

**КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА YAG КЕРАМИКИ АКТИВИРОВАННОЙ  
ИОНАМИ ТЬ, СЕ**

В.А. Ваганов, В.Д. Пайгин, Р.Г. Калинин

Научный руководитель: профессор, к.ф-м.н. Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [yav13@tpu.ru](mailto:yav13@tpu.ru)

**CATHODOLUMINESCENT PROPERTIES OF YAG CERAMICS DOPED WITH Tb, Ce**

V.A. Vaganov, V.D Paygin, R.G. Kalinin

Scientific Supervisor: Ph.D. D.T. Valiev

Tomsk Polytechnic University, Lenin avenue 30, 634050, Tomsk, Russia

E-mail: [yav13@tpu.ru](mailto:yav13@tpu.ru)

***Abstract.** The  $Y_3Al_5O_{12}$ : Tb/Ce luminescence ceramics were prepared by high-temperature solid-state reaction method under reducing atmosphere with addition different of  $BaF_2$  flux concentration. The luminescence was excited by the pulsed electron accelerator with an average energy 250 keV. The results showed the influence of Tb, Ce, and  $BaF_2$  concentration to cathodoluminescent properties of YAG ceramics.*

**Введение.** Кристаллы YAG:Ce, благодаря механической и радиационной стабильности, быстрой реакции, высокой удельной светоотдаче используются в системах твердотельных люминесцентных дозиметров и детекторов с высоким разрешением [1].

Альтернативой применения кристаллам в качестве сцинтилляционного материала может стать YAG керамика, легированная редкоземельными ионами. В настоящее время, изготовление керамики - достаточно оптимизированный процесс, позволяющий получать люминесцентную керамику практически любой формы и размеров, с меньшими затратами, чем при выращивании кристаллов YAG:Ce [2].

Ионы трехвалентного тербия в составе кристаллической матрице, за счет своих уникальных оптических свойств, находят применение в оптическом приборостроении. Такие системы широко используется: в рентгенографии, в качестве детекторов тепловых нейтронов [3].

В данной работе представлены результаты измерений спектрально-кинетических свойств катодолюминесценции керамик YAG:Tb/Ce при различной концентрации Tb, Ce,  $BaF_2$ . При возбуждении ускоренными электронами энергия передается YAG матрице и создает электронное возбуждение, которое может захватываться ловушками и центрами свечения. Процессы переноса энергии возбуждения, излучательной и безызлучательной рекомбинации определяют кинетику затухания люминесценции, исследование кинетических характеристик катодолюминесценции может быть полезным для понимания процессов переноса энергии, структур центров люминесценции и ловушек.

**Экспериментальная часть.** Люминесцентная керамика YAG:Tb/Ce была синтезирована в два этапа методом высокотемпературной твердофазной реакции. Первый этап - получение люминофора. Все реагенты  $Al_2O_3$  (99,99%),  $Y_2O_3$  (99,99%),  $CeO_2$  (99,99%),  $Tb_4O_7$  (99,99%) были смешаны в желаемом соотношении  $Y_3-x:Al_5: xTb$  и  $Y_3-x:Al_5: xCe$ , ( $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,08$  и  $0,1$ ) с добавлением 10%  $BaF_2$  к общей массе. Для анализа влияния  $BaF_2$  была синтезирована серия  $Y_3:Al_5:O_{12}:0,06Ce + x BaF_2$  ( $x =$

0; 2,5;5; 7,5; 10; 12,5% к общей массе). Далее полученная смесь подвергалась высокотемпературной обработке в печи при температуре 1600° С в течении 10 часов. Второй этап – синтез керамики из полученного люминофора. Компактирование порошка люминофора осуществлялось методом холодного статического одноосного прессования в стальных пресс-формах на автоматическом прессе ИП-500 АВТО (ЗИПО, Россия), под давлением 400 МПа. Дальнейшее спекание проводилось в высокотемпературной печи в воздушной атмосфере при температуре 1650 °С в течение 8 часов. В результате были получены люминесцентные керамические образцы цилиндрической формы, высотой около 1 мм, диаметром около 5 мм.

Для возбуждения катодолуминесценции был применен импульсный электронный ускоритель со средней энергией 250 кэВ и длительностью импульса – 15 нс. Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-84-6 и ФЭУ-97 с использованием монохроматора МДР-3 и цифрового осциллографа TDS5052. Для регистрации интегральных спектров катодолуминесценции использовался спектрометр AvaSpec-2048.

