллического материала. Черным обозначены места в образце, дифракцию от которых не удалось детектировать.

Вторичные электроны – это слабо-связанные электроны образца, которые «вылетают» с внешних оболочек атома вследствие взаимодействия с первичными электронами пучка. Вторичные электроны обычно обладают небольшой энергией (порядка 1-50 эВ), вследствие чего их выход возможен только с приповерхностных слоев материала (до 10 нм). Количество вторичных электронов зависит от угла столкновения электронного пучка с поверхностью образца, то есть от топографии. Поэтому сигнал вторичных электронов применяется для исследования топографии образца в СЭМ.

Генерация *характеристического рентгеновского излучения* происходит, когда высокоэнергетический (первичный) электрон выбивает электрон с внутренней оболочки одного из атомов образца, вследствие чего электрон с более высокого энергетического уровня переходит на нижний уровень энергии с одновременным испусканием кванта характеристического рентгеновского излучения. Детектирование характеристического рентгеновского излучения позволяет проводить качественный и количественный элементный анализ состава образца.

Катодолюминесценция – это люминесценция, возникающая при возбуждении твердого тела электронным пучком. К катодолюминесценции относят электромагнитное излучение, лежащее в ультрафиолетовом (УФ), видимом (ВИД) или инфракрасном (ИК) диапазоне. Катодолюминесценция возбуждается вторичными электронами с энергиями порядка единиц и десятков эВ.

1.7.1 Релаксация электронных возбуждений в диэлектриках

В современной литературе встречается описание моделей релаксации электронных возбуждений, приводящих к люминесценции примесных центров [126]. На Рис. 18 приведена общая схема релаксации электронных возбуждений в диэлектриках. Данную схему удобно рассматривать вместе с общей картиной релаксации электронных возбуждений в зонной структуре твердого тела, изменяющейся во времени (Рис. 19). Прямоугольниками на Рис. 18 показаны метастабильные состояния электронных возбуждений, а овалы показывают процесс, в результате которого происходит изменение состояний электронных возбуждений.

При облучении твердого тела электронным пучком с энергией >> E_g, генерирующим в твердом теле горячие, то есть обладающие кинетической энергией, электроны и дырки, происходит образование рентгеновского экситона (катионный экситон) или высокоэнергетического электрона в зоне проводимости и дырка на остовном уровне. Данные электронные возбуждения метастабильны, может наблюдаться размен их энергии в результате неупругого электрон-электронного рассеяния, кроме того,

наблюдается выход Оже-электронов, фотоэлектронов (в результате фотоэффекта) или рентгеновская флуоресценция. Все эти процессы происходят за время порядка 10⁻¹⁵ с. В результате начальной релаксации, прошедшей за это короткое время, образуются электроны и дырки с энергией порядка 3E_g. На рис. 18 показаны пороговые энергии Ожепроцесса и электрон-электронного рассеяния (его минимальная энергия 2E_g), а также показано изменившееся за это время распределение плотности зонных электронов и дырок. Видно, что количество электронов и дырок с меньшей энергией возрастает.

Далее идет этап термализации горячих носителей заряда: электроны концентрируются у дна зоны проводимости, дырки, «всплывают» к потолку валентной зоны (теряют кинетическую энергию). Возникают термализованные электроны и дырки. При энергиях менее 2E_g термализация электронов и дырок идет только с генерацией фононов, процесс неупругого электрон-электронного рассеяния уже невозможен в силу выполнения закона сохранения энергии и импульса. Термализованные электроны и дырки могут быть созданы непосредственно облучением твердого тела фотонами с энергией ≈ E_g (левая часть рис. 18).

Далее возможно кулоновское взаимодействие термализованных электронов и дырок с образованием свободного экситона е⁰, экситоны также могут быть созданы непосредственно облучением твердого тела фотонами с энергией ≈ е⁰.


Рис. 18. Общая схема релаксации электронных возбуждений в диэлектриках [79].



Рис. 19. Общая картина релаксации электронных возбуждений в зонной структуре твердого тела, изменяющейся во времени [79].

Дальнейшие каналы релаксации термализованных электронных возбуждений характеризуются разной вероятностью.

1. Захват электронов и дырок на соответствующих ловушках, которые, как правило, представляют собой дефекты кристаллической структуры, в результате чего в запрещенной зоне формируются локальные уровни. Сечение захвата и время жизни электронных возбуждений на ловушках сильно зависит от температуры. При достаточно глубокой ловушке время жизни может быть не ограничено и делокализация электронных возбуждений с ловушек будет возможна только при последующем после облучения нагреве кристалла. В результате делокализации электроны (дырки) вновь становятся зонными и могут мигрировать по кристаллической решетке.

2. Захват экситонов на примесных или собственных дефектах с образованием связанных экситонов. В этом случае энергия экситона передается центру свечения и возможно наблюдение свечения примесного центра, то есть в этом случае при селективном возбуждении в области экситонного поглощения будет наблюдаться свечение примесного центра.

3. Захват электронов (или дырок) на примесных или собственных дефектах. При последующем захвате на этом образованном центре носителя противоположного знака происходит их рекомбинация, в результате чего выделяющаяся энергия передается центру свечения и центр свечения переходит в возбужденное состояние, релаксация из

которого сопровождается люминесценцией примесного центра. Возникает так называемая рекомбинационная люминесценция.

4. Автолокализация электронных возбуждений в результате деформационного взаимодействия электронных возбуждений с акустическими колебаниями решетки. «Авто» означает тот факт, что этот процесс идет в идеальной решетке без участия примесных или собственных дефектов. Процесс характерен для сильного электронфононного взаимодействия, сильно зависит от температуры и впервые был обнаружен щелочно-галоидных кристаллов (процесс не И доказан для наблюдается в полупроводниках). Различают канал образования автолокализованного экситона из состояния свободного экситона и канал образования автолокализованного экситона в результате первичной автолокализации дырки с последующим захватом им электрона. В обоих случаях наблюдается люминесценция автолокализованных экситонов. Люминесценция автолокализованных экситонов характеризуется значительным Стоксовым сдвигом (несколько эВ), высоким квантовым выходом, широкими элементарными полосами в спектре люминесценции (полуширина 0,4–1,0 эВ), временем затухания люминесценции порядка 10⁻⁶–10⁻³ с (зависит от температуры). При повышении температуры выход люминесценции АЛЭ падает, энергия их передается кристаллической решетке (переходит в тепло).

5. Образование френкелевских пар дефектов в результате распада автолокализующихся экситонов до их полной колебательной релаксации. Этот процесс конкурирует с каналом люминесценции АЛЭ и для многих кристаллов (например, щелочно-галоидных кристаллов) определяет их радиационную стойкость. Время образования френкелевских дефектов в результате распада автолокализующихся экситонов, например F-центров, составляет порядка 10–30 пс.

В результате релаксации возбужденного состояния примесей или дефектов в кристалле происходит генерация фотона. При излучении фотона электронная система переходит из возбужденного (неравновесного) состояния в основное состояние. В некоторых случаях переход в основное состояние может происходить через промежуточные уровни и ступенчатое излучение. По природе возбужденного и основного состояния системы при излучении можно выделить три основных типа КЛ: КЛ переходов зона–зона; КЛ переходов с участием уровней внутри запрещённой зоны; КЛ внутрицентровых переходов (Рис. 20).



Рис. 20. Схематическое изображение природы полос КЛ: а – переход зона-зона; b, c, d, e – переходы с участием уровней внутри запрещенной зоны; f – внутрицентровые переходы.

Излучение вследствие межзонных переходов возникает в результате рекомбинации неравновесных носителей валентной зоны и зоны проводимости. Рекомбинация может происходить с участием экситонных состояний. Энергия излучаемых фотонов определяется шириной запрещённой зоны. КЛ переходов с участием уровней внутри запрещённой зоны определяется положением уровней (дефектов, доноров, акцепторов) в зоне конкретного материала. Поскольку заселённость примесных уровней зависит от температуры, интенсивность КЛ может заметно меняться при разных температурах образца. Как правило, полосы, связанные с уровнями дефектов в запрещенной зоне, имеют большую полуширину, что связано с «хаотичным» положением дефектов в материале. Разное кристаллическое поле, окружающее дефекты, действует как возмущение и приводит к уширению спектральных полосы.

За люминесценцию в кристаллах, активированных редкоземельными ионами, в основном, отвечают внутрицентровые переходы. Внутрицентровым переходом называется переход между электронными состояниями одного и того же объекта (дефекта, примеси, активатора). Если в результате перехода происходит оптическое излучение, такой объект называется излучающим центром. Характер люминесценции при переходе внутри излучающего центра зависит от электронной структуры (т.е. свойств этого дефекта) и от матрицы, в которой он находится. В случае, если влияние матрицы оказывается незначительным, например f - f переходы в редкоземельных ионах, спектр может представлять собой набор узких линий и будет мало отличаться от спектра свободных редкоземельных ионов (например, в ионизированных парах).

1.8 Постановка цели и задач исследования

Цель диссертации – исследование особенностей люминесцентных свойств материалов на основе YAG:Nd и YAG:Eu (монокристаллов, микрокерамики и нанокерамики) при высокоэнергетическом возбуждении.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Исследование результатов воздействия электронного пучка на диэлектрические материалы на основе YAG – нагрев образцов при облучении электронным пучком, а также образование контаминационной пленки на поверхности материалов.

2. Исследование и интерпретация спектров люминесценции монокристаллов и керамик на основе YAG:Nd и YAG:Eu при высокоэнергетическом возбуждении, люминесценция P3И и полос собственных дефектов матрицы YAG.

3. Исследование кинетики затухания полос катодолюминесценции монокристаллов и керамик на основе YAG:Nd и YAG:Eu. Связь кинетики затухания с долей интерфейсов (границ зерен, поверхности) в материалах.

4. Исследование эффективности захвата возбуждения энергетических уровней монокристаллов и керамик на основе YAG:Nd и YAG:Eu. Исследование процессов захвата и передачи энергии в материалах.

5. Исследование ловушек носителей заряда в монокристаллах и керамиках на основе YAG:Nd и YAG:Eu. Исследование влияния локализации носителей заряда на люминесцентные свойства материалов.

ГЛАВА 2. Методы и методики экспериментов

2.1 Катодолюминесценция как метод исследования

Катодолюминесценция как метод исследования различных объектов выступает в одном ряду с другими спектроскопическими методами, такими как фотолюминесценция, оптическое поглощение. Метод КЛ обладает обширной областью применения и имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными оптическими методами. Перечислим некоторые важные особенности катодолюминесценции. Основные достоинства метода:

Метод является локальным. Электронный пучок можно фокусировать до малых размеров – десятков нанометров. При таких условиях разрешение метода определяется латеральным размером области генерации катодолюминесценции, а не диаметром электронного пучка, и составляет единицы мкм.

Метод позволяет исследовать зонную структуру широкозонных материалов. Для фотовозбуждения некоторых переходов в широкозонных материалах (например, алмаз) требуется вакуумный ультрафиолет (6 эВ и выше), что является технически сложной задачей (необходимо использовать специальные вакуумные спектрометры). Но при использовании метода КЛ, даже если энергия электронов не превышает 1 кэВ, она все равно на два порядка больше ширины запрещенной зоны любого твердотельного объекта.

Возможность визуального исследования. Наблюдая КЛ в широком (расфокусированном) электронном пучке, можно визуализировать пространственное распределение дефектов, фаз, концентраций и т.д. (Рис. 21)



Рис. 21. Визуализация КЛ дефектов в искусственном алмазе [128].

Высокая чувствительность. Даже небольшая концентрация дефектов или люминесцирующей примеси (до 10⁻⁶) дает вклад в спектр КЛ.

Возможность изменения плотности энергии возбуждения на несколько порядков позволяет исследовать нелинейные эффекты (например, насыщение интенсивности КЛ долгоживущих – миллисекундных и дольше - энергетических состояний).

Возможность исследовать свойства объекта на разной елубине. При изменении энергии электронов (ускоряющего напряжения) изменяется глубина их проникновения в образец. В случае изучения кристаллов с развитой поверхностью варьирование энергии электронного пучка позволяет исследовать вклад поверхностных состояний в КЛ. Область генерации КЛ в YAG определяется областью торможения первичных электронов вследствие низкой диффузии носителей заряда в материале.

Также существует ряд недостатков КЛ как метода исследования.

Невозможность селективного возбуждения. При возбуждении электронным пучком возбуждаются все возможные состояния.

Нагрев образца. Для образцов с низкой теплопроводностью нагрев при экстремальных экспериментальных условиях может быть существенным и составлять сотни градусов. Моделирование температуры нагрева в исследуемых образцах приводится ниже.

Необходимость пробоподготовки образцов с низкой электропроводностью. Для работы с такими образцами необходимо предварительно нанести на поверхность токопроводящую плёнку (например, напылить слой углерода) для обеспечения стока заряда, приносимого электронным пучком. В настоящей работе все образцы были предварительно отполированы и покрыты слоем углерода толщиной порядка 30-40 нм для обеспечения электропроводности. Напыление углерода производилось на установке JEE-4X ВУП (вакуумный универсальный пост) фирмы Jeol (Япония).

Образование контаминационной пленки. В процессе облучения материала электронным пучком, на его поверхности образуется контаминационная пленка. Эта пленка состоит из органических молекул, которые полимеризуются и закрепляются в области действия электронного пучка на поверхности образца. Источником молекул углеводородов могут служить остаточные пары масла в случае использования паромасляного насоса, элементы уплотнения вакуумной системы и поверхностные загрязнения исследуемых образцов. Контаминационная пленка поглощает излучение, испускаемое образцом, и необходимо учитывать ее влияние на катодолюминесценцию.

2.2 Экспериментальная установка

Исследования КЛ и состава всех образцов проводились на установке, основой которой является рентгеноспектральный микроанализатор CAMEBAX (производства фирмы Cameca). Схема установки представлена на Рис. 22.



- 1. Электронная пушка
- 2. Анод
- 3. Блок электронной оптики
- 4. Рентгеновские спектрометры с
- газоразрядными счётчиками (4 шт.)
- 5. Электронные линзы для

формирования зонда

- 6. Камера для образцов и координатная платформа
- 7. Оптический микроскоп
- 8. Катушки для формирования растра
- 9. Шлюз
- 10. Вакуумная система

Рис. 22. Схема рентгеноспектрального микроанализатора Camebax.

РСМА САМЕВАХ является автоматизированной установкой, позволяющей производить качественный и количественный микроанализ а также получать изображения образцов в режиме растрового электронного микроскопа. Автоматизация осуществляется посредством блока MICROBEAM и персонального компьютера с набором программ микроанализа.

Для исследования КЛ использовался спектрометр оригинальной конструкции [128], который пристыковывался к CAMEBAX вместо бинокуляра оптического микроскопа (Рис. 23). КЛ спектрометр позволяет производить измерения в автоматизированном режиме.



- 1. колонна микроанализатора
- 2. образец
- 3. объектив
- 4. дифракционная решетка
- 5. вогнутое зеркало
- 6. выходная щель спектрометра
- 7. приемник излучения (ФЭУ)

Рис. 23. Схема оптического спектрометра, присоединенного к колонне микроанализатора (выполнена не в масштабе). [128]

Автоматизация осуществлена с использованием крейта КАМАК с набором специализированных плат и персонального компьютера со специальным программным обеспечением.

Такая экспериментальная техника позволила определить состав образца методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) с локальностью 1-3 мкм и исследовать люминесценцию из того же микрообъема при возбуждении его электронным пучком. Катодолюминесцентная система в совокупности с регистрирующим электронным оборудованием и пакетом программного обеспечения позволила получить спектры катодолюминесценции, а так же наблюдать динамику полос излучения (разгорание затухание) и измерять характерные времена жизни возбуждённых состояний.

Этот комплекс программного обеспечения позволил получить основные результаты, приводимые в работе.

2.3 Моделирование области генерации КЛ в YAG

Метод локальной КЛ основан на взаимодействии электронного пучка с твердым телом [129]. Первичные электроны пучка тормозятся в материале и вызывают различные процессы, в том числе образование вторичных электронов и плазмонов, отвечающих за КЛ [126, 130]. Энергетические спектры вторичных электронов и плазмонов, возбуждающих КЛ, существенно не зависят от энергии электронного пучка, а только от характеристик образца [131, 132]. Таким образом, изменение энергии

электронного пучка приводит только к изменению глубины проникновения электронного пучка и области генерации КЛ, тогда как все условия возбуждения оптического излучения остаются прежними. Это позволило сравнивать спектры КЛ, полученные с разной глубины образца, варьируемые с определенным шагом.

Расчет глубины проникновения электронного пучка, и, соответственно, области генерации КЛ в YAG, был выполнен методом Монте-Карло в программе Casino v. 2.4.8.1 [133]. Он включал моделирование 10⁵ траекторий электронов в Y₃Al₅O₁₂ без границ зерен (в первом приближении границы зерен прозрачны для электронов и их влиянием можно пренебречь). Количество ионов-активаторов (Eu и Nd) было пренебрежимо мало и не учитывалось при моделировании. На рис. 24 представлено распределение потерь энергии электронов по глубине проникновения электронного пучка при различных энергиях электронов в каждом материале, и ее распределение по глубине проникновения электронного пучка в YAG для различных энергий электронного пучка будет весьма схожим. Как видно из рисунка 24, последний 1% потерь энергии электронов увеличивает глубину проникновения электронного пучка. В табл. 2 приведены значения глубины проникновения электронного пучка. В табл. 2 приведены значения глубины проникновения электронного пучка в YAG при различных энергии электронов для оценки глубины проникновения электронного пучка. В табл. 2 приведены значения глубины

Табл. 2. Расчетная глубина проникновения электронного пучка в зависимости от энергии электронного пучка в YAG.

Энергия электронного пучка, кэВ	2,5	5	10	15	20	25
Глубина генерации КЛ, мкм	0,05	0,2	0,6	1,1	1,8	2,7



Рис. 24. Распределение потерь энергии электронов по глубине проникновения электронного пучка при различных энергиях электронного пучка. Нижняя ось на графике указывает глубину проникновения электронного пучка, при которой теряется 99% энергии электронов.

2.4 Моделирование температуры нагрева при облучении электронным пучком

2.4.1 Стационарный режим

При облучении электронным пучком в исследуемом образце генерируются фононы образец нагревается, что может исказить результаты, например, влиять на кинетику и динамику КЛ. Одной из задач работы являлась оценка нагрева образцов при облучении электронным пучком. Моделирование нагрева образцов на основе YAG при облучении электронным пучком производилось в программе Comsol v.3.5. Область взаимодействия первичных электронов с образцом (область, в которой электроны пучка теряют свою энергию) была представлена в виде цилиндра высотой h (= глубина проникновения электронов в образец) и диаметром d (= диаметр электронного пучка). Оценка глубины проникновения электронов производилась с помощью программы Casino v.2.4 из распределения потерь энергии первичных электронов. Сам образец был представлен в виде куба 2x2x2 мм. В качестве вводных параметров для расчета были заданы следующие значения (см. табл. 3).

d	4,00E-06	диаметр пучка = 4 мкм
h	2,00E-06	высота цилиндра= 2 мкм
V	2,51E-17	объем цилиндра = pi*(d^2)/4*h
I	1,00E-07	ток пучка = 100 нА
U	1,50E+04	напряжение = 15 кВ
Р	1,50E-03	мощность P = IU
P/V	5,97E+13	Q - удельная мощность = P/V
Т	300	начальная температура образца, К

Таблица 3. Пример таблицы рассчитанных вводных параметров.

Граничные условия были заданы следующим образом: теплоизоляция на верхней грани цилиндра и самого куба, теплообмен с окружающей средой на остальных гранях цилиндра. В задаче использовался анизотропный коэффициент теплопроводности YAG:Nd, зависящий от температуры (Рис. 25).



Рис. 25. Зависимость к теплопроводности YAG:Nd от температуры.

Результатом решения задачи являлась температурная карта нагрева образца в результате его облучения электронным пучком заданной мощности (Рис. 26 а). Из рисунка видно, что нагрев – локальный, больший объем образца не меняет заданной температуры. На Рис. 26 б показана температурная карта в области облучения образца

электронным пучком. Для вышеописанных параметров эксперимента (15 кэВ, 100 нА, 4 мкм) нагрев составил порядка 40 градусов.



Рис. 26. а) Карта распределения температуры образца при облучении электронным пучком; b) она же, но в увеличенном масштабе.

Было проведено моделирование нагрева YAG при облучении электронным пучком с различными параметрами (Табл. 4).

I=10 нА							
U, кэВ	h _{min} , нм	h _{max} , нм	T _{max}	T _{min}	<t></t>	$\Delta \mathbf{T}$	
5		220		4,34	4,34		
10	220	550	4,34	4,03	4,185	0,31	
15	300	900	4,3 (3,87)	3,9 (3,56)	4,1 (3,717)	0,4 (0,314)	
20	600	2000	4,16	3,5	3,83	0,66	
			I=10	0 нА			
U, кэВ	h _{min} , нм	h _{max} , нм	T _{max}	T _{min}	<t></t>	$\Delta \mathbf{T}$	
5		220		47,06	47,06	-47,06	
10	220	550	47,04	43,41	45,225	3,63	
15	300	900	46,8 (41,8)	42 (38,14)	44,4 (39,95)	4,8 (3,617)	
20	600	2000	44,95	37,7	41,325	7,25	

Табл. 4. Нагрев YAG при облучении пучком d=4 мкм при T₀=300К (и 77К)

I=500 нА							
U, кэВ	h _{min} , нм	h _{max} , нм	T _{max}	T _{min}	<t></t>	ΔΤ	
5		220		324,18	324,18		
10	220	550	322,4	276,3	299,35	46,1	
15	300	900	322,6 (294)	291,6 (265,7)	307,1 (280,1)	31 (28,723)	
20	600	2000	307,3	248,8	278,05	58,5	

Как видно из таблицы, при различных значениях высоты моделируемого цилиндра, (т.е. глубины потерянной энергии электронов пучка hmin и hmax), отличающихся в несколько раз, значение температуры нагрева образца отличается на ~10-20%. Наибольший вклад в нагрев дает изменение тока пучка.

2.4.2 Динамика нагрева YAG после начала облучения электронным пучком

Также было проведено моделирование динамики нагрева YAG при облучении электронным пучком в точке с максимальной температурой нагрева (центр падения пучка). На Рис. 27 показана динамика нагрева YAG при облучении электронным пучком с различным значением тока электронного пучка.



Рис. 27. График зависимости температуры образца от времени облучения при различных токах электронного пучка.

Анализ зависимостей показал, что время, за которое нагрев достигает половины максимального значения составляет порядка 10⁻⁶ с. (Таблица 6).

Табл. 6. Время, за которое нагрев образцов при облучении электронным пучком достигает половины максимального значения.

Ток	ΔT _{max}	ΔT _{max} /2	Время, с
10 нА	3.5	1.75	4.5E-6
100 нА	37.48	18.74	5E-6
500 нА	247.18	123.59	8E-6

Можно наблюдать температурное затухание КЛ при измерении кинетики полосы КЛ. При большой плотности тока при облучении образца монокристалла на основе YAG:Nd наблюдается быстрое (порядка нескольких мкс) затухание КЛ. При изменении плотности тока в меньшую сторону, это затухание исчезает (Рис. 28).



Рис. 28. Кинетика разгорания и затухания полосы 401 нм. монокристалла YAG:Nd при различных плотностях тока пучка 3 нА/мкм² – 400 нА/мкм². Время затухания КЛ от температуры оценено в несколько мкс.

2.5 Влияние контаминационной пленки на экспериментальные результаты

На интенсивность КЛ также влияет поглощение света углеводородной плёнкой, формирующейся на поверхности образцов под действием электронного пучка. Данная плёнка образуется из органических молекул, которые полимеризуются и закрепляются в области действия электронного пучка на поверхности образца. Источником молекул углеводородов могут служить остаточные пары масла в случае использования паромасляного насоса и поверхностные загрязнения исследуемых образцов [134]. В работе [135] было исследовано влияние контаминационной плёнки (KΠ), формирующейся на диэлектрических образцах с углеродным напылением, на интенсивность катодолюминесценции и рентгеновских характеристических линий излучения. Были разработаны методики обработки данных, позволяющие оценивать параметры контаминационных плёнок по данным атомно-силовой микроскопии с низким соотношением сигнал/шум. Определен коэффициент поглощения плёнки для видимого и УФ диапазона (Рис. 29).



Рис. 29. Коэффициенты поглощения углеродной плёнки, напыляемой на образец методом термического распыления для обеспечения электропроводности и КП, формирующейся под электронным пучком в процессе облучения.

КП при работе на электронно-зондовых приборах образуется в результате полимеризации и закреплении на поверхности образца углеводородных молекул под электронным пучком. В работе [136] со ссылкой на работу [137] описываются два различных пути попадания органических молекул на поверхность образца – либо из

газовой фазы (из пространства над образцом), либо из-за адсорбции вначале на поверхность образца, а затем миграции случайным образом по поверхности к месту падения электронного пучка. Предполагается, что путь органических молекул к месту образования плёнки определяет характер её роста. В первом случае рост плёнки происходит намного медленнее, чем во втором, и её толщина более равномерна. Плёнки такого типа растут при равномерном экспонировании под электронным пучком относительно большой площади на образце – более 100 мкм². Если площадь экспонируемой поверхности составляет несколько квадратных микрон, то основным источником органических молекул для растущей плёнки становится их поверхностная диффузия. При этом плёнка, как правило, становится неравномерной по толщине – по краям она толще, чем в середине, из-за того, что большая часть мигрирующих молекул закрепляется около участка экспонирования.

Анализ полученных в рамках исследования данных показал, что в большинстве случаев при выбранных условиях создания плёнок образуется контаминационное кольцо, тогда как площадь облучения электронным пучком составляет от 314 до 960 мкм². Это противоречит утверждению о том, что определяющим фактором для механизма формирования контаминационных колец является небольшая площадь экспонируемой поверхности. Плёнку внутри колец достоверно детектировать по АСМ данным не удалось, однако микрофотографии КЛ указывают на её присутствие из-за более высокой оптической плотности области внутри колец, чем фона снаружи колец. Механизм образования контаминационных колец подробно описан в [138].

В работе было показано, что доминирующим механизмом в образовании КП является поверхностная диффузия молекул к облучаемой области, а также то, что определяющим фактором в механизме формирования КП является не только площадь экспонируемой поверхности, но и плотность тока.

2.6 КЛ и измерение поглощенного тока электронного пучка

При исследовании динамики КЛ (разгорание – затухание в стационарном режиме) важно учитывать процессы захвата возбуждения зарядовыми ловушками. Для этого применяется методика одновременного измерения интенсивности КЛ в стационарном режиме и поглощенного образцом тока [139].

При облучении твердого тела (мишени) электронным пучком часть электронов отражается от образца, остальные электроны тормозятся и стекают с образца, образуя поглощенный ток, который регистрируется наноамперметром. Если в образце присутствуют точечные дефекты — ловушки электронов или дырок, то часть носителей

заряда может быть захвачена этими ловушками. Этот процесс влияет на динамику поглощенного тока. Характерное время захвата носителей зависит от плотности мощности возбуждения и может составить от долей секунд до нескольких часов. При торможении электронов в твердом теле большая часть их потерянной энергии расходуется на образование электрон-дырочных пар, которые в свою очередь могут рекомбинировать с испусканием оптического излучения (катодолюминесценция). Изменение зарядового состояния ловушек может влиять на интенсивность полос КЛ. Соответственно, процесс захвата носителей заряда может проявляться в динамике интенсивности полос КЛ при непрерывном облучении электронным пучком, причем характерные времена динамики поглощенного тока и динамики КЛ в этом случае должны совпадать. Если в образце есть ловушки электронов, то с момента начала облучения образца электронным пучком они захватывают электроны. Это приводит к тому, что в начальный момент времени поглощенный ток, измеряемый наноамперметром, может быть существенно меньше, чем для аналогичного образца без электронных ловушек. При дальнейшем облучении образца электронным пучком количество свободных ловушек электронов уменьшается, соответственно, происходит увеличение поглощенного тока до стационарного значения, при котором процесс захвата и освобождения электронов компенсируют друг друга. Если в образце имеются ловушки дырок, то в начальный момент после включения электронного пучка поглощенный ток образца может быть выше, чем для аналогичного образца без ловушек дырок за счет образования дополнительных свободных электронов. При дальнейшем облучении образца ловушки дырок будут заполняться, что приведет к падению поглощенного тока до стабильного значения, при котором процесс захвата и освобождение дырок будут компенсировать друг друга.

Система регистрации тока является стандартной и представляет собой токовый предусилитель, преобразующий ток в напряжение, и подключенную к нему систему индикации. Была разработана специальная система для измерения динамики поглощенного тока. Параллельно системе индикации подключалась схема оцифровки на основе микроконтроллера (МК) ATmega328, подключенного к персональному компьютеру. В качестве опорного напряжения использовался встроенный в МК источник напряжения в 1.1 В, а аналогово-цифровые преобразования производились 10-битовым АЦП. Таким образом, собственная погрешность данной схемы составляла 1мВ. Период регистрации тока составлял 1 мкс.

В работе [140] была предложена модель описания динамики поглощенного тока. В общем виде зависимость поглощенного тока от времени облучения электронным пучком для образца, содержащего по одному типу ловушек электронов и дырок, может быть описана следующим образом:

$$J = J_0 - A_e \exp(-t/\tau_e) + A_h \exp(-t/\tau_h),$$

где экспонента $A_e \exp(-t/\tau_e)$ описывает вклад электронных ловушек, а экспонента $A_h \exp(-t/\tau_h)$ — вклад дырочных ловушек. Коэффициенты A_e и A_h пропорциональны содержанию ловушек в образце, а $1/\tau_e$ и $1/\tau_h$ — вероятности захвата электронов и дырок ловушками, соответственно. Модельные зависимости представлены на Рис. 30. Следует заметить, что ловушек для носителей обоих знаков может быть несколько типов и, соответственно, экспериментальные зависимости могут быть существенно сложнее.



Рис. 30. Модельные зависимости динамики поглощенного тока при наличии в материале зарядовых ловушек обоих типов.

2.7 Двухуровневая модель КЛ. Эффективность захвата возбуждения.

Двухуровневая модель применяется для описания процессов возбуждения и последующей релаксации локализованных энергетических уровней (см. Рис. 31). Модель применима в случае сильной локализации возбужденного и основного состояния и отсутствия взаимодействия между возбужденными уровнями. В рамках модели интенсивность КЛ пропорциональна возбужденным центрам, $I \propto n_1$. Кинетика заселенности возбужденного уровня описывается следующим выражением:

$$\Big\{\frac{dn_1}{dt} = L_1 J n_{01} - n_1 \tau_1^{-1}\Big\},\,$$

где n_1 и n_{01} – количество возбужденных и невозбужденных, соответственно, рассматриваемых излучающих центров; τ_1^{-1} - вероятность перехода в основное состояние центров n_1 (время жизни, время затухания); *J* - плотность тока на единицу возбуждаемого объема, а L_1 - коэффициент эффективности, с которой центры n_{01} захватывают возбуждение (переходят в состояние n_1). Коэффициент L_1 зависит только от конкретного излучательного уровня и материала, он определяется скоростью возбуждения центров люминесценции за единицу времени при облучении образца током электронов с единичной объемной плотностью. При этом сумма возбужденных и невозбужденных центров равна полной концентрации излучательных центров в материале $n_1 + n_{01} = N$.



Рис. 31. Двухуровневая модель.

Решение этого уравнение представляет собой следующее выражение:

$$n_1 = \frac{LJN}{LJ + \tau^{-1}} (1 - exp\{-(LJ + \tau^{-1})t)$$

В момент включения электронного пучка, то есть в момент начала возбуждения образца, интенсивность КЛ будет зависеть от времени следующим образом:

$$I \approx \frac{LJN\tau^{-1}}{LJ+\tau^{-1}} (1 - exp\{-(LJ + \tau^{-1})t\}$$
 (1)

Таким образом, скорость разгорания интенсивности КЛ при включении электронного пучка зависит не только от времени жизни возбужденного уровня, но и от объемной плотности тока первичного электронного пучка и эффективности катодолюминесценции L.

При выключении электронного пучка наблюдается следующая зависимость:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 \tau^{-1}$$
 (2)

На Рис. 32 показаны а) пример зависимости интенсивности КЛ от времени при различных плотностях тока (относительная плотность тока указана в легенде); b) временной профиль тока электронного пучка.

В данном случае у выражения (2) нет слагаемого, описывающего возбуждение излучательного уровня электронным пучком. Решением этого уравнения является следующее выражение: $n_1 = n_{10} \exp(-\tau^{-1}t)$, где n_{10} - заселенность возбужденного уровня в момент прекращения возбуждения.



Рис. 32 а) Пример зависимости интенсивности КЛ от времени при различных плотностях тока (относительная плотность тока указана в легенде); b) временной профиль тока электронного пучка.

Если возбуждение происходило достаточно длительное время, (то есть величина $exp\{-(LJ + \tau^{-1})t \ll 1, \text{ то } n_{10} = \frac{LJN}{LJ + \tau^{-1}}$), тогда заселенность излучательного уровня следующим образом зависит от времени: $n_1 = \frac{LJN}{LJ + \tau^{-1}}exp(-\tau^{-1}t)$. Соответственно,

$$l \approx n_1 \tau^{-1} = \frac{LJN\tau^{-1}}{LJ+\tau^{-1}} exp(-\tau^{-1}t)$$
(3)

При малых значениях тока электронного пучка выполняется условие $LJ \ll \tau^{-1}$. Тогда при включении электронного пучка интенсивность от времени зависит следующим образом: $I \approx LJN(1 - exp\{-t\tau^{-1}\})$, а при выключении возбуждения $I \approx LJN exp(-t\tau^{-1})$.

Из полученных выражений понятно, что при выполнении условия *LJ* « τ^{-1} время разгорания и затухания люминесценции будут одинаковы и будут зависеть только от времени жизни возбужденных уровней.

В другом крайнем случае при высоком уровне накачки образца, когда выполняется условие $LJ \gg \tau^{-1}$, временные зависимости будут выглядеть следующим образом: $I_{rise} \approx N\tau^{-1}(1 - exp(-LJt))$, а $I_{decay} \approx N exp(-\tau^{-1}t)$. В этом случае время разгорания катодолюминесценции зависит только от плотности тока первичного электронного пучка и коэффициента эффективности катодолюминесценции. При включении возбуждения, время спада интенсивности, по-прежнему, определяется временем жизни возбужденного состояния.

Таким образом, эффективность катодолюминесценции излучательного уровня оценивается на основании исследования временных характеристик излучательной полосы в зависимости от тока первичного электронного пучка. Обратное значение времени разгорания линейно зависит от тока первичного электронного пучка $\tau_{rise}^{-1} = LJ + \tau^{-1}$. По наклону зависимости τ_{rise}^{-1} от тока первичного пучка (*J*) можно оценить эффективность катодолюминесценции *L*.

Если рассмотреть стационарный случай, когда интенсивность катодолюминесценции уже не зависит от времени ($\frac{dn_1}{dt} = 0$) – время возбуждения существенно превышает время разгорания интенсивности катодолюминесценции после начала возбуждения, то интенсивность излучения будет следующим образом зависеть от тока электронов:

$$I \approx \frac{LJN\tau^{-1}}{LJ+\tau^{-1}} \tag{4}$$

При высокой плотности возбуждения можно насытить излучающие уровни энергии центра люминесценции. Это, в свою очередь, приводит к насыщению интенсивности полос катодолюминесценции в зависимости от тока электронного пучка для излучательных уровней энергии. Этот процесс может наблюдаться в случае большого времени жизни излучательного уровня энергии, что характерно для точечных дефектов и внутрицентровых переходов. При выполнении условия $LJ \gg \tau^{-1}$ интенсивность катодолюминесценции $I \approx N\tau^{-1}$ определяется только содержанием центров люминесценции и временем жизни возбужденного состояния.

Таким образом, зависимости интенсивности спектров полос излучения от тока электронного пучка несет информацию об излучающем уровне и содержании центров катодолюминесценции.

Величина тока первичного пучка, при котором наблюдается насыщение интенсивности катодолюминесценции, определяется вероятностью перехода с излучающего уровня и эффективностью катодолюминесценции. Интенсивность КЛ при условии насыщения определяется содержанием центров люминесценции и временем жизни излучательного уровня.

В случае, когда несколько независимых центров люминесценции с разным временем жизни дают вклад в КЛ на одной длине волны, то интенсивность КЛ *I* пропорциональна сумме возбужденных центров люминесценции n_1 и n_2 , и их вероятностям затухания τ_1^{-1} и τ_2^{-1} , $I \propto n_1 \tau_1^{-1} + n_2 \tau_2^{-1}$.

Кинетика заселенности возбужденных центров n_1 и n_2 описываются следующими

выражениями: $\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = L_1 J n_{01} - n_1 \tau_1^{-1} \\ \frac{dn_2}{dt} = L_2 J n_{02} - n_2 \tau_2^{-1} \end{cases}$, где n_{01}, n_{02} и n_1, n_2 – количество невозбужденных

и возбужденных центров люминесценции каждого типа, соответственно; *J* плотность тока электронного пучка, [нА/мкм³]; τ_1^{-1} и τ_2^{-1} вероятности затухания излучательных центров n_1 и n_2 , [мс⁻¹], а L_1 и L_2 их эффективности захвата возбуждения, [мкм³ мс⁻¹нА⁻¹] [63]. Полное количество центров люминесценции равно $N_1 = n_{01} + n_1$, и $N_2 = n_{02} + n_2$, и в начальный момент времени количество возбужденных центров равно нулю ($n_1 = 0, n_2 = 0$). Решение уравнений в начале облучения электронным пучком дает следующее: $I \propto n_1 \tau_1^{-1} + n_2 \tau_2^{-1} = \frac{L_1 J N_1 \tau_1^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} (1 - exp\{-(L_1 J + \tau_1^{-1})t\}) + \frac{L_2 J N_2 \tau_2^{-1}}{L_2 J + \tau_2^{-1}} (1 - exp\{-(L_2 J + \tau_2^{-1})t\})$. Если возбуждение электронным пучком происходило достаточно длительное время, то есть $exp\{-(L_1 J + \tau_1^{-1})t\} \ll 1$ и $exp\{-(L_2 J + \tau_2^{-1})t\} \ll 1$, тогда

количество возбужденных центров обоих типов не меняется со временем (стационарный

процесс облучения),
$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = 0\\ \frac{dn_2}{dt} = 0 \end{cases}$$
, и $n_1 = \frac{L_1 J N_1}{L_1 J + \tau_1^{-1}}$, $n_2 = \frac{L_2 J N_2}{L_2 J + \tau_2^{-1}}$.

При отклонении электронного пучка, в момент начала затухания интенсивности КЛ изменение содержания возбужденных центров описывается следующим образом: $\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = -n_1 \tau_1^{-1} \\ \frac{dn_2}{dt} = -n_2 \tau_2^{-1} \end{cases}$ и, соответственно , заселенность излучающих уровней зависит от

времени следующим образом: $\begin{cases} n_1 = n_{10} \exp(-\tau^{-1}t) \\ n_2 = n_{20} \exp(-\tau^{-1}t) \end{cases}$, где n_{10} и n_{20} заселенность возбужденных уровней центров люминесценции в момент отклонения пучка (в конце стационарного режима). Таким образом, $\begin{cases} n_1 = \frac{L_1 J N_1}{L_1 J + \tau_1^{-1}} \exp(-\tau_1^{-1}t) \\ n_2 = \frac{L_2 J N_2}{L_1 J + \tau^{-1}} \exp(-\tau_2^{-1}t) \end{cases}$.

Если плотность тока электронного пучка достаточно высокая ($LJ \gg \tau^{-1}$), так, что интенсивность КЛ всех люминесцентных переходов достигла насыщения (интенсивность КЛ не меняется с увеличением плотности возбуждения). В таком случае, количество возбужденных центров люминесценции каждого типа равно их полному количеству ($n_1 = N_1$, $n_2 = N_2$), и интенсивность КЛ описывается следующим выражением: $I \propto n_1 \tau_1^{-1} + n_2 \tau_2^{-1} = N_1 \tau_1^{-1} exp\{-\tau_1^{-1}t\} + N_2 \tau_2^{-1} exp\{-\tau_2^{-1}t\}$.

Экспериментальные данные, представленные в настоящей работе, были получены при низких плотностях тока, и интенсивность КЛ обоих типов люминесцентных центров не достигала насыщения ($LJ \ll \tau^{-1}$). Интенсивность КЛ при выключении электронного пучка описывалась следующим выражением: $I \propto n_1 \tau_1^{-1} + n_2 \tau_2^{-1} = L_1 J N_1 exp\{-\tau_1^{-1}t\} + L_2 J N_2 exp\{-\tau_2^{-1}t\}.$

2.8 Трехуровневая модель

При наличии взаимодействия между энергетическими уровнями, таком, как передача возбуждения от одного энергетического уровня другому, необходимо рассматривать более сложную модель КЛ.

Рассмотрим трехуровневую модель КЛ, когда возбуждение излучающего уровня n_1 происходит через два канала – прямое возбуждение и захват возбуждения с другого центра n_2 (он может быть как излучательным, так и безызлучательным) – см. Рис. 33.

Для такой модели можно записать следующую систему уравнений:



Рис. 33. Трехуровневая модель КЛ.

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = L_1 J n_{01} - n_1 \tau_1^{-1} + \frac{MN}{M+N} n_2 \tau_3^{-1} \\ \frac{dn_2}{dt} = L_2 J n_{02} - n_2 \tau_2^{-1} - \frac{MN}{M+N} n_2 \tau_3^{-1} \end{cases}$$

Где n_1 и n_{01} - количество возбужденных и невозбужденных, соответственно, рассматриваемых излучающих центров, а n_2 и n_{02} - количество возбужденных и невозбужденных, центров, передающих энергию излучательным центрам с вероятностью $\frac{M}{N}\tau_3^{-1}$. *N* и *M* - полное количество каждого типа центров $N = n_1 + n_{01}$, а $M = n_2 + n_{02}$. τ_1^{-1} и τ_2^{-1} - вероятности переходов в основное состояние центров n_1 и n_2 , соответственно. *J* - плотность тока на единицу возбуждаемого объема, а L_1 и L_2 - коэффициенты эффективности, с которыми центры n_{01} и n_{02} захватывают возбуждение.

Нам необходимо найти и проанализировать выражение для n_1 . Для этого решаем систему уравнений (пошаговое решение см. в Приложении):

$$n_{1} + n_{01} = N$$

$$N(0) = n_{01}$$

$$\frac{dn_{1}}{dt} = L_{1}Jn_{01} - n_{1}\tau_{1}^{-1} + \frac{MN}{M+N}n_{2}\tau_{3}^{-1}$$

$$= L_{1}J(N - n_{1}) - n_{1}\tau_{1}^{-1} + \frac{MN}{M+N}n_{2}\tau_{3}^{-1}$$

$$= L_{1}JN - n_{1}(L_{1}J + \tau_{1}^{-1}) + \frac{MN}{M+N}n_{2}\tau_{3}^{-1}$$

$$= L_{1}JN + \frac{MN}{M+N}n_{2}\tau_{3}^{-1} - n_{1}(L_{1}J + \tau_{1}^{-1})$$

$$= a_{1} + b_{1}n_{2} - c_{1}n_{1}$$

$$a_{1} = L_{1}JN$$

$$b_{1} = \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}$$

$$c_{1} = L_{1}J + \tau_{1}^{-1}$$

$$n_{2} + n_{02} = M$$

$$M(0) = n_{02}$$

$$\frac{dn_{2}}{dt} = L_{2}Jn_{02} - n_{2}\tau_{2}^{-1} - \frac{MN}{M+N}n_{2}\tau_{3}^{-1}$$

$$= L_{2}J(M - n_{2}) - n_{2}\tau_{2}^{-1} - \frac{MN}{M+N}n_{2}\tau_{3}^{-1}$$

$$= L_{2}JM - L_{2}Jn_{2} - n_{2}\tau_{2}^{-1} - \frac{MN}{M+N}n_{2}\tau_{3}^{-1}$$

$$= L_{2}JM - n_{2}(L_{2}J + \tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1})$$

$$= a_{2} - b_{2}n_{2}$$

$$a_{2} = L_{2}JM$$

$$b_{2} = L_{2}J + \tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}$$

Решением этих уравнений (см. Приложение) будут следующие выражения:

$$n_{2} = -\frac{a_{2}}{b_{2}}exp(-b_{2}t) + \frac{a_{2}}{b_{2}}exp(b_{2}t)exp(-b_{2}t) = \frac{a_{2}}{b_{2}}(1 - exp(-b_{2}t))$$

$$n_{1} = \frac{a_{1}b_{2} + a_{2}b_{1}}{b_{2}c_{1}} + \frac{a_{2}b_{1}}{b_{2}(b_{2} - c_{1})}exp(-b_{2}t) - \left[\frac{a_{1}b_{2} + a_{2}b_{1}}{b_{2}c_{1}} + \frac{a_{2}b_{1}}{b_{2}(b_{2} - c_{1})}\right]exp(-c_{1}t)$$

$$a_{1} = L_{1}JN \qquad b_{1} = \frac{M}{N}\tau_{3}^{-1} \qquad c_{1} = L_{1}J + \tau_{1}^{-1}$$

$$a_{2} = L_{2}JM \qquad b_{2} = L_{2}J + \tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}$$

Таким образом, при наличии дополнительного источника возбуждения энергетического уровня, в кинетике разгорания КЛ появляется член, отвечающий за захват возбуждения уровнем-донором, его релаксацию и передачу возбуждения уровню-акцептору. По зависимости скорости разгорания КЛ конкретного уровня-акцептора от времени можно определить значение показателя $L_2J + \tau_2^{-1} + \frac{M}{N}\tau_3^{-1}$. А если известно, с какого уровня происходит дополнительно возбуждение, и в спектре КЛ проявляются полосы, соответствующие излучению с этого уровня-донора, то можно оценить значение коэффициента эффективности захвата возбуждения уровня-донора L_2 (применив двухуровневую модель), и, соответственно, подставив его в зависимость зависимости скорости разгорания КЛ уровня-акцептора, можно найти значение $\frac{MN}{M+N}\tau_3^{-1}$.

Рассмотрим условия для стационарного режима.

$$\frac{dn_1}{dt} = L_1 J N + \frac{MN}{M+N} n_2 \tau_3^{-1} - n_1 (L_1 J + \tau_1^{-1}) = 0 \qquad n_1 = \frac{L_1 J N + \frac{MN}{M+N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}}$$

$$L_1 J N \gg \frac{MN}{M+N} n_2 \tau_3^{-1}$$

$$L_1 J \gg \tau_1^{-1} \Rightarrow$$

$$n_1 = N$$

Рассмотрим процесс затухания при выключении электронного пучка (член *L*₁*Jn*₀₁ уходит из уравнения).

При $\tau_3^{-1} << \tau_1^{-1}$, пренебрегаем также последним членом уравнения и получаем аналогичное двухуровневой системе выражение, его решением является $n_1 = n_{sat} \exp(-\tau_1^{-1}t)$.

Подставляем это выражение в первое уравнение $\frac{dn_1}{dt} = -n_1 \tau_1^{-1}$, получаем $n_1 = n_{sat} \exp(-\tau_1^{-1}t)$, где $n_{sat} = \frac{L_1 J N + \frac{M N}{M + N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}}$, а $n_1 = \frac{L_1 J N + \frac{M N}{M + N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} \exp(-\tau_1^{-1}t)$

$$\begin{split} &\frac{dn_{1}}{dt} + n_{1}\tau_{1}^{-1} = \frac{MN}{M+N}n_{2,sat}\tau_{3}^{-1}exp(-\left\{\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}\right\})t\\ &n_{1}(t) = exp(-\tau^{-1}t)\left\{\frac{L_{1}JN + \frac{MN}{M+N}n_{2}\tau_{3}^{-1}}{L_{1}J + \tau_{1}^{-1}} + \frac{\frac{MN}{M+N}n_{2sat}\tau_{3}^{-1}}{\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}}\right\} - \frac{\frac{MN}{M+N}n_{2sat}\tau_{3}^{-1}}{\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}}exp(-\left\{\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1} + \tau^{-1}\right\}t) = \\ &= exp(-\tau^{-1}t)\left\{\frac{L_{1}JN + \frac{MN}{M+N}n_{2}\tau_{3}^{-1}}{L_{1}J + \tau_{1}^{-1}} + \frac{\frac{MN}{(\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}L_{2}JM}}{(\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1})(L_{2}J + \tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1})}\right\} - \\ &- \frac{\frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}L_{2}JM}{(\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1})\left(L_{2}J + \tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}\right)}exp(-\left\{\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1} + \tau^{-1}\right\}t). \\ &n_{1}(t) = exp(-\tau^{-1}t)\left\{\frac{a_{1} + b_{1}n_{2}}{c_{1}} + \frac{a_{2}b_{1}}{(\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1})b_{2}}\right\} - \frac{a_{2}b_{1}}{(\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1})b_{2}}exp(-\left\{\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1})b_{2}exp(-\left\{\tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}\right\}t)\right) \\ &a_{1} = L_{1}JN, b_{1} = \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1}, c_{1} = L_{1}J + \tau_{1}^{-1} \\ &a_{2} = L_{2}JM, b_{2} = L_{2}J + \tau_{2}^{-1} + \frac{MN}{M+N}\tau_{3}^{-1} \end{split}$$

Таким образом, затухание катодолюминесценции трехуровневой системы описывается выражением, содержащим два члена. Первый содержит описание релаксации самого возбужденного состояния $(exp(-\tau^{-1}t))$, а второй – взаимодействия между уровнями и их релаксации $(exp(-\{\tau_2^{-1}+\frac{MN}{M+N}\tau_3^{-1}+\tau^{-1}\}))$.

Из двухэкспоненциального разложения кривых разгорания уровня *n*₁ также можно определить эффективность его захвата.

2.9 Корректная обработки кривых затухания и разгорания КЛ

При обработке кривых затухания и разгорания КЛ необходимо не допускать чрезмерной параметризации (сверхпараметризации). В случае одноэкспоненциального процесса, обработка кривой суммой двух экспонент дает результат с двумя одинаковыми показателями и весами экспонент (Рис. 34). То же самое происходит и при обработке кривой суммой более двух экспонент. Также важным критерием корректности обработки является параметр adjusted χ^2 – чем ближе этот показатель к значению 1, тем лучше заданная функция с рассчитанными параметрами описывает кривую. При

сверхпараметризации не происходит улучшения значения этого показателя. Таким образом, достаточно просто определить одноэкспоненциальный процесс при обработке данных.



Рис. 34. Одноэкспоненциальная кривая затухания и иллюстрация её сверхпараметризации.

В случае, например, двухэкспоненциального процесса, обработка кривой более сложной функцией так же не приводит к улучшению значения adjusted χ², а значения погрешностей параметров существенно превышают их значение. Так же сверхпараметризация в этом случае может привести к появлению одинаковых параметров аппроксимации (Рис. 35).



Рис. 35. Двухэкспоненциальная кривая затухания и иллюстрация её сверхпараметризации.

Все экспериментальные кривые интенсивности КЛ в данной работе обрабатывались с учетом данных особенностей.

ГЛАВА 3. Характеризация исследуемых образцов кристаллов и керамик YAG:Nd и YAG:Eu

3.1 Описание синтеза образцов

В рамках работы был исследован ряд образцов монокристаллов и керамик на основе YAG:Nd и YAG:Eu с различными условиями синтеза (метод синтеза, температура, давление, дополнительный отжиг) и концентрацией активатора.

Образцы YAG:Nd включали в себя керамики, изготовленные различными способами (нанокерамика и микрокерамика), и образцы лазерного монокристалла YAG:Nd [141] и неактивированного монокристалла YAG, синтезированные методом вертикально направленной кристаллизации (метод Бриджмена) [142] в ГОИ им. Вавилова.

Образец нанокерамики YAG:Nd был синтезирован из нанопорошка методом низкотемпературного спекания при высоком давлении – Low Temperature High Pressure sinter (LTHP) в Институте низких температур и структурных исследований (Вроцлав, Польша) [143]. Условия спекания подбирались таким образом, чтобы обеспечить высокую прозрачность получаемых образцов и избежать декомпозиции Y₃Al₅O₁₂ в YAlO₃ и Al_2O_3 . Нанокристаллические порошки YAG:Nd (1 mol%), были получены модифицированным методом Печини. Средний размер зерен исходных нанопорошков был равен 50 нм. Для их получения были использованы оксиды иттрия и неодима (Stanford Materials Company - чистота 99,999%), хлорид алюминия (AlfaAesar - чистота 99,9995%), сверхчистая азотная кислота, лимонная кислота (AlfaAesar - чистота 99,5%) и этиленгликоль (РОСН - чистота 99%) в качестве исходных реагентов. Водные растворы иттрия и неодима были получены растворением Y₂O₃ и Nd₂O₃ в HNO₃. Y₂O₃, Nd₂O₃ и AlCl₃ в стехиометрическом молярном соотношении растворялись в водном растворе лимонной кислоты. Этиленгликоль добавлялся в раствор в качестве связывающего агента. Раствор перемешивался в течение 2 часов, а затем сушился при 90°С в течение 7 дней. Полученный гель отжигался при температуре 1000°C в течение 8 часов на воздухе. Таблетки диаметром 5 мм были сформированы методом холодного прессования под давлением 50 МПа. Таблетки помещали в контейнер тороидального типа и прессовали при давлении 8 ГПа и температуре в диапазоне 450 °C в течение 1 мин.

Образец микрокерамики YAG:Nd был синтезирован методом реактивного твердотельного спекания, описанного в [144, 145] в Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова. Высокочистые микропорошки оксидов иттрия и неодима производства Lanhit Ltd., а также алюминия - АКР-50 производства Sumitomo

Chem. Corp. использовались в качестве исходных материалов для изготовления микрокерамики. Сверхчистые SiO₂ в концентрациях 0,45–1,35 мол. %, ZrO₂ (0,2 мол.%), B₂O₃ (0,45–1,5 мол.%) и MgO (0,05–0,45 мол. %) в различных комбинациях качестве спекающих добавок. использовались в Порошки взвешивались В соотношениях, соответствующих химическому составу, и смешивались в планетарной шаровой мельнице с безводным изопропанолом и шариками из оксида алюминия. После измельчения и сушки порошки просеивали через сито 200 меш и вновь смешивали в шаровой мельнице с безводным изопропанолом и поливинилбутиралем. После многократной сушки и просеивания порошки подвергались одноосному прессованию под давлением 50 МПа. Поливинилбутираль выпаривался при 800 °C, и затем прессованные компакты изостатически прессовались при 250 МПа. Компакты спекались в вакууме при 1650 °C. Скорость нагрева составляла около 0,3 °C / мин. После спекания образец дополнительно отжигался на воздухе при 1100 °С в течение 32 ч.

Образцы YAG: Eu представляли собой нанокерамику, изготовленную методом LTHP, описанным выше и монокристалл YAG: Eu, синтезированный методом горизонтальнонаправленной кристаллизации (метод Багдасарова) [146] в ЗАО «Микрозонд».

3.2 Исследование элементного состава и однородности образцов

Перед исследованием образцов методами рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) и катодолюминесценции (КЛ) была проведена пробоподготовка – шлифовка, полировка и напыление поверхности образцов углеродным слоем с помощью ВУП Jeol JEE-4C vacuum evaporator (JEOL, Япония) для обеспечения стока зарядка электронного пучка.

В первую очередь, для всех образцов была определена концентрация активатора (ионов Nd и Eu) методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA), а также было исследовано распределение активатора по образцу. Элементный анализ образцов проводился при ускоряющем напряжении U = 20 кВ и поглощенном токе I = 10 нА. В качестве эталона для количественного анализа Y и AI использовался монокристалл иттрий-алюминиевого граната (YAG), для определения содержания европия – EuPO4, а для определения содержания Nd – NdPO4 В качестве аналитических линий использовались L_α Y, K_α AI, L_α Eu и L_α Nd. Число измерений для каждого из образцов варьировалось от 10 до 20, погрешность измерения составила 10% отн. Исследования показали однородность состава образцов и содержания активатора. В Табл. 7 представлены КЛ изображения образцов в широком электронном пучке диаметром 200

мкм и приведено содержание активатора (Nd или Eu, соответственно) в образцах, измеренное методом РСМА.

Образец		ец	SC YAG:Nd	MICRO YAG:Nd	NANO YAG:Nd	SC YAG:Eu	NANO YAG:Eu
Изображение	КЛ (d _{beam} = 200	MKM)					
Содерж. РЗЭ,	ат.% / ат.% по	٢	0,15 / 1,0	0,15 / 1,0	0,11 / 0,7	0,02 / 0,1	0,28 / 1,9

Табл. 7. КЛ изображения и состав образцов.

3.3 Исследования морфологии и фазового состава образцов

Структурные исследования образцов нанокерамики и микрокерамики YAG:Nd проводились на сканирующем электронном микроскопе LYRA 3 FEG фирмы TESCAN (Чехия) на базе демонстрационно-методического центра ООО «TECKAH». Образцы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифракции обратно отраженных электронов (ДОЭ) при ускоряющих напряжениях 10 и 15кВ и варьируемым током пучка (500 пА- 1 нА).

На Рис. 36 представлены СЭМ изображения образцов нанокерамики YAG:Nd и YAG:Eu, по которым можно оценить размер зерен. После обработки изображений было установлено, что средний размер зерен в образцах составлял около 50±10 нм. Гистограмма распределения зерен образцов нанокерамик по среднему размеру представлена на Рис. 37.



Рис. 36. СЭМ изображения образцов нанокерамки YAG:Nd (слева) и YAG:Eu (справа).



Рис. 37. Гистограмма распределения зерен в образцах нанокерамик по размерам.

Для исследования методом ДОЭ поверхность образцов была подвергнута ионной обработке с помощью установки ионного травления SEMPrep2 производства Technoorg-Linda Co Ltd (Венгрия) при следующих условиях: ускоряющее напряжение ионов Ar⁺ 10 кВ, время травления – 1 час. Такая пробоподготовка необходима для «выравнивания» рельефа поверхности, поскольку метод ДОЭ дает информацию о кристаллической структуре первых нескольких десятков атомных монослоев (порядка 20-50 нм), и рельеф поверхности заметно сказывается на качестве полученной информации (обратно отраженные электроны с более «низких» (или «глубоких» относительно детектора) участков поверхности не долетают до детектора и отображаются как «нулевые решения» – участки без кристаллической структуры).

На Рис. 38 (a, b) представлены изображения, полученные с помощью ПО Aztec, исходя из полученных данных ДОЭ анализа. На рис. 38 а представлено изображение зерен образца нанокерамики YAG:Eu, с которых удалось получить дифракционные картины (выделены красным). Дифракция всех выделенных зерен соответствует фазе Y₃Al₅O₁₂, других фаз обнаружено не было. С остальной части поверхности (выделена темным) получить дифракционные картины не удалось из-за рельефности образца. Для получения более информативной картины необходима дополнительная обработка поверхности. На рис. 38 b представлено обработанное изображение поверхности с учетом данных по дифракции обратно отраженных электронов. Получить изображение обратно отраженных электронов ис более низким качеством обработки его поверхности.



Контраст полос 7



Рис. 38 (a, b). Изображение ДОЭ анализа поверхности образца нанокерамики YAG:Eu.

Исходя из полученных данных, можно представить следующие результаты по анализу размеров зерен в образце YAG:Eu нанокерамики (Табл. 8). Наиболее важной в данной таблице является информация об эквивалентном диаметре окружности, который соответствует среднему размеру зерен. Не смотря на недостаток данных, связанный с неидеальной поверхностью образцов, из распределения видно, что максимальный размер зерен по одной из сторон не превышает значений порядка 80 нм., тогда как средний размер составляет 50 нм.

Измерение	Мин	Макс	Средн	Ст. откл.
Длина (мкм)	0,04	0,14	0,07	0,02
Соотношение сторон	1,12	2,46	1,62	0,36
Ширина (мкм)	0,03	0,08	0,05	0,01
ЭДО (мкм)	0,04	0,06	0,05	0,01

Табл. 8. Данные по размеру зерен в образце нанокерамики YAG:Eu.

На Рис. 39 (a, b) представлены данные ДОЭ анализа двух различных областей образца микрокерамики YAG:Nd.



100µm



100µm

Рис. 39 а (слева). SEM изображение анализируемого участка поверхности образца микрокерамики YAG:Nd (выделено цветом в соответствии с измеренным составом). Светлая область на картинке – зарядка от электронного пучка.

Рис. 39 b (справа). СЭМ изображение участка поверхности образца микрокерамики YAG:Nd после обработки данных ДОЭ анализа. Черным цветом выделены участки, от которых нет электронной дифракции (загрязнения на образце, царапины).

Границы зерен микрокерамики YAG:Nd на Рис. 39 b выделены в соответствии с данными о различной ориентации зерен, полученными по результатам ДОЭ анализа (иллюстрация представлена на Рис. 40).


Рис. 40. Карта ориентаций участка образца микрокерамики YAG:Nd.

Различные цвета на Рис. 40 указывают на различную ориентацию зерен относительно выбранного направления (в данном случае – относительно нормали к поверхности образца, цвет Z). Каналы RGB соответствуют трём выбранным кристаллографическим направлениям решетки кристалла. По цвету зерна можно однозначно идентифицировать его ориентацию относительно выбранного направления. Также, исходя из дифракционных картин был проанализирован фазовый состав образца микрокерамики YAG:Nd. Из Рис. 41 видно, что образец монофазен, его структурная модификация соответствует YAG (Y₃Al₅O₁₂).



Цвет фазы 2

Рис. 41. Иллюстрация фазового состава участка образца микрокерамики YAG:Nd. На Рис. 42 представлено распределение значений эквивалентного диаметра окружности, соответствующего среднему размеру зерен в образце микрокерамики YAG:Nd. Согласно полученным результатам, средний размер зерен варьируется в диапазоне от единиц до нескольких десятков мкм.



Рис. 42. Распределение значений эквивалентного диаметра окружности, соответствующего среднему размеру зерен в образце микрокерамики YAG:Nd.

Для исследования фазовой однородности керамик и монокристаллов на основе YAG:RE применялся метод рентгеновской дифракции, исследования были выполнены в Институте низких температур и структурных исследований (Вроцлав, Польша) на дифрактометре Panalytical X'PERT PRO с источником рентгеновского излучения Cu K_{α1}: 1,54060 Å.

Дифрактограммы образцов представлены на Рис. 43. Все образцы однофазны и соответствуют фазе YAG, без примесей других фаз. По полуширине пиков отражения в нанокерамических образцах методом Ритвельда [147] был посчитан размер области когерентного рассеяния (ОКР), коррелирующей с размером зерен в керамиках. Он совпадал с данными СЭМ и ДОЭ и составлял 50±10 нм.



Рис. 43. Дифрактограммы образцов.

Глава 4. Экспериментальные результаты исследования люминесценции кристаллов и керамик на основе YAG

4.1 Спектры КЛ образцов

4.1.1 КЛ собственных дефектов YAG

КЛ собственных дефектов YAG была получена при T=77К, поскольку при T=300К её интенсивность очень мала из-за температурного тушения. Интенсивность КЛ собственных дефектов для всех образцов была одного порядка. На Рис. 44 представлены нормированные на максимум спектры КЛ образцов в УФ диапазоне.



Рис. 44. Спектры КЛ образцов в УФ диапазоне при Т=77К.

В образцах YAG:Nd полосы, вызванные переходами с уровня ²F(2)_{5/2}, накладываются на собственную люминесценцию YAG. На основании литературных данных известно, что собственная люминесценция в УФ диапазоне представляет собой суперпозицию нескольких широких полос. В спектрах КЛ исследуемых образцов можно было выделить три основные полосы. Разложение полос КЛ на Гауссовы кривые производилось в



программе Origin. На Рис. 45 а)-f) представлены примеры разложения всех образцов. В Табл. 9 представлены результаты разложения полос собственной люминесценции.

c) NANO YAG

d) NANO YAGNd



e) NANO YAGEu

f) MICRO YAGNd

Рис. 45. Пример разложения полос собственной КЛ образцов: a) SC YAGEu; b) SC YAGNd; c) NANO YAG; d) NANO YAGNd; e) NANO YAGEu; f) MICRO YAGNd.

Образец	Положение	Погрешность	ПШПВ	Погрешность	Площадь	Погрешность
	3,4	0,01	0,3	0,05	20	10
SC	3,8	0,02	0,6	0,01	55	10
	4,3	0,02	0,5	0,06	25	5
	3,4	0,05	0,3	0,01	25	5
NANO	3,7	0,06	0,6	0,04	65	5
	4,3	0,00	0,4	0,02	10	2
	3,4	0,02	0,3	0,00	35	5
MICRO	3,8	0,02	0,6	0,00	45	5
	4,4	0,06	0,4	0,00	20	5

Табл.9. Результат разложения собственных полос КЛ различных образцов.

Как видно из Табл. 9, положения полос КЛ образцов на основе YAG совпадают в рамках погрешности. Основной вклад в УФ люминесценцию вносит полоса с максимумом 3,7-3,8 эВ. Из литературных данных известно, что эта полоса связана с люминесценцией АД Y_{AI}^{oct} – ионы Y вместо додокаэдрической позиции занимают октаэдрическую позицию ионов AI [63]. Высокоэнергетическая полоса собственной люминесценции связана с люминесценцией экситонов, локализованных вблизи АД Y_{AI}^{oct}

[60]. В различных работах положение максимума этой полосы варьируется от 4,2 при температуре 300 К до 4,95 эВ при температуре 5 К (ссылки 3-8 из [52]). О люминесценции с максимумом 3,4 эВ из литературы известно не так много. В работе [148] эта полоса люминесценции наблюдалась в коммерческих образцах фосфоров на основе YAG:Се и не имела однозначной интерпретации. Из литературных данных известно, что полоса собственной люминесценции с максимумом 3,3-3,4 эВ наиболее интенсивна в образцах YAG, содержащих большое количество дефектов [52]. Предположительно, она может быть также связана с АД Yal^{oct}.

4.1.2 Спектры КЛ РЗИ в кристаллах и керамиках ҮАС

КЛ РЗИ в видимом и ИК диапазонах была исследована при T = 77 и 300К, поскольку материалы на основе YAG имеют широкое применение в качестве люминофоров и сцинтилляторов, которые, в свою очередь, используются при комнатной температуре.

В рамках исследования были получены и интерпретированы спектры КЛ для всех образцов. На Рис. 46 представлены спектры КЛ образцов YAG:Nd (Рис 46а) и YAG:Eu (Рис 46b), а также энергетические диаграммы, описывающие переходы YAG:Nd и YAG:Eu. Расшифровка спектров катодолюминесценции производилась на основании литературных данных [99, 131, 149-156], а также времен затухания полос КЛ.

Для интерпретации спектров КЛ были определены положения и времена затухания основных полос КЛ монокристаллов YAG:Nd и YAG:Eu при следующих условиях: ток электронного пучка 30 нА, энергия электронного пучка 25 кэВ (Табл. 10). Погрешность определения положения полос КЛ составляет 0.2 нм. в видимом и УФ диапазоне и 0.5 нм. в ИК диапазоне.

Табл. 10. Положение основных полос КЛ Nd и Eu в монокристаллах YAG и их времена затухания, полученные при следующих условиях: ток электронного пучка 30 нА, энергия электронного пучка 25 кэВ, температура 300 К.

SC YAG:RE	Положение полос КЛ в YAG, нм.	Время затухания	Энергетический уровень, с которого происходит переход
RE=Nd ³⁺	264,8; 267,1; 271,0; 283,7; 296,5; 300,6;	4.7±0.3 мкс	² F(2) _{5/2}
	514,4, 520,0, 522,2, 590,1, 401,1, 455,0,		

	461,5; 489,0; 525,0; 550,8; 564,3; 588,7;		
	621,2,		
	886; 938; 1064,	200±10 мкс	⁴ F _{3/2}
	394,5; 396,5; 399,1; 400,9; 405,	4.8±0.2 мкс	⁵ L ₆
	411,1; 415,3; 417,8; 419,4; 420,5; 426,4; 428; 434,4; 446,6; 448,8; 458,6; 461,3,	5.7±0.2 мкс	⁵ D3
	466,9; 468,5; 470,5; 473; 474,3; 486,2;		
	487,1; 489,4; 497,8; 499,6; 509,9; 513,21;	6±0.3 мкс	⁵ D ₂
RE=Eu ³⁺	514,3; 515,9; 519,7,		
	526,7; 527,9; 535; 537; 540,7; 542,5; 550,6; 551,7; 568,5,	18.5±0.5 мкс	⁵ D1
	584; 591; 591,6; 596,6; 610,1; 630,9; 632,4;		-
	635; 647,2; 650; 654; 656; 657; 679,1; 696,5; 700,1; 710,2; 715,5; 744,2,	2.8±0.1 мс	°D0





Рис. 46. КЛ спектры образцов YAG:Nd (сверху) и YAG:Eu (снизу) при T = 300 К и схемы переходов, отвечающих полосам КЛ.

Полосы КЛ образцов YAG:Nd в видимом диапазоне отвечают переходам с высокоэнергетического уровня ²F(2)_{5/2} (v = 38500 cm⁻¹), в ИК диапазоне – с уровня ⁴F_{3/2} (v = 11580 cm⁻¹) на нижележащие уровни. Интенсивность КЛ керамических образцов ниже, чем монокристаллов, а их полуширина – больше. Концентрация Nd в образцах близка, и находится в районе концентрационного максимума люминесценции [157], вследствие чего такая разница в интенсивности КЛ может быть связана с большей долей безызлучательной рекомбинации в образцах керамики на основе YAG.

Полосы КЛ образцов YAG:Eu вызваны переходами с уровней ⁵D₀, ⁵D₁, ⁵D₂, ⁵D₃, и ⁵L₆. Полосы, отвечающие переходам с высокоэнергетических уровней ⁵D₂, ⁵D₃, и ⁵L₆ иона Eu³⁺ крайне редко наблюдаются в спектрах люминесценции, представленных в литературе. Интенсивность КЛ образцов YAG:Eu сравнивать некорректно в связи с разной концентрацией Eu в них.

4.2 Интерпретация спектров и кинетика затухания полос КЛ

Для исследования влияния интерфейсов и границ зерен на кинетику КЛ было проведено исследование кинетики КЛ при различных значениях энергии электронного

пучка, определяющей глубину проникновения первичных электронов в образец, и, соответственно, глубину генерации КЛ. Меняя глубину генерации КЛ, можно варьировать долю интерфейсов, связанных с поверхностью образца в монокристаллах, тогда как в керамиках доля интерфейсов, связанных с границами зерен, останется неизменной при различных значениях энергии электронного пучка.

Кинетика затухания зависимости интенсивности полос КЛ от глубины проникновения электронного пучка исследовалась для перехода ⁵D₀ Eu³⁺ (590 нм) и перехода ²F(2)_{5/2} Nd³⁺ (401 нм) при следующих условиях эксперимента: энергия электронного пучка варьировалась от 2,5 кэВ до 25 кэВ; ток электронного пучка 30 нА; диаметр электронного пучка 2 мкм. Образцы YAG:Nd исследовались при более высоких энергиях электронного пучка (от 5 до 25 кэВ), чем образцы YAG:Eu (от 2,5 до 20 кэВ) из-за более быстрого спада интенсивности КЛ полосы 401,1 нм, вызванного нарастанием контаминационной пленки [135], поглощающей излучение YAG:Nd.

Обработка экспериментальных кривых кинетики затухания производилась в программе ORIGIN. Аппроксимация кинетики затухания, полученной при энергии электронного пучка в 15 кэВ полосы КЛ 401,1 нм. SC YAG:Nd показана на Рис. 47. Из рисунка видно, что одноэкспоненциальная аппроксимация кривой затухания не совсем точно описывает экспериментальные данные (зеленая линия на Рис. 47), в связи с чем было решено выполнить аппроксимацию суммой двух экспонент по следующей формуле: $y = y_0 + A_1 \cdot exp((-x-x_0)/\tau_1) + A_2 \cdot exp((-x-x_0)/\tau_2)$, где $y_0 - значение фонового сигнала, накопленного за время измерения, <math>x_0$ – момент времени прекращения облучения образца электронным пучком, которое можно запрограммировать, τ_1 и τ_2 — значения времен затухания (более короткое время затухания обозначалось, как τ_2), а A_1 и A_2 — амплитуды этих времен затухания. Другими словами, A_1 и A_2 представляют собой вклад времен затухания τ_1 и τ_2 в экспериментальную кривую.



Рис. 47. Кинетика затухания интенсивности полосы КЛ 401 нм. образца SC YAG:Nd, полученной при 15 кэВ и ее аппроксимация одно- и двухэкспоненциальными кривыми.

Из рисунка видно, что двухэкспоненциальная аппроксимация кинетики затухания интенсивности КЛ гораздо точнее, и с меньшей ошибкой описывает кривую затухания. Результаты аппроксимации кинетики затухания наиболее интенсивных полос КЛ образцов YAG:Eu и YAG:Nd суммой двух экспонент при различных энергиях электронного пучка представлены в Табл. 11. В Табл. так же приведено значение А₂/А₁, определяющее соотношение между вкладами двух экспонент. Если этот показатель равен нулю, это означает, что время затухания τ_2 отсутствует в аппроксимации кривой затухания, и одноэкспоненциальная аппроксимация довольно точно описывает экспериментальную кривую кинетики затухания (параметр adjusted χ^2 приближен к 1, а двухэкспоненциальная аппроксимация приводит к почти равным параметрам т1, А1 и т2, А2). Значения погрешностей были получены из нескольких (от 5 до 10) измерений времен затухания в разных областях образцов. Времена затухания не менялись при различных значениях энергий электронного пучка. Зависимость отношения амплитуд времен затухания (A₂/A₁) от энергии электронного пучка представлена на Рис. 48 (а – для образцов монокристаллов; b – для образцов керамики).

Таблица 11. Времена затухания интенсивности КЛ (τ₁, τ₂) и отношение их вкладов в кривые затухания (*A*₂/*A*₁) при различных энергиях электронного пучка.

Образиы		Е, кэВ						
Соразцы	2.5	5	10	15	20	25		
τ ₁ = 4,7±0,3 мкс								
τ ₂ = 2,0±0,3 мкс	ЭСТАС.№, 401 нм, -г (2 <i>)</i> 5/2 Э,3 мкс							
А ₂ /А ₁ , отн. ед,	-	0,6±0,2	0,4±0,1	0,3±0,2	0,03±0,01	0		
τ ₁ = 4,0±0,4 мкс		Γ			² F(2) _{5/2}			
τ ₂ = 1,0±0,3 мкс		I		NG, HOT HM,	Γ (∠)5/2			
А ₂ /А ₁ , отн. ед,	-	1,6±0,4	1,5±0,5	1,4±0,2	1,3±0,4	1,3±0,1		
τ ₁ = 3,0±0,3 мкс				ld 401 um 2				
τ ₂ = 0,7±0,3 мкс			NANO TAG.N	NU, 401 HM,	I (Z)5/2			
А₂/А₁, отн. ед,	-	1,3±0,7	0,9±0,2	1,0±0,1	1,0±0,6	0,7±0,3		
$\tau_1 = 3,6\pm0,3$ MC			SC VAC:	Eu 501 um	5 D o			
τ ₂ = 1,2±0,4 мс			00 TAO.L	_u, 391 nm,				
А ₂ /А ₁ , отн. ед,	0,3±0,2	0,2±0,1	0,08±0,01	0	0	-		
τ1 = 2,8±0,4 мс				:Ен 501 нм	5Da			
τ ₂ = 0,7±0,2 мс								
А₂/А₁, отн. ед,	0,6±0,2	0,6±0,1	0,7±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	-		

Как видно из Табл. 11 и Рис. 48 а, значение *А*₂/*А*₁ в монокристаллах YAG:Nd и YAG:Eu уменьшается с увеличением энергии электронного пучка, и в конечном итоге становится равным нулю при высоких энергиях электронного пучка (более 15 кэВ для образца SC YAG:Eu и более 25 кэВ для образца SC YAG:Nd). Это означает, что при некоторой глубине проникновения электронного пучка вторая составляющая кинетики затухания с меньшим значением времени исчезает из аппроксимации кинетики затухания интенсивности КЛ.





Также интересно, что в образцах керамик (Рис. 48 b) значение *A*₂/*A*₁ остается одинаковым при всех энергиях электронного пучка (с учетом погрешности измерения). Причем это значение больше единицы в образцах микрокерамики YAG:Nd, что означает, что вклад экспоненты с меньшим временем затухания выше, чем вклад экспоненты с большим времении затухания интенсивности КЛ.

Результаты обработки кинетики затухания в образцах YAG:Nd и YAG:Eu можно объяснить на основании того, что два времени затухания относятся к двум типам ионов Nd или Eu, соответственно. Ко второму типу ионов с меньшим временем затухания (τ_2) относятся ионы, находящиеся вблизи дефектов. Такими дефектами могут служить примеси, вакансии, нарушенная кристаллическая структура, границы зерен или интерфейсы для керамических образцов. Следовательно, время затухания этих ионов будет меньше, а эффективность захвата возбуждения *L* будет одинаковой. Если это так, то по экспериментальным данным можно оценить относительное содержание люминесцентных ионов двух типов: значение параметра A_2/A_1 соответствует соотношению $Ln_2/Ln_1 = n_2/n_1$.

Как уже было сказано, в образцах монокристаллов вторая составляющая времени затухания τ₂ отсутствует при большой глубине проникновения электронного пучка (около 0,6 мкм в YAG:Eu и 1,8 мкм в YAG:Nd). Все образцы перед исследованием были отполированы, кристаллическая структура их поверхности была нарушена, глубина такого нарушенного слоя обычно составляет до 1 мкм. Вторая компонента времени затухания τ₂ «в глубине» образцов монокристаллов не наблюдается, что свидетельствует об их хорошем качестве и отсутствии большого количества дефектов и границ раздела.

Соотношение вклада экспонент затухания в образцах керамики свидетельствует о том, что относительное содержание люминесцирующих ионов двух типов постоянно по глубине области генерации КЛ. Как уже упоминалось, в образцах микрокерамики и нанокерамики YAG:Nd это отношение больше (или равно) 1, что означает, что содержание ионов с меньшим временем затухания больше (или равно) содержанию ионов с большим временем затухания. Это можно объяснить большой площадью интерфейсов и границ зерен, которые характеризуют образцы керамики и приводят к более высокой вероятности безызлучательной рекомбинации, и, следовательно, меньшие времена затухания близлежащих люминесцирующих ионов. Также следует отметить, что в образцах YAG:Eu соотношение между содержанием ионов с более коротким и большим временем затухания для всех образцов меньше, чем в YAG:Nd. Это может быть связано с тем, что энергетический уровень ⁵D₀ Eu³⁺, располагается дальше от дна зоны проводимости YAG, чем уровень ²F(2)_{5/2} Nd³⁺. Энергетические уровни дефектов в оксидных материалах обычно располагаются ближе к зоне проводимости материала (например, люминесценция автолокализованного экситона, люминесценция антиузельного дефекта и т. д.), поэтому энергетические уровни дефектов будут влиять на уровни, расположенные ближе ко дну зоны проводимости. В этом случае соотношение между содержанием ионов с более короткими и более длинными временами затухания будет различным для разных энергетических уровней. Результаты аппроксимации кинетики затухания интенсивности КЛ суммой двух экспонент при стандартных условиях эксперимента также показали, что это соотношение меньше для полосы КЛ, относящейся к переходу с уровня ⁴F_{3/2} в образцах YAG:Nd, чем для полосы КЛ, относящейся к переходу с уровня ${}^{2}F(2)_{5/2}$.

4.3 Исследование кинетики разгорания и эффективности захвата возбуждения в материалах на основе YAG

Исследование эффективности захвата возбуждения проводилось на основании определения зависимости времени разгорания от плотности возбуждения. Для этого была исследована кинетика разгорания полос излучения, отвечающих переходам с различных энергетических уровней, при различных токах электронного пучка. Для исследования была выбрана полоса КЛ, отвечающая переходу с уровня ${}^{2}F(2)_{5/2}$ в образцах YAG:Nd³⁺ и наиболее интенсивные полосы, отвечающие переходам с уровней ${}^{5}D_{0}$, ${}^{5}D_{1}$, ${}^{5}D_{2}$, ${}^{5}D_{3}$ и ${}^{5}L_{6}$ в образцах YAG:Eu³⁺.

Кинетика разгорания полосы КЛ, отвечающей переходу с уровня ²F(2)_{5/2} в образцах YAGNd описывалась одноэкспоненциальной кривой. На Рис. 49 представлены

зависимости обратного времени разгорания интенсивности КЛ полосы 401 нм. в образцах YAGNd. Из рисунка видно, что прямые пересекают ось ординат в различных значениях обратного времени разгорания, а их наклон, определяющий эффективность захвата возбуждения, совпадает в рамках погрешности.



Рис. 49. Зависимость обратного времени разгорания интенсивности КЛ полосы 401 нм. в образцах YAGNd.

Для исследования эффективности захвата возбуждения различных энергетических уровней в образцах YAG:Eu были выбраны следующие полосы КЛ: 436 нм. (переход ⁵D₃-⁷F₃), 474 нм. (переход ⁵D₂-⁷F₁), 550 нм. (переход ⁵D₁-⁷F₂) и 591 нм. (переход ⁵D₀-⁷F₁). Примеры кривых разгорания интенсивности данных полос КЛ и их аппроксимации представлены на Рис. 50.



Рис. 50. Кривые разгорания полос КЛ в нанокерамике YAG:Eu³⁺, отвечающих переходам с различных энергетических уровней, и их аппроксимация.

Как в монокристалле, так и в нанокерамике на основе YAG:Eu, кривые разгорания полос КЛ, отвечающих переходам с энергетических уровней ⁵D₃, ⁵D₂ и ⁵D₁, с наименьшей погрешностью аппроксимировались одноэкспоненциальной функцией, как И предполагает двухуровневая модель КЛ. Тогда как кривые разгорания полосы КЛ, ⁵D₀, отвечающей переходам энергетического уровня наиболее С точно аппроксимировались Как было суммой двух экспонент. показано ранее, двухэкспоненциальное разгорание характерно для трехуровневой модели ΚЛ. включающей дополнительный канал возбуждения. При этом одна экспонента зависит от эффективности захвата возбуждения и времени жизни рассматриваемого уровняакцепотра, а вторая – отвечает за захват возбуждения уровнем-донором, его релаксацию и вероятность передачи возбуждения уроню-акцептору. В рамках данных рассуждений для исследования эффективности захвата возбуждения уровня ⁵D₀ была определена экспонента, отвечающая за скорость разгорания этого уровня. По зависимости от плотности тока была определена эффективность захвата возбуждения уровня ⁵D₀. На Рис. 51. представлены значения эффективности захвата возбуждения

различных энергетических уровней в образцах монокристалла и нанокерамики на основе YAG:Eu в зависимости от энергии уровня.



Рис. 51. Зависимость эффективности захвата возбуждения различных энергетических уровней в образцах монокристалла и нанокерамики на основе YAG:Eu от их энергии относительно основного состояния ионов Eu³⁺.

Эффективность захвата возбуждения различных энергетических уровней в образцах монокристалла и нанокерамики на основе YAG:Eu совпадает в рамках погрешности. Высокую погрешность измерений эффективности захвата возбуждения уровня ⁵D₃ можно объяснить низкой интенсивностью.

Таким образом, было показано, что эффективность захвата возбуждения совпадает для монокристаллов и керамик на основе YAG при облучении электронным пучком.

4.4 Исследование процессов передачи энергии в YAG:Eu

Для исследования передачи энергии возбуждения в YAG:Eu, были исследованы образцы концентрационной серии нанокерамики. На Рис. 52 показаны изображения КЛ образцов и концентрация Eu, измеренная методом РСМА.



Рис. 52. Изображения КЛ образцов нанокерамики на основе YAG:Eu. Цифрами указана концентрация Eu.

КЛ изображения всех образцов были получены при одинаковых значениях плотности тока электронного пучка. На Рис. 53 представлены КЛ спектры образцов с подробной расшифровкой всех полос КЛ.

КЛ спектры образцов нанокерамики YAG:Eu были получены при комнатной температуре. В спектрах наблюдается изменение формы и положения полосы собственных дефектов YAG – полоса сдвинута в более низкоэнергетическую область длин волн по сравнению со спектрами УФ- диапазона, полученными при температуре жидкого азота. Из литературы известно, что полосы люминесценции собственных дефектов могут менять форму и положение от температуры. Других заметных отличий в форме спектра и положении полос КЛ для образцов с разной концентрацией Eu не наблюдается.



Рис. 53. КЛ спектры концентрационной серии образцов нанокерамики на основе YAG:Eu.

По методике, описанной в [105] были построены концентрационные зависимости полос КЛ, отвечающих основным переходам (Рис. 54). Для более удобного анализа представлены нормированные зависимости.



Рис. 54. Концентрационные зависимости полос КЛ, отвечающих основным переходам в нанокерамике на основе YAG:Eu.

Концентрационный максимум интенсивности основных переходов Eu находится в промежутке концентраций от 1 до 2 ат.% Eu по Y. Интенсивность полосы дефектов YAG спадает с увеличением концентрации Eu. На Рис. 55 показана зависимость времени затухания уровня дефектов YAG от концентрации Eu. Уменьшение времени затухания полосы дефектов говорит об увеличении доли безызлучательной рекомбинации, которая может быть связана с передачей энергии ионам Eu.



Рис. 55. Концентрационная зависимость времени затухания полосы дефектов YAG.

Концентрационная зависимость интенсивности перехода ⁵L₆ также спадает при больших концентрациях Eu. Можно предположить, что передача энергии от дефектов к ионам Eu происходит с участием уровня ⁵L₆, энергия которого близка к энергии излучения полосы собственных дефектов, о чем говорит наложение этих полос КЛ в спектре.

Были получены спектры возбуждения уровней ⁵D₀ и ⁵D₁ в образце нанокерамики YAG:Eu с содержанием 2 ат.% Eu по Y при возбуждении 200 нм. (Рис. 56 a,b) и спектр возбуждения уровня ⁵D₀ 250 нм (Рис. 56 с). На Рис. 56 с показана интерпретация полос возбуждения согласно [154]. Основной вклад в возбуждение люминесценции с уровня ⁵D₁ (Рис. 56 а) вносит широкая полоса с максимумом интенсивности до 200 нм. Эта полоса связана с переносом заряда (charge transfer, CT) между Eu³⁺ и O²⁻, электрон с орбитали кислорода $2p^6$ переходит на орбиталь европия $4f^6$ [158]. Низкоинтенсивная широкая полоса с максимумом на 450-500 нм, вероятно, связана с люминесценцией лампы, возбуждающей излучение. Тогда как возбуждение люминесценции с уровня ⁵D₀ (Рис. 56 b), происходит как через полосу СТ, так же и с высокоэнергетических уровней Eu³⁺, основным из которых является ⁵L₆.



Рис. 56. Спектры возбуждения а) λ = 200 нм. уровня ⁵D₁; b) λ = 200 нм. уровня ⁵D₀; c) λ = 250 нм. уровня ⁵D₀.

Также были получены спектры фотолюминесценции при возбуждении 240 нм. (в полосе СТ, Рис. 57 а) и 396 нм. (прямое возбуждение ионов Eu длиной волны поглощения уровнем ⁵L₆ Рис. 57 b).



Рис. 57. Спектры фотолюминесценции YAG:Eu при возбуждении a) 240 нм. (на вставке спектр фотолюминесценции, полученный при большом значении ширины щели, вследствие чего полосы люминесценции уширены); b) 396 нм.

При возбуждении 240 нм. в спектре наблюдается полоса люминесценции, отвечающая переходу с уровня ⁵D₁. На вставке Рис. 57 а показан спектр фотолюминесценции при возбуждении 240 нм,, полученный при большом значении ширины щели, вследствие чего полосы люминесценции уширены, однако в спектре более ⁵D₁. На четко прослеживается люминесценция уровня спектре фотолюминесценции, полученном при возбуждении 396 нм. (Рис. 57 b) полосы люминесценции уровня ⁵D₁ не наблюдается. Это косвенно подтверждает схему передачи энергии от уровня дефектов уровням ионов Eu, и дальнейшую передачу энергии с уровня ${}^{5}L_{6}$ уровню ${}^{5}D_{0}$.

Таким образом, полученное ранее двухэкспоненциальное описание кривых разгорания уровня ⁵D₀ в образцах монокристалла и керамики YAG:Eu, характерное для трехуровневой модели КЛ, можно однозначно связать с дополнительным возбуждением уровня ⁵D₀ с уровня ⁵L₆.

ГЛАВА 5. Динамика КЛ и ловушки в кристаллах и керамиках на основе YAG:Nd и YAG:Eu

При непрерывном облучении электронным пучком материалов на основе YAG может наблюдаться как разгорание КЛ, так и её затухание. В Гл. 2 было описано влияние контаминационной пленки, образованной молекулами паров масляного насоса, на интенсивность КЛ, и рассчитан её коэффициент поглощения в оптическом диапазоне. Зависимости интенсивности КЛ от времени при длительном облучении образцов электронным пучком, представленные в данной главе, учитывают поглощение излучения контаминационной пленкой.

5.1 Динамика КЛ при непрерывном облучении электронным пучком

Впервые разгорание КЛ при непрерывном облучении электронным пучком было обнаружено при получении КЛ спектров YAG:Nd нанокерамики в УФ диапазоне (Рис. 58).



Рис. 58. Спектры КЛ YAG:Nd нанокерамики в УФ диапазоне при непрерывном облучении электронным пучком. Временной шаг указан на рисунке..

Были получены зависимости интенсивности КЛ от времени при непрерывном облучении электронным пучком для различных полос YAG:Nd монокристалла и керамики (Рис. 59).



Рис. 59. Динамика КЛ различных полос YAG:Nd монокристалла и нанокерамики.

Эффект разгорания КЛ в YAG:Nd нанокерамике наблюдался для полос, отвечающих переходам с высокоэнергетического уровня ²F(2)_{5/2}. Возможные причины разгорания интенсивности КЛ могут быть следующими: отжиг дефектов в результате нагрева образцов в процессе облучения, или влияние ловушечных уровней на люминесценцию.

В Гл.2 был произведен расчет нагрева образцов при облучении их электронным пучком. Показано, что при стандартных условиях эксперимента нагрев облучаемой области не превышает десятков градусов, а время установления температуры составляет порядка нескольких микросекунд.

Чтобы убедится в том, что отжиг дефектов не приводит к изменению характера динамики интенсивности КЛ в нанокерамике, образец YAG:Nd нанокерамики был отожжен на воздухе при температуре 600°C (достаточной для первичного отжига кислородных вакансий в оксидных материалах). Динамика КЛ до и после отжига полосы 401.1 нм. представлена на Рис. 60. Как видно из рисунка, отжиг образца на воздухе не привел к изменению характера зависимости интенсивности КЛ от времени облучения, изменилась лишь интенсивность насыщения КЛ (25 и 37 отн. ед., соответственно), и время разгорания интенсивности КЛ насыщения после отжига образца, можно утверждать, что количество дефектов, служащих дополнительным источником безызлучательной рекомбинации в материале (остаточные поры, вакансии и др.), сократилось после отжига.



Рис. 60. Динамика интенсивности КЛ полосы 401.1 нм в YAG:Nd нанокерамике а) исходного образца; b) после отжига его при 600°C на воздухе.

Таким образом, предполагается, что причиной разгорания КЛ в нанокерамике YAG:Nd является заселение глубоких электронных ловушек, которые взаимодействуют с Nd³⁺ ²F(2)_{5/2} в процессе облучения. Стабильность излучательным уровнем интенсивности КЛ полос в ИК диапазоне подтверждает идею о том, что в механизме и УФ диапазонов, катодолюминесценции видимого происходящих с одного излучательного уровня, может быть задействован уровень-ловушка, расположенный в непосредственной близости от излучательного уровня ²F(2)_{5/2}. При T = 77 не наблюдается разгорания интенсивности Кл при непрерывном облучении электронным пучком. Это может указывать на энергетический зазор минимум в 26 мэВ между излучательным уровнем ²F(2)_{5/2} и ловушечным уровнем. Для определения их взаиморасположения друг относительно друга были исследованы времена затухания и интенсивность КЛ полос нанокерамики на основе YAG:Nd в облучённой и необлучённой электронным пучком области.

5.2Времена затухания полос КЛ нанокерамики на основе YAG:Nd в облучённой и необлучённой электронным пучком области

В исходном образце YAG:Nd нанокерамики предварительно была облучена электронным пучком область диаметром 50 мкм. в течение 10 мин. при токе 300 нА (Рис. 61). В облученной и в ранее необлученной областях при малом значении тока электронного пучка (0.6 нА) была измерена интенсивность полосы КЛ 401.1 нм. и время её затухания (усредненные значения см. на Рис. 61).



Рис. 61. 1) Облученная и 2) необлученная области образца нанокерамики YAG:Nd. Цифры указывают усредненное значение интенсивности КЛ полосы 401.1 нм. и её время затухания для двух типов центров.

Интенсивность КЛ и время затухания в облученной области оказались выше, чем в необлученной. Это может указывать на постепенное исключение канала безызлучательной рекомбинации с уровня ²F(2)_{5/2} и заполнение ловушечных состояний в процессе облучения электронным пучком. Поскольку при низкой температуре эффекта не наблюдается, можно предположить следующую схему КЛ высокоэнергетического диапазона в нанокерамике YAG:Nd с участием ловушечных уровней (Рис. 62).



Рис. 62. Схему КЛ высокоэнергетического диапазона в нанокерамике YAG:Nd с участием ловушечных уровней

Таким образом, ловушки не влияют на эффективность захвата возбуждения в нанокерамике, но влияют на времена затухания полос КЛ.

5.3Исследование динамики поглощенного тока в кристаллах и керамиках на основе YAG

Для более подробного исследования влияния ловушек на катодолюминесценцию в материалах на основе YAG, применялась методика, основанная на измерении динамики интенсивности полос катодолюминесценции при непрерывном облучении образцов электронным пучком. Одновременно с динамикой интенсивности полос катодолю изменение от времени величины поглощенного тока электронного пучка.

Динамики интенсивности КЛ и поглощенного тока были исследованы для всех образцов при комнатной температуре. Поглощение контаминационной пленкой намеренно не корректировалось при построении зависимостей, чтобы убедиться в верности предположения о причинах затухания КЛ.

На Рис. 63 (a-d) представлена динамика изменения КЛ различных полос и поглощенного тока в образцах монокристаллов YAG:Nd и YAG:Eu, и микрокерамики YAG:Nd при непрерывном облучении их электронным пучком.



Рис. 63. Динамика интенсивности КЛ и поглощенного тока при непрерывном облучении электронным пучком а) монокристалла YAG:Nd (полоса 401 нм, уровень ²F(2)_{5/2}); b) микрокерамики YAG:Nd (полоса 401 нм, уровень ²F(2)_{5/2}); c) микрокерамики YAG:Nd (полоса 550 нм, уровень ²F(2)_{5/2}); d) монокристалла YAG:Eu (полоса 550 нм, уровень ⁵D₁).

На всех графиках наблюдается быстрое затухание КЛ (в единицы и десятки секунд) с одновременным увеличением поглощенного тока. Дальнейшее (медленное) затухание интенсивности КЛ связано с контаминационной пленкой, не влияющей на изменение поглощенного тока (процесс описан в Гл. 2). Предполагается, что быстрые процессы в начале облучения электронным пучком связаны с установлением заряда в облучаемой области, то есть быстрым заполнением зарядовых ловушек (в данном случае – электронных).

На Рис. 64 представлена динамика изменения КЛ различных полос и поглощенного тока в образцах нанокерамики YAG:Nd и YAG:Eu. На каждом графике представлена динамика КЛ в различных областях одного образца, разделенных на графике пунктирной линией.





Рис. 64. Динамика интенсивности КЛ и поглощенного тока при непрерывном облучении электронным пучком а) нанокерамики YAG:Nd (полоса 401 нм, уровень ${}^{2}F(2)_{5/2}$); b) нанокерамики YAG:Eu (полоса 474 нм, уровень ${}^{5}D_{2}$); c) нанокерамики YAG:Nd (полоса 550 нм, уровень ${}^{5}D_{1}$);

На всех графиках также наблюдается быстрое затухание КЛ (секунды) с одновременным увеличением поглощенного тока, связанное с мгновенным заполнением электронных ловушек. Также на всех графиках наблюдается медленное разгорание интенсивности полос КЛ с одновременным уменьшением значения поглощенного тока. Этот процесс связан с заполнением дырочных ловушек, поскольку в начальный момент после включения электронного пучка поглощенный ток образца выше, чем для аналогичного образца без ловушек дырок за счет образования дополнительных свободных электронов. При дальнейшем облучении образца ловушки дырок заполняются, что приводит к падению поглощенного тока до стабилизации его значения, при котором процесс захвата и освобождение дырок компенсируют друг друга. Также можно предположить, что количество дырочных ловушек в облучаемом объеме конечно, и при определенном времени облучения все ловушки оказываются заполненными, и перестают служить дополнительным каналом безызлучательной передачи в нанокерамиках.

Важно отметить, что при температуре 77 К не наблюдается соответствующего изменения интенсивности КЛ и поглощенного тока.

5.4 Термолюминесцентные исследования нанокерамики на основе YAG:Nd

Были проведены термолюмимнесцентные (ТЛ) исследования образца YAG:Nd нанокерамики. Перед измерениями образец был предварительно нагрет до 350°С. Исследуемый образец сначала подвергался воздействию рентгеновских лучей (напряжение 35 кВ, ток 0,7 мА) при комнатной температуре в течение 5 мин. Затем были получены кривые ТЛ в диапазоне температур от 25 до 300°С при скорости нагрева 0,5 и 1°С/сек. Люминесценция детектировалась с помощью фотоумножителя R13456 от Hamamatsu Photonics. Все модули работали с помощью программного обеспечения LexStudio 2, а полученные данные обрабатывались с помощью аналитического программного обеспечения LexEva 2. На Рис. 65 показаны кривые термовысвечивания образца нанокерамики YAG:Nd при различных скоростях нагрева.



Рис. 65. Термолюминесценция нанокерамики YAG:Nd при различных скоростях нагрева.

Расчет значений кинетических параметров ТЛ является важной задачей, поскольку с ними связываются процессы переноса заряда в исследуемом материале

[159]. Эти параметры включают энергию активации *E* (глубину ловушек), частотный фактор *S*, порядок кинетики *b*, учитывающий вероятность повторного захвата носителей на ловушки. Предполагается, что в данных материалах не происходит быстрого высвобождения носителей заряда с ловушек. Все расчеты приведены для первого порядка кинетики *b*.

Существует целый ряд методов для нахождения энергии активации и частотного фактора. Из них наиболее применяемые в анализе ТЛ – это методы анализа формы кривой, вариации скоростей нагрева, изотермического затухания и методы подгонки кривой [160].

Расчет кинетических параметров ТЛ в рамках данной работы производился методом вариации скорости нагрева, который основан на измерении температуры максимума кривой термовысвечивания при различных скоростях нагрева. Для расчета энергии активации используется выражение: $E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m1}-T_{m2}} \ln(\frac{\beta_1}{\beta_2})(\frac{T_{m2}}{T_{m1}})^2$, где T_{m1} и T_{m2} - температуры пиков (°C), соответствующие скоростям нагрева β_1 и β_2 (°C/сек). Частотный фактов высчитывается по формуле: $S = (\frac{\beta E}{kT_m^2})e^{\frac{E}{kT_m}}$. В качестве β_1 была выбрана величина скорости нагрева 1 К/с. Примеры разложения кривых ТЛ на отдельные Гауссовы кривые показаны на Рис. 66. Параметры ловушек в нанокерамике на основе YAG:Nd, рассчитанные методом вариации скорости нагрева в предположении о первом порядке кинетики *b* представлены в Табл. 12.



Рис. 66. Разложение ТЛ кривых образца YAG:Nd, полученных при скорости нагрева а) 0,5°C; b) 1 °C.

Табл. 12. Параметры ловушек в нанокерамике на основе YAG:Nd, рассчитанные методом вариации скорости нагрева в предположении о первом порядке кинетики *b*.

β, °C/c	<i>T</i> ₁ , °C	<i>T</i> ₂ , °C	<i>T</i> ₃ , °C	Е ₁ , эВ	S₁, c ⁻¹	Е ₂ , эВ	S ₂ , c ⁻¹	Е ₃ , эВ	S ₃ , c ⁻¹
0.5	48,95	85,75	136,85	1 24	5,51×10 ¹⁹	0.97	7,27×10 ¹⁰	0 00	1,77×10 ⁹
1	53,55	94,35	148,15	1,34	5,47×10 ¹⁹	0,07	7,16×10 ¹⁰	0,00	1,74×10 ⁹

Частотный фактор S определяется, как среднее значение, рассчитанное для различных скоростей нагрева. На основании рассчитанных значений можно оценить вероятность высвобождения (термоактивации) ловушек при различной температуре (в данном случае – при *T*=23°C) по следующей формуле: p = S exp(-E/kT), и время их термоактивации τ : $p(=\tau^{-1})$ (Табл. 13).

Табл. 13. Параметры ловушек в нанокерамике на основе YAG:Nd.

T -D	C e ⁻¹	<i>р</i> , с⁻¹ при		<i>p</i> , с ⁻¹ при <i>T</i> =-	
Е, ЭВ	5, C ⁻	<i>T</i> =23°C	τ, с (мин.)	195,15°C	
1,34	5,49×10 ¹⁹	1,68×10 ⁻³	594 (9,9)	1,07×10 ⁻⁶⁸	
0,87	7,22×10 ¹⁰	1,73×10 ⁻⁴	5767 (96,1)	8,12×10 ⁻⁴⁷	
0,88	1,76×10 ⁹	2,86×10 ⁻⁶	349439 (5824)	4,37×10 ⁻⁴⁹	

Показано, что в керамиках на основе YAG присутствует 3 типа ловушек, параметры которых были рассчитаны методом вариации скорости нагрева и представлены в Табл. 12, 13. Наиболее вероятно, ловушка с энергией 0,88 эВ участвует в разгорании КЛ полос Nd и Eu в нанокерамиках на основе YAG.

Заключение

По результатам диссертационной работы можно сформулировать следующие выводы:

1. Исследование образцов монокристалла, микрокерамики и нанокерамики на основе YAG:Nd, и монокристалла и нанокерамики на основе YAG:Eu показало, что размер зерен микрокерамики составлял от единиц до десятков мкм., а нанокерамик – 50 нм.

2. Моделирование температуры локального нагрева образцов в процессе облучения электронным пучком выявило, что при стандартных условиях эксперимента нагрев не превышает 40 °C. Время установления температуры нагрева оценено, как единицы мкс.

3. Исследование механизма формирования контаминационной пленки на поверхности образцов показало, что доминирующим механизмом в образовании контаминационной пленки служит поверхностная диффузия молекул углеводородов к облучаемой области, а определяющим фактором в механизме её формирования является не только площадь экспонируемой поверхности, но и плотность тока электронного пучка.

4. Оценена глубина области генерации КЛ при различных значениях электронного пучка. При условиях экспериментов, представленных в работе, она составляет от 50 нм до 2,7 мкм.

5. Исследование КЛ собственных дефектов матрицы YAG показало, что УФ люминесценция всех исследуемых образцов представляет собой суперпозицию трех широких полос, связанных с люминесценцией антиузельных дефектов типа Y^{Al}oct.

6. Получены и интерпретированы спектры КЛ Nd³⁺ и Eu³⁺ в монокристаллах и керамиках YAG. В видимой (YAG:Eu, YAG:Nd) и УФ (YAG:Nd) областях спектров наблюдаются переходы с высокоэнергетических уровней, не наблюдаемые при фотовозбуждении. Показано, что интенсивность полос КЛ в образцах с близким содержанием активатора в керамиках ниже, чем в монокристаллах, а их полуширина – больше.

7. При исследовании кинетики затухания полос КЛ Eu³⁺ и Nd³⁺ в образцах было выявлено, что в случае присутствия большой доли интерфейсов в области генерации КЛ (в приповерхностной области в монокристаллах и по всему объему в керамиках) кинетика затухания описывается суммой двух экспонент. По результатам исследования соотношения вкладов экспонент от энергии электронного пучка показано, что

люминесцентные центры, расположенные вблизи границ зерен в керамике характеризуются меньшим временем затухания.

8. Исследование зависимости скорости разгорания интенсивности КЛ, вызванной переходами между различными энергетическими уровнями Eu³⁺ и Nd³⁺, в образцах показало, что эффективность захвата возбуждения в монокристаллах и керамиках YAG совпадает с учетом погрешности измерений.

9. При исследовании кинетики разгорания интенсивности полос КЛ Eu³⁺ и Nd³⁺ в образцах было обнаружено, что кинетика разгорания полос КЛ, отвечающих переходам с энергетического уровня ⁵D₀ Eu³⁺, как в монокристалле, так и в нанокерамике YAG, описывается суммой двух экспонент. Предложена трехуровневая модель КЛ, которая объясняет дополнительный канал возбуждения уровня ⁵D₀ Eu³⁺.

10. Изучено влияние локализации носителей заряда на люминесцентные свойства материалов на основе YAG. Показано, что в монокристаллах YAG:Nd и YAG:Eu и микрокерамике на YAG:Nd присутствуют зарядовые ловушки электронного типа, которые заполняются в процессе облучения электронным пучком, что увеличивает поглощенный ток и одновременно снижет интенсивность КЛ излучающих центров. В нанокерамиках на основе YAG:Nd и YAG:Eu присутствуют два типа ловушек - как электронные ловушки с тем же характерным временем заполнения, что и в монокристаллах, так и дырочные ловушки, с характерным временем заполнения в сотни Эти ловушки за эффект в секунд. отвечают памяти нанокерамиках. Термолюминесцентным методом определены основные параметры ловушек в нанокерамике на основе YAG:Nd. Предложена модель, описывающая взаимодействие ловушек носителей заряда с излучательными уровнями РЗИ.

Благодарности

Выражаю глубочайшую благодарность и признательность моему научному руководителю и наставнику д.ф.-м. н. М.В. Заморянской за оригинальные идеи и нескончаемую поддержку, а также за её терпение на протяжении всех долгих лет моего пути к диссертации.

Я очень благодарна дружному коллективу лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе за исследовательский энтузиазм и плодотворное обсуждение механизмов наблюдаемых физических явлений. Особенно благодарна к. ф.-м.н. Е.В. Дементьевой за вычитку и критику черновых вариантов диссертации, за ценные советы и замечания.

Выражаю признательность Prof. W. Strek, PhD Dariusz Hreniak и PhD Robert Tomala из Института низких температур и структурных исследований (Вроцлав, Польша) за предоставленную возможность сотрудничества и исследования синтезированных ими образцов нанокерамики, и оказание поддержки во время работы. Также благодарна к. ф.-м. н. Ю.Л. Копылову за синтез микрокерамики YAG:Nd.

Благодарю коллег, помогавших мне с экспериментальными исследованиями – к.ф.м.н. А.А. Кудрявцева из демонстрационной лаборатории «TESCAN» (Санкт-Петербург), П.А. Дементьева из ФТИ. им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург), М.А. Яговкину из ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург), к.х.н. В.В. Уточникову из МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва), и А.А. Борматова из ФТИ. им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург) за помощь в решении дифференциальных уравнений трехуровневой модели КЛ.

И спасибо моему супругу, С.С. Орехову, за поддержку и веру в меня.
Список сокращений

- YAG иттрий-алюминиевый гранат
- РЗИ редкоземельные ионы
- ИК инфракрасный (диапазон)
- УФ ультрафиолетовый (диапазон)
- КЛ катодолюминесценция
- SC монокристалл
- NANO нанокерамика
- MICRO микрокерамика
- ТЛ термолюминесценция
- АД антиузельный дефект
- АЛЭ автолокализованный экситон

Список литературы:

1. Payne S. A., Albrecht G. F. Lasers, Solid-State. – 2003.

2. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. Наука, М. – 1975.

3. Tomala R. et al. Comprehensive study of photoluminescence and cathodoluminescence of YAG: Eu³⁺ nano-and microceramics //Optical Materials. – 2015. – T. 50. – C. 59-64.

4. Kaminskii A. A. et al. High quality $Y_3AI_5O_{12}$ doped transparent ceramics for laser applications, role of sintering additives //Optical Materials. – 2017. – T. 71. – C. 103-108.

5. Pokhrel M. et al. Comparative studies of the spectroscopic properties of Nd ³⁺: YAG nanocrystals, transparent ceramic and single crystal //Optical Materials Express. – 2012. – T. 2. – №. 3. – C. 235-249.

6. Zhou J. et al. Optical properties of Er, Yb co-doped YAG transparent ceramics //Ceramics International. – 2011. – T. 37. – №. 2. – C. 513-519.

7. Vorona I. O. et al. 1532 nm sensitized luminescence and up-conversion in Yb, Er: YAG transparent ceramics //Optical Materials. – 2018. – T. 77. – C. 221-225.

Ikesue A. et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline
 Nd: YAG ceramics for solid-state lasers //Journal of the American Ceramic Society. – 1995. –
 T. 78. – №. 4. – C. 1033-1040.

9. Ikesue A. et al. Progress in ceramic lasers //Annual Review of Materials Research. – 2006. – T. 36. – №. 1. – C. 397-429.

10. Kochawattana S. et al. Sintering and grain growth in SiO₂ doped Nd: YAG //Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – T. 28. – №. 7. – C. 1527-1534.

11. Danevich F. A. et al. YAG: Nd crystals as possible detector to search for double beta and alpha decay of neodymium //arXiv preprint nucl-ex/0410021. – 2004.

 Borghesani A. F. et al. Cathodo-and radioluminescence of Tm³⁺: YAG and Nd³⁺:
 YAG in an extended wavelength range //Journal of Luminescence. – 2017. – T. 190. – C. 29-36.

13. Rothacher T., Lüthy W., Weber H. P. Diode pumping and laser properties of Yb:
Ho: YAG //Optics communications. – 1998. – T. 155. – №. 1-3. – C. 68-72.

14. Samuel P. et al. Efficient energy transfer between Ce^{3+} and Nd^{3+} in cerium codoped Nd: YAG laser quality transparent ceramics //Journal of alloys and compounds. – 2010. – T. 507. – No. 2. – C. 475-478.

15. Kvapil J. et al. Luminescence sensitization in Nd-Cr-Ce doped yttrium aluminates //Czechoslovak Journal of Physics B. – 1987. – T. 37. – №. 11. – C. 1277-1287.

16. Li Z. et al. Mechanism of intrinsic point defects and oxygen diffusion in yttrium aluminum garnet: first-principles investigation //Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – T. 95. – №. 11. – C. 3628-3633.

Huang Z., Zhang L., Pan W. Antisite defect in nonstoichiometric yttrium aluminum garnet: Experimental and first-principles calculation //Journal of the European Ceramic Society.
 2014. – T. 34. – №. 3. – C. 783-790.

18. Врубель И. И., Полозков Р. Г., Шелых И. А. Квантово-механическое моделирование пространственной и зонной структуры сцинтилляционного кристалла Y₃Al₅O₁₂ //Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2016. – Т. 16. – №. 3. – С. 409-415.

19. Dorenbos P. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated RE₃ (Al_{1- x}Ga_x) $_5O_{12}$ (RE= Gd, Y, Lu) garnet compounds //Journal of Luminescence. – 2013. – T. 134. – C. 310-318.

20. Fasoli M. et al. Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth Lu₃Al₅O₁₂ garnet scintillators using Ga³⁺ doping //Physical Review B. – 2011. – T. 84. – №. 8. – C. 081102.

Muñoz-García A. B., Seijo L. Structural, electronic, and spectroscopic effects of Ga codoping on Ce-doped yttrium aluminum garnet: first-principles study //Physical Review B.
 2010. – T. 82. – №. 18. – C. 184118.

22. Егоров А. С., Савикин А. П. ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛАЗЕРЫ С ДИОДНОЙ НАКАЧКОЙ НА КЕРАМИКЕ, ДОПИРОВАННОЙ ИОНАМИ Nd³⁺ и Yb³⁺ Электронное методическое пособие //Нижний Новгород. – 2011. – Т. 44.

23. Hurle D. T. J. The evolution and modelling of the Czochralski growth technique //Journal of Crystal Growth. – 1987. – T. 85. – №. 1-2. – C. 1-8.

24. Зверев Г. М. и др. Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом. – Радио и связь, 1985.

25. Petrosyan A. G. Crystal growth of laser oxides in the vertical Bridgman configuration //Journal of crystal growth. – 1994. – T. 139. – №. 3-4. – C. 372-392.

26. Багдасаров Х. С. и др. Фотоиндуцированные эффекты и реальная структура кристаллов иттрий-алюминиевого граната //Кристаллография. – 1991. – Т. 36. – №. 3. – С. 715-728.

27. Багдасаров Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. – 2004.

28. Class W. Growth of yttrium aluminate and yttrium aluminum garnet by a hollow cathode floating-zone method //Journal of Crystal Growth. – 1968. – T. 3. – C. 241-245.

29. Sugimoto A., Nobe Y., Yamagishi K. Crystal growth and optical characterization of Cr, Ca: Y₃Al₅O₁₂ //Journal of Crystal Growth. – 1994. – T. 140. – №. 3-4. – C. 349-354.

30. Fisk Z., Remeika J. P. Growth of single crystals from molten metal fluxes //Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1989. – T. 12. – C. 53-70.

31. Pritula I., Sangwal K. Fundamentals of crystal growth from solutions //Handbook of crystal growth. – Elsevier, 2015. – C. 1185-1227.

32. Wei G. C. Transparent ceramics for lighting //Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – T. 29. – №. 2. – C. 237-244.

33. Mah T. Polycrystalline YAG; structural or functional? //Journal of Ceramic Processing & Research. – 2004. – T. 5. – №. 4. – C. 369-379.

34. Ikesue A., Aung Y. L. Ceramic laser materials //Nature photonics. – 2008. – T. 2.
 – №. 12. – C. 721-727.

35. Lu J. et al. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3AI_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials //Journal of alloys and compounds. – 2002. – T. 341. – Nº. 1-2. – C. 220-225.

36. Гаранин С. Г. и др. Лазерная керамика. 1. Методы получения //Оптический журнал. – 2010. – Т. 77. – №. 9. – С. 52-68.

37. Бажукова И. Н. и др. Люминесцентные наноматериалы, допированные редкоземельными ионами, и перспективы их биомедицинского применения (обзор) //Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – №. 12. – С. 1938-1957.

Chen X., Liu Y., Tu D. Optical Spectroscopy of Lanthanide-Doped Nanoparticles
 //Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. – C.
 75-123.

39. You W. et al. Lanthanide-doped disordered crystals: Site symmetry and optical properties //Journal of Luminescence. – 2018. – T. 201. – C. 255-264.

40. Feofilov S. P. Spectroscopy of dielectric nanocrystals doped by rare-earth and transition-metal ions //Physics of the Solid State. – 2002. – T. 44. – №. 8. – C. 1407-1414.

41. Dhoble S. J. et al. (ed.). Spectroscopy of lanthanide doped oxide materials. – Woodhead Publishing, 2019.

42. Bünzli J. C. G. Lanthanide photonics: shaping the nanoworld //Trends in Chemistry. – 2019. – T. 1. – №. 8. – C. 751-762.

43. Liang L., Liu X. // Nature Photonics. – 2018. T. 12. – №. 3. – C. 751.

44. Van Hest J. J. H. A. et al. The role of a phonon bottleneck in relaxation processes for Ln-doped NaYF₄ nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – T. 122. – №. 7. – C. 3985-3993.

45. Pereira A. et al. Influence of nonradiative Auger process in the lanthanide complexes lifetime near interfaces in organic light-emitting diode structures //Journal of Applied Physics. – 2019. – T. 126. – №. 16. – C. 165501.

46. Meltzer R. S. et al. Effect of the matrix on the radiative lifetimes of rare earth doped nanoparticles embedded in matrices //Journal of Luminescence. – 2001. – T. 94. – C. 217-220.

47. Lu J. et al. Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd: YAG ceramics //Applied Physics B. – 2000. – T. 71. – №. 4. – C. 469-473.

48. Kaminskii A. A. Laser crystals and ceramics: recent advances //Laser & Photonics Reviews. – 2007. – T. 1. – №. 2. – C. 93-177.

49. Zych E., Brecher C., Glodo J. Kinetics of cerium emission in a YAG: Ce single crystal: the role of traps //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – T. 12. – №. 8. – C. 1947.

50. Slack G. A. et al. Optical absorption of Y₃ Al ₅ O ₁₂ from 10-to 55 000-cm⁻¹ wave numbers //Physical review. – 1969. – T. 177. – №. 3. – C. 1308.

51. Tomiki T. et al. Ce^{3+} centres in Y₃Al₅O₁₂ (YAG) single crystals //Journal of the Physical Society of Japan. – 1991. – T. 60. – Nº. 7. – C. 2437-2445.

52. Babin V. et al. Luminescence of undoped LuAG and YAG crystals //physica status solidi (c). – 2005. – T. 2. – №. 1. – C. 97-100.

53. Зоренко Ю. В. и др. Люминесценция и сцинтилляционные свойства монокристаллов и монокристаллических пленок Y₃Al₅O₁₂: Се //Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 8. – С. 1542-1545.

54. Shiran N. et al. Defects related luminescence in yttrium-aluminum garnet crystals //Functional materials. – 2016.

55. Кулагин Н. А., Свиридов Д. Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. – Наука, 1986.

56. Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Г. И. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов. – Химия. Ленингр. отд-ние, 1973.

57. Ching W. Y., Xu Y. N. Nonscalability and nontransferability in the electronic properties of the Y-AI-O system //Physical Review B. – 1999. – T. 59. – №. 20. – C. 12815.

58. Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. Релаксационные электронные возбуждения в АІ_2 О_3, Y_3 AI_5 О_12 и YAIO_3 //Физика твердого тела. – 1985. – Т. 27. – №. 10. – С. 3030-3037.

59. Ильмас Э.Р., Кузнецов А.И. УФ- люминесценция неактивированного ИАГ //Физика твёрдого тела, 1972. - Т.14. - №5. - С.1464-1468.

60. Zorenko Y. et al. Exciton and antisite defect-related luminescence in Lu₃Al₅O₁₂ and Y₃Al₅O₁₂ garnets //physica status solidi (b). – 2007. – T. 244. – №. 6. – C. 2180-2189.

61. Zorenko Y. et al. Single-crystalline films of Ce-doped YAG and LuAG phosphors:
advantages over bulk crystals analogues //Journal of luminescence. – 2005. – T. 114. – №. 2.
– C. 85-94.

62. Zorenko Y. V. et al. Antisite defects in luminescence of crystallophosphors with the garnet structure; Antiuzelnye defekty v lyhminestsentsii kristallofosforov so strukturoj granata //Optika i Spektroskopiya. – 1996. – T. 80.

63. Zorenko Y., Zych E., Voloshinovskii A. Intrinsic and Ce3+-related luminescence of YAG and YAG: Ce single crystals, single crystalline films and nanopowders //Optical materials. – 2009. – T. 31. – №. 12. – C. 1845-1848.

64. Zych E., Brecher C., Lingertat H. Host-associated luminescence from YAG optical ceramics under gamma and optical excitation //Journal of luminescence. – 1998. – T. 78. – №.
2. – C. 121-134.

65. Zych E., Brecher C. Temperature dependence of host-associated luminescence from YAG transparent ceramic material //Journal of luminescence. – 2000. – T. 90. – №. 3-4. – C. 89-99.

66. Nikl M. et al. The antisite LuAl defect-related trap in Lu₃Al₅O₁₂: Ce single crystal //physica status solidi (b). – 2005. – T. 242. – №. 14. – C. R119-R121.

67. Ashurov M. K. et al. Spectroscopic study of stoichiometry deviation in crystals with garnet structure //physica status solidi (a). $-1977. - T. 42. - N^{o}. 1. - C. 101-110.$

68. Nikl M. et al. Scintillator materials—achievements, opportunities, and puzzles //IEEE transactions on nuclear science. – 2008. – T. 55. – №. 3. – C. 1035-1041.

69. Li Z. et al. Mechanism of intrinsic point defects and oxygen diffusion in yttrium aluminum garnet: first-principles investigation //Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – T. 95. – №. 11. – C. 3628-3633.

70. Segall M. D. et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code //Journal of physics: condensed matter. – 2002. – T. 14. – №. 11. – C. 2717.

71. Liu B. et al. Formation energies of antisite defects in Y₃ Al₅ O₁₂: A first-principles study //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 94. – №. 12. – C. 121910.

72. Кулагин Н. А., Дойчилович Я. Структурные и радиационные центры окраски и диэлектрические свойства примесных кристаллов алюмоиттриевого граната //Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – №. 2. – С. 234-241.

73. Pujats A., Springis M. The F-type centres in YAG crystals //Radiation effects and defects in solids. – 2001. – T. 155. – №. 1-4. – C. 65-69.

74. Bunch J. M. Mollwo-Ivey relation between peak color-center absorption energy and average oxygen ion spacing in several oxides of group-II and-III metals //Physical Review B. – 1977. – T. 16. – №. 2. – C. 724.

75. Chakrabarti K. Photobleaching and photoluminescence in neutron-irradiated YAG //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1988. – T. 49. – №. 9. – C. 1009-1011.

76. Springis M., Pujats A., Valbis J. Polarization of luminescence of colour centres in YAG crystals //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1991. – T. 3. – №. 28. – C. 5457.

77. Mori K. Transient colour centres caused by UV light irradiation in yttrium aluminium garnet crystals //physica status solidi (a). – 1977. – T. 42. – №. 1. – C. 375-384.

78. Shiran N. et al. Defects related luminescence in yttrium-aluminum garnet crystals //Functional materials. – 2016.

79. Пустоваров В. А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие. – 2017.

80. Koshimizu M. et al. Similarity of trap state and thermoluminescence processes of $Y_3AI_5O_{12}$ (YAG): Ce for X-ray and UV irradiation //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. – T. 435. – C. 285-289.

81. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. – Рипол Классик, 2013.

82. Аминов Л. К. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. – Наука, 1986. – С. 197-224.

83. Hirai T., Hirano T., Komasawa I. Preparation of Gd_2O_3 : Eu^{3+} and Gd_2O_2S : Eu^{3+} phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system //Journal of colloid and interface science. – 2002. – T. 253. – Nº. 1. – C. 62-69.

84. Racah G. Theory of complex spectra. IV //Physical Review. – 1949. – T. 76. – №.
9. – C. 1352.

85. Dieke G. H., Crosswhite H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths //Applied optics. – 1963. – T. 2. – №. 7. – C. 675-686.

86. V. Kazakov, V. Kazakov, O. Meshkov, A. Yatsenko and others, Information system "Electronic Structure of Atoms", Novosibirsk State University. http://grotrian.nsu.ru/en. Accessed [November 14, 2016].

87. Dorenbos P. Electronic structure engineering of lanthanide activated materials //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – T. 22. – №. 42. – C. 22344-22349.

88. Ning L. et al. Luminescence and excitation spectra of YAG: Nd³⁺ excited by synchrotron radiation //Journal of luminescence. – 2007. – T. 127. – №. 2. – C. 397-403.

89. Mareš J. A., Kubelka J., Kvapil J. About the luminescence properties of YAG: Nd, Ce and YAG: Nd single crystals and their relation to laser properties //Czechoslovak Journal of Physics B. – 1986. – T. 36. – №. 9. – C. 1079-1089.

90. Weber H. P. et al. Nd-ultraphosphate laser //Applied Physics Letters. – 1973. – T. 22. – №. 10. – C. 534-536.

91. Gensic J. E., Marcos H. M., Van Uitert L. G. Laser oscillations in Nd-doped
Yttrium aluminium, Yttrium gallium and Gadolinium garnet //Appl Physics Lett. – 1964. – T. 4.
– C. 182.

92. Shoji I. et al. Optical properties and laser characteristics of highly Nd ³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ ceramics //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 77. – №. 7. – C. 939-941.

93. Niklas A., Jelenski W. X-ray luminescence of YAG: Nd³⁺ //Phys. Status Solidi A;(German Democratic Republic). – 1983. – T. 77. – №. 1.

94. Kudarauskas D. et al. Filament-induced luminescence and supercontinuum generation in undoped, Yb-doped, and Nd-doped YAG crystals //Applied Physics Letters. – 2018. – T. 112. – №. 4. – C. 041103.

95. Расулева А. В., Соломонов В. И. Идентификация полос люминесценции иона Nd (3+) в алюминатах иттрия Y (3) Al (5) O (12) и YAlO (3) //Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – №. 8. – С. 1432-1434.

96. Rasuleva A. V., Solomonov V. I. Pulsed cathodoluminescence of yttriumaluminum garnet in the visible spectral range //Laser physics. – 2006. – T. 16. – №. 1. – C. 130-133.

97. Boivin L. P. Spectral responsivity of various types of silicon photodiode at oblique incidence: comparison of measured and calculated values //Applied Optics. – 2001. – T. 40. – №. 4. – C. 485-491.

98. UV ENHANCED 100% QE PHOTODIODES [Электронный ресурс]: URL: http://www.osioptoelectronics.com/Libraries/Datasheets/UV-Enhanced-Inversion-Layer-Photodiodes.sflb.ashx (дата обращения 25.05.2019).

99. Potdevin A. et al. Sol–gel based YAG: Tb³⁺ or Eu³⁺ phosphors for application in lighting sources //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – T. 38. – №. 17. – C. 3251.

100. Boukerika A. et al. Preparation and characterization of bright high quality YAG: Eu³⁺ thin films grown by sol–gel dip-coating technique //Thin Solid Films. – 2019. – T. 683. – C. 74-81.

101. Sharma P. K., Dutta R. K., Pandey A. C. Performance of YAG: Eu^{3+} , YAG: Tb^{3+} and BAM: Eu^{2+} plasma display nanophosphors //Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – T. 14. – No. 3. – C. 1-9.

102. Mączka M. et al. Low-temperature synthesis, phonon and luminescence properties of Eu doped Y3Al5O12 (YAG) nanopowders //Materials Chemistry and Physics. – 2014. – T. 143. – №. 3. – C. 1039-1047.

103. Gusev G. A. et al. Kinetic properties of YAG: Eu^{3+} emission upon electron beam excitation //Journal of Luminescence. – 2020. – T. 222. – C. 117084.

104. Ivanova E. V. et al. Properties of Eu3+-doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 808. – C. 151778.

105. Kravets V. A. et al. Eu³⁺ as a luminescent probe for studying the structure of R₂O₃ materials (R= Y, Eu, and Gd) //Optics and Spectroscopy. – 2018. – T. 125. – №. 2. – C. 188-194.

106. Orekhova K. N. et al. Structural and luminescent properties of Gd oxide doped with Eu^{3+} embedded in mesopores of SiO₂ particles //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – T. 678. – C. 434-438.

107. Orekhova K. N. et al. Memory effect and cathodoluminescent properties of YAG: Nd³⁺ nanoceramics //Optics and Spectroscopy. – 2016. – T. 120. – №. 6. – C. 896-901.

108. Orekhova K. N. et al. Cathodoluminescence of YAG: Nd optical nanoceramics in the visible and UV ranges //Optical Materials. – 2017. – T. 74. – C. 170-175.

109. Dementeva E. V. et al. Estimation of point defects content in bulk GaN //Journal of Luminescence. – 2022. – T. 245. – C. 118779.

110. Deb K. K., Buser R. G., Paul J. Decay kinetics of ⁴ F _{3/2} fluorescence of Nd^{+ 3} in YAG at room temperature //Applied Optics. – 1981. – T. 20. – №. 7. – C. 1203-1206.

111. Mareš J. A. et al. Selective one-photon and two stepwise excitations of Nd³⁺ yag and visible fluorescence in yag: Nd //Materials chemistry and physics. – 1989. – T. 21. – №. 3. – C. 237-259.

112. Lupei V. et al. Energy transfer between Nd3+ ions in YAG //Optics communications. – 1986. – T. 60. – №. 1-2. – C. 59-63.

113. Lupei V. et al. Effects of nearest-neighbor pairs on the energy transfer in Nd: YAG //Applied physics letters. – 1991. – T. 59. – №. 8. – C. 905-907.

114. Lupei V. et al. High-resolution optical spectroscopy of YAG: Nd: A test for structural and distribution models //Physical Review B. – 1995. – T. 51. – №. 1. – C. 8.

115. Lupei V., Lupei A., Ikesue A. Single crystal and transparent ceramic Nd-doped oxide laser materials: a comparative spectroscopic investigation //Journal of alloys and compounds. – 2004. – T. 380. – №. 1-2. – C. 61-70.

116. Solomonov V. I., Spirina A. V., Makarova A. S. Rise and Decay of Pulsed Cathodoluminescence in Nd: YAG Single Crystals and Ceramics //Optics and Spectroscopy. – 2021. – T. 129. – №. 9. – C. 1018-1022.

Pokhrel M. et al. Comparative studies of the spectroscopic properties of Nd ³⁺:
 YAG nanocrystals, transparent ceramic and single crystal //Optical Materials Express. – 2012.
 T. 2. – №. 3. – C. 235-249.

118. Buryi M. et al. Specific absorption in Y 3 Al 5 O 12: Eu ceramics and the role of stable Eu ²⁺ in energy transfer processes //Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – T. 8. – N $_{\circ}$. 26. – C. 8823-8839.

119. Wu X. X., Cheng M. Research of the thermal shift parameters for the spectral line ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ in Eu³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ crystal //Optik. – 2019. – T. 183. – C. 111-113.

120. Skaudžius R. et al. Europium–enabled luminescent single crystal and bulk YAG and YGG for optical imaging //Optical Materials. – 2016. – T. 60. – C. 467-473.

121. Nikl M. Energy transfer phenomena in the luminescence of wide band-gap scintillators //physica status solidi (a). – 2005. – T. 202. – №. 2. – C. 201-206.

122. Varney C. R. et al. Energy levels of exciton traps in yttrium aluminum garnet single crystals //Journal of Applied Physics. – 2012. – T. 111. – №. 6. – C. 063505.

123. Kurrey M. S. et al. Thermoluminescence investigations of sol–gel derived and γirradiated rare earth (Eu and Nd) doped YAG nanophosphors //Journal of Luminescence. – 2015. – T. 164. – C. 94-98. 124. Ishchenko A. V. et al. Thermoexoelectronic and thermoluminescent properties of transparent YAG: Nd and YAG: Yb nanoceramics //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2014. – T. 78. – №. 9. – C. 921-924.

125. Reda S. M., Varney C. R., Selim F. A. Radio-luminescence and absence of trapping defects in Nd-doped YAG single crystals //Results in Physics. – 2012. – T. 2. – C. 123-126.

126. Rodnyi P. A., Dorenbos P., Van Eijk C. W. E. Energy loss in inorganic scintillators //physica status solidi (b). – 1995. – T. 187. – №. 1. – C. 15-29.

127. Bocharov S. N. et al. Study of radioluminescence and cathodoluminescence of artificial diamond single crystals as prospective durable core material for nuclear electric batteries //Diamond and Related Materials. – 2021. – T. 120. – C. 108658.

128. M. C. Г.. Заморянская B.. Конников Заморянский A. Η. Высокочувствительная система для катодолюминесцентных исследований К электронно-зондовому микроанализатору КАМЕБАКС //Приборы И техника эксперимента. - 2004. - №. 4. - С. 62-69.

129. Garlick G. F. J. Cathodoluminescence //Proceedings of the IRE. – 1955. – T. 43. – №. 12. – C. 1907-1911.

130. Rodnyi P. A. Physical processes in inorganic scintillators. – CRC press, 1997. –
T. 14.

131. Harrower G. A. Energy spectra of secondary electrons from Mo and W for low primary energies //Physical Review. – 1956. – T. 104. – №. 1. – C. 52.

132. HM L., Shimizu R., Goto K. On the energy distribution of secondary electrons emitted from metals //Journal of Surface Analysis. – 2008. – T. 15. – №. 2. – C. 186-194.

133. Drouin D. et al. CASINO V2. 42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users //Scanning: The Journal of Scanning Microscopies. – 2007. – T. 29. – №. 3. – C. 92-101.

134. Love G. et al. Sources of contamination in electron optical equipment //Scanning.
- 1981. - T. 4. - №. 1. - C. 32-39.

135. Орехова К. Н. и др. Исследование контаминационной пленки, формирующейся под действием электронного пучка //Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – №. 9. – С. 1412-1419.

136. Ларионов Ю. В., Митюхляев В. Б., Филиппов М. Н. ВЛИЯНИЕ
ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОБРАЗЦОВ В РЭМ НА ИЗМЕРЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ
//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №.
9. – С. 53-64.

137. Williams D. B., Carter C. B. The transmission electron microscope //Transmission electron microscopy. – Springer, Boston, MA, 1996. – C. 3-17.

138. Müller K. H. Speed-controlled electron-microrecorder. Part 1 //Optik. – 1971. – T.
33. – C. 296-311.

139. Ivanova E. V. et al. Study of charge carrier traps in bulk crystal gallium oxide β-Ga_2O_3 //Fizika Tverdogo Tela. – 2021. – T. 63. – №. 4. – C. 421-426.

140. Дементьев П. А., Иванова Е. В., Заморянская М. В. Ловушки в нанокомпозитном слое кремний-диоксид кремния и их влияние на люминесцентные свойства //Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – №. 8. – С. 1448-1454.

141. Zamoryanskaya M. V., Pis'mennyi V. A. Cathodoluminescence characterization of defects in yttrium aluminum garnet doped with Nd //Inorganic materials. – 2000. – T. 36. – №. 6. – C. 620-624.

142. Petrosyan A. G. et al. Bridgman growth and site occupation in LuAG: Ce scintillator crystals //Journal of Crystal Growth. – 2010. – T. 312. – №. 21. – C. 3136-3142.

143. Fedyk R. et al. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics //Optical Materials. – 2007. – T. 29. – №. 10. – C. 1252-1257.

144. Kaminskii A. A. et al. High quality $Y_3AI_5O_{12}$ doped transparent ceramics for laser applications, role of sintering additives //Optical Materials. – 2017. – T. 71. – C. 103-108.

145. Kaminskii A. A. et al. High quality $Y_3AI_5O_{12}$ doped transparent ceramics for laser applications, role of sintering additives //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – T. 740. – Nº. 1.

146. Багдасаров Х. С. и др. Фотоиндуцированные эффекты и реальная структура кристаллов иттрий-алюминиевого граната //Кристаллография. – 1991. – Т. 36. – №. 3. – С. 715-728.

147. Balzar D. et al. Analyzing microstructure by Rietveld refinement //Rigaku J. – 2005. – T. 22. – №. 22. – C. 16-25.

148. Lisitsyn V. M. et al. Luminescence of YAG: Ce Phosphors Excited by UV Laser Radiation //Russian Physics Journal. – 2020. – T. 63. – №. 6. – C. 1003-1009.

149. Tripathi S. et al. A review reports on rare earth activated $AZrO_3$ (A= Ba, Ca, Sr) phosphors for display and sensing applications //Optik. – 2018. – T. 157. – C. 365-381.

150. Gektin A., Korzhik M. Inorganic scintillators for detector systems. – Berlin, Germany: Springer, 2017.

151. Trofimov A. N., Zamoryanskaya M. V. Characterization of radiative centers in wide-band-gap materials by local cathodoluminescence by the example of europium-doped YAG //Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2009. – T. 3. – №. 1. – C. 15-20.

152. Upasani M. Synthesis of $Y_3AI_5O_{12}$: Eu and $Y_3AI_5O_{12}$: Eu, Si phosphors by combustion method: Comparative investigations on the structural and spectral properties //Journal of Advanced Ceramics. – 2016. – T. 5. – No. 4. – C. 344-355.

153. Mączka M. et al. Low-temperature synthesis, phonon and luminescence properties of Eu doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nanopowders //Materials Chemistry and Physics. – 2014. – T. 143. – № 3. - C. 1039-1047.

154. Kolesnikov I. E. et al. Eu³⁺ concentration effect on luminescence properties of YAG: Eu³⁺ nanoparticles //Optical Materials. – 2014. – T. 37. – C. 306-310.

155. Lunstroot K. et al. Ionic liquid as plasticizer for europium (III)-doped luminescent poly (methyl methacrylate) films //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – T. 12. – №.
8. – C. 1879-1885.

156. Dejneka M. E, Snitzer and RE Riman. Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu3+ in fluoride glasses, //J. Lumin. – 1995. – T. 65. – C. 227.

157. Gulyaeva K. N., Trofimov A. N., Zamoryanskaya M. V. A study of cathodoluminescent characteristics of YAG: Nd3+ //Optics and Spectroscopy. – 2013. – T. 114. – №. 5. - C. 709-712.

158. Zhou Y. H. et al. Preparation of Y₃Al₅O₁₂: Eu phosphors by citric–gel method and their luminescent properties //Optical Materials. – 2002. – T. 20. – №. 1. – C. 13-20.

159. Садыкова Э. З. Роль мелких ловушек в термолюминесценции анионодефектного оксида алюминия. – 2007.

160. McKeever S. W. S. Thermoluminescence of solids. – Cambridge University Press, 1988. – T. 3.

Приложение:

$$\frac{dn_2}{dt} + b_2n_2 = a_2$$

$$a_2 = L_1 JM$$

$$b_2 = L_1 J + \tau_2^{-1} + N\tau_3^{-1}$$

$$1) \frac{dn_2}{dt} + b_2n_2 = 0$$

$$n_2 = c(t) \exp(-b_2 t)$$

$$2) \frac{dn_2}{dt} = \frac{dc}{dt} \exp(-b_2 t) - c(t)b_2 \exp(-b_2 t)$$

$$-b_2 t)$$

$$\frac{dc}{dt} \exp(-b_2 t) - c(t) \cdot b_2 \exp(-b_2 t) + c(t)$$

$$\cdot b_2 \exp(-b_2 t) = a_2$$

$$\frac{dc}{dt} = a_2 \exp(b_2 t)$$

$$c = a_2 \int exp(b_2t)dt = \frac{a_2}{b_2} exp(b_2t) + c_0$$

$$n_2 = (c_0 + \frac{a_2}{b_2} exp(b_2t)) exp(-b_2t)$$

$$= c_0 exp(-b_2t) + \frac{a_2}{b_2} exp(b_2t) exp(-b_2t)$$

$$c_0 exp(-b_20) + \frac{a_2}{b_2} = 0$$

$$c_0 = -\frac{a_2}{b_2}$$

$$n_2 = (-\frac{a_2}{b_2} + \frac{a_2}{b_2} exp(b_2t)) exp(-b_2t)$$

$$n_2 = -\frac{a_2}{b_2} exp(-b_2t) + \frac{a_2}{b_2} exp(b_2t) exp(-b_2t)$$

$$-b_2t)$$

$$= \frac{a_2}{b_2} (1 - exp(-b_2t))$$

$$\frac{dn_1}{dt} = a_1 + b_1n_2 - c_1n_1$$

$$= a_1 - c_1n_1 + b_1(\frac{a_2}{b_2}(1 - exp(-b_2t)))$$

$$= a_1 - c_1n_1 + \frac{a_2b_1}{b_2} - \frac{a_2b_1}{b_2} exp(-b_2t)$$

$$\frac{dn_1}{dt} + c_1 n_1 = a_1 + \frac{a_2 b_1}{b_2} (1 - exp(-b_2 t))$$
$$\frac{dn_1}{dt} + c_1 n_1 = a_1 + \frac{a_2 b_1}{b_2} (1 - exp(-b_2 t))$$
$$\frac{dn_1}{dt} + c_1 n_1 + \frac{a_2 b_1}{b_2} exp(-b_2 t)$$
$$- \frac{a_1 b_2 + a_2 b_1}{b_2} = 0$$

$$\begin{split} n_{1} &= \frac{\frac{a_{2}b_{1}}{b_{2}}c_{1} \exp(-b_{2}t)}{b_{2}c_{1} - c_{1}^{2}} - \frac{c_{1}\frac{a_{1}b_{2} + a_{2}b_{1}}{b_{2}}}{b_{2}c_{1} - c_{1}^{2}} + \frac{b_{2}\frac{a_{1}b_{2} + a_{2}b_{1}}{b_{2}}}{b_{2}c_{1} - c_{1}^{2}} - \left[\frac{a_{2}b_{1}}{b_{2}(b_{2} - c_{1})} + \frac{a_{1}b_{2} + a_{2}b_{1}}{b_{2}c_{1}}\right] \exp(-c_{1}t) \\ &= \frac{a_{1}b_{2} + a_{2}b_{1}}{b_{2}c_{1}} + \frac{a_{2}b_{1}}{b_{2}(b_{2} - c_{1})} \exp(-b_{2}t) - \left[\frac{a_{1}b_{2} + a_{2}b_{1}}{b_{2}c_{1}} + \frac{a_{2}b_{1}}{b_{2}(b_{2} - c_{1})}\right] \exp(-c_{1}t) \\ a_{1} &= NL_{1}J \\ b_{1} &= \frac{M}{N}\tau_{3}^{-1} \\ c_{1} &= L_{1}J + \tau_{1}^{-1} \\ a_{2} &= L_{2}JM \\ b_{2} &= L_{2}J + \tau_{2}^{-1} + \frac{M}{N}\tau_{3}^{-1} \\ unu \\ \left\{\frac{a_{2}b_{1}}{b_{2}(b_{2} - c_{1})}\left(\exp(-b_{2}t) - \exp(-c_{1}t)\right) + \frac{a_{1}b_{2} + a_{2}b_{1}}{b_{2}c_{1}}\left(1 - \exp(-c_{1}t)\right)\right\} \end{split}$$

Проверим модель на корректность, при отсутствии дополнительного канала возбуждения с уровня n_2 , решение должно принимать вид выражения для двухуровневой системы.

$$\begin{split} \tau_{3}^{-1} &= 0, M = 0 \Rightarrow \\ b_{1} &= 0, a_{2} = 0, b_{2} = L_{2}J + \tau_{2}^{-1} \\ n_{1} &= \frac{a_{1}b_{2}}{b_{2}c_{1}} - \left[\frac{a_{1}b_{2}}{b_{2}c_{1}}\right] exp(-c_{1}t) = \frac{a_{1}b_{2}}{b_{2}c_{1}}(1 - exp(-c_{1}t)) \\ a_{1} &= NL_{1}J \\ b_{1} &= 0 \\ c_{1} &= L_{1}J + \tau_{1}^{-1} \\ a_{2} &= 0 \\ b_{2} &= L_{2}J + \tau_{2}^{-1} \\ &= \frac{NL_{1}J(L_{2}J + \tau_{2}^{-1})}{(L_{2}J + \tau_{2}^{-1})(L_{1}J + \tau_{1}^{-1})}\{1 - exp(-(L_{1}J + \tau_{1}^{-1})t)\} = \frac{NL_{1}J}{L_{1}J + \tau_{1}^{-1}}\{1 - exp(-(L_{1}J + \tau_{1}^{-1})t)\} \end{split}$$

Модель корректна, выражение совпало с решением двухуровневой модели КЛ. Рассмотрим условия для стационарного режима.

$$\frac{dn_1}{dt} = L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1} - n_1 (L_1 J + \tau_1^{-1}) = 0$$
$$n_1 = \frac{L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}}$$

$$L_1 JN >> \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}$$
$$L_1 J >> \tau_1^{-1} \Rightarrow$$
$$n_1 = N$$

Рассмотрим процесс затухания при выключении электронного пучка (член $L_1 J n_{01}$ уходит из уравнения).

При $\tau_3^{-1} << \tau_1^{-1}$, пренебрегаем также последним членом уравнения и получаем аналогичное двухуровневой системе выражение, его решением является $n_1 = n_{sat} \exp(-\tau_1^{-1}t)$.

$$t = t$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 \tau_1^{-1}$$

$$n_1 = n_{sat} \exp(-\tau_1^{-1}t)$$

$$n_{sat} = \frac{L_1 JN + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}}$$

$$n_1 = \frac{L_1 JN + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} \exp(-\tau_1^{-1}t)$$

Рассмотрим ситуацию, когда $au_3^{-1} >> au_1^{-1}$:

Решаем второе уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} + n_2\tau_2^{-1} + \frac{M}{N}n_2\tau_3^{-1} &= 0\\ \frac{dn_2}{dt} + (\tau_2^{-1} + \frac{M}{N}\tau_3^{-1})n_2 &= 0\\ n_2 &= C \exp(-(\tau_2^{-1} + \frac{M}{N}\tau_3^{-1}))t\\ C &= n_{2_sat} = \frac{L_2 J M}{L_2 J + \tau_2^{-1} + \frac{M}{N}\tau_3^{-1}}\\ n_2 &= n_{2_sat} \exp(-(\tau_2^{-1} + \frac{M}{N}\tau_3^{-1}))t\\ &= \frac{L_2 J M}{L_2 J + \tau_2^{-1} + \frac{M}{N}\tau_3^{-1}} \exp(-(\tau_2^{-1} + \frac{M}{N}\tau_3^{-1}))t \end{aligned}$$

и подставляем это выражение в первое уравнение:

$$\frac{dn_1}{dt} + n_1\tau_1^{-1} = \frac{M}{N}n_{2_sat}\tau_3^{-1}\exp(-\left\{\tau_2^{-1} + \frac{M}{N}\tau_3^{-1}\right\})t$$

$$n_{1_sat} = \frac{L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}}$$

$$\alpha = \frac{M}{N} n_{2_sat} \tau_3^{-1}$$

$$\beta = \tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}$$

$$\frac{dn_1}{dt} + n_1 \tau_1^{-1} = \alpha \exp(-\beta t)$$

Общее решение однородного уравнения $n_1 = C \exp(-\tau^{-1}t)$. Находим общее решение неоднородного уравнения вариацией постоянной:

$$\begin{split} & \mathcal{C} = c(t) \\ & \frac{dn_1}{dt} = \frac{dc}{dt} \exp(-\tau^{-1}t) - c\tau^{-1} \exp(-\tau^{-1}t) \\ & \frac{dc}{dt} = \alpha \exp(-\beta t) \Rightarrow c(t) = C_0 - \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\beta t) \\ & n_1(t) = C_0 \exp(-\tau^{-1}t) - \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\{\beta + \tau^{-1}\}t) \\ & n_1(0) = n_{1,sat} = \frac{L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} \\ & C_0 - \frac{\alpha}{\beta} = n_{1,sat} \rightarrow C_0 = n_{1,sat} + \frac{\alpha}{\beta} \\ & C_0 \exp(-\tau^{-1}t) = n_{1,sat} \exp(-\tau^{-1}t) + \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\tau^{-1}t) \\ & n_1(t) = n_{1,sat} \exp(-\tau^{-1}t) + \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\tau^{-1}t) - \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\{\beta + \tau^{-1}\}t) \\ & n_1(t) = (n_{1,sat} + \frac{\alpha}{\beta}) \exp(-\tau^{-1}t) - \frac{\alpha}{\beta} \exp(-\{\beta + \tau^{-1}\}t) \\ & n_1(t) = \exp(-\tau^{-1}t) \left\{ \frac{L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} + \frac{\frac{M}{N} n_{2,sat} \tau_3^{-1}}{\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} \right\} - \frac{\frac{M}{N} n_{2,sat} \tau_3^{-1}}{\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} \exp(-\{\tau^{-1}t) \left\{ \frac{L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} + \frac{\frac{M}{N} n_{2,sat} \tau_3^{-1}}{\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} \right\} - \frac{\frac{M}{N} n_{2,sat} \tau_3^{-1}}{\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} \exp(-\{\tau^{-1}t) \left\{ \frac{L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} + \frac{M}{\tau_2^{-1}} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} \right\} - \frac{\frac{M}{N} n_{2,sat} \tau_3^{-1}}{\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} \exp(-\{\tau^{-1}t) \left\{ \frac{L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} + \frac{M}{\tau_2^{-1}} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} \right\} - \frac{\frac{M}{N} n_{2,sat} \tau_3^{-1}}{\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}}} \exp(-\{\tau^{-1}t) \left\{ \frac{L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} + \frac{M}{\tau_2^{-1}} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} \right\} - \frac{\frac{M}{N} n_{2,sat} \tau_3^{-1}}{\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}}} \exp(-\{\tau^{-1}t) \left\{ \frac{L_1 J N + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} + \frac{M}{\tau_2^{-1}} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} \right\} + \frac{M}{\tau_2^{-1}} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1}} + \frac{M}{\tau_2^{-1}} + \frac{M}{\tau_2^{-$$

$$= exp(-\tau^{-1}t) \left\{ \frac{L_1 JN + \frac{M}{N} n_2 \tau_3^{-1}}{L_1 J + \tau_1^{-1}} + \frac{\frac{M}{N} \tau_3^{-1} L_2 JM}{(\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1})(L_2 J + \tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1})} \right\} - \frac{\frac{M}{N} \tau_3^{-1} L_2 JM}{(\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1})(L_2 J + \tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1})} exp(-\left\{\tau_2^{-1} + \frac{M}{N} \tau_3^{-1} + \tau^{-1}\right\} t)$$

$$exp(-\tau^{-1}t)\left\{\frac{a_{1}+b_{1}n_{2}}{c_{1}}+\frac{a_{2}b_{1}}{(\tau_{2}^{-1}+\frac{M}{N}\tau_{3}^{-1})b_{2}}\right\}-$$
$$-\frac{a_{2}b_{1}}{(\tau_{2}^{-1}+\frac{M}{N}\tau_{3}^{-1})b_{2}}exp(-\left\{\tau_{2}^{-1}+\frac{M}{N}\tau_{3}^{-1}+\tau^{-1}\right\}t)$$
$$a_{1}=L_{1}JN, b_{1}=\frac{M}{N}\tau_{3}^{-1}, c_{1}=L_{1}J+\tau_{1}^{-1}$$
$$a_{2}=L_{2}JM, b_{2}=L_{2}J+\tau_{2}^{-1}+\frac{M}{N}\tau_{3}^{-1}$$