**Результаты.** При возбуждении керамик потоком ускоренных электронов люминесценция Се проявляется в видимом спектральном диапазоне с двумя максимумами на 540 и 570 нм. Появление второго максимума при возбуждении ускоренными электронами является результатом изменения соотношения интенсивностей двух компонент излучения, обусловленных разрешенными переходами в ионе  $Ce^{3+}$ . Как известно, полоса люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в YAG люминофорах обусловлена переходом  $5d (^2D_{3/5})$  на  $4f (^2F_{5/2})$  и переходом с  $5d (^2D_{3/5})$  на  $4f (^2F_{7/2})$  [4].

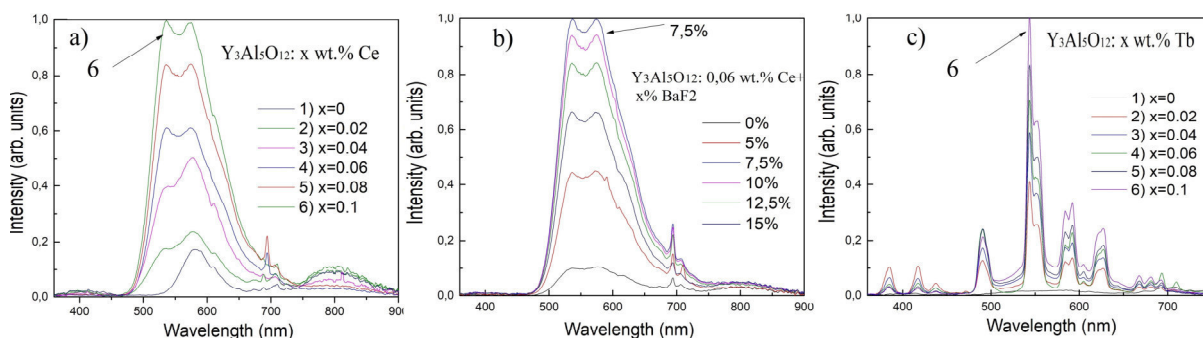


Рис. 1. – Интегральные спектры катодолуминесценции керамик серий:  $Y_3Al_5O_{12}:x$  wt.% Ce (a),  $Y_3Al_5O_{12}:0,06$  wt.% Ce +  $x\%$  BaF<sub>2</sub> (b),  $Y_3Al_5O_{12}:x$  wt.% Tb

Установлено, что интенсивность катодолуминесценции керамик  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  линейно зависит от концентрации Се, рисунок – 1а. Добавление BaF<sub>2</sub>, как модификатора в исходную смесь, при изготовлении керамик, оказывает влияние на формирование YAG:Ce в твердофазной реакции. Авторами [5] показано, что BaF<sub>2</sub> способствует началу твёрдо-жидкого фазового взаимодействия при сравнительно низких температурах, что приводит к получению однофазного кубического кристалла YAG. Однако, необходимо чтобы BaF<sub>2</sub> полностью испарился к завершению синтеза керамики, так как он не является основным центром свечения. Согласно нашим результатам добавка BaF<sub>2</sub> 7,5-10% является оптимальной для данной методики синтеза керамик, рисунок – 1б. Tb в спектрах катодолуминесценции люминесцентных керамиках  $Y_3Al_5O_{12}:Tb$  проявляется при возбуждении электронным пучком в виде ряда полос свечения с  $\lambda_{max}=380, 414, 437, 490, 544, 588, 620$  нм. Авторы [3], показали аналогичное проявление

Tb в спектре катодолюминесценции алюмосиликатных стекол. Данные полосы люминесценции обусловлены переходами в ионе тербия:  $^5D_3-^7F_6$  (380 нм),  $^5D_3-^7F_5$  (414 нм),  $^5D_3-^7F_4$  (437 нм),  $^5D_4-^7F_6$  (490 нм),  $^5D_4-^7F_5$  (544 нм),  $^5D_4-^7F_4$  (588 нм),  $^5D_4-^7F_3$  (620 нм) [5]. Установлено что интенсивность полос катодолюминесценции с  $D_4$  уровня, напрямую зависят от концентрации примеси тербия в керамике, однако полосы свечения обусловленные уровнем  $D_3$  при этом имеют обратную зависимость, рисунок -1с.

Для всех керамик были изучены кинетики затухания люминесценции в максимумах на 540 и 570 нм для  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  и в полосах на 380, 414, 437, 490, 544, 588, 620 нм для  $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ . Было установлено что концентрация Ce не влияет на характеристическое время затухания катодолюминесценции и  $\tau_1=60$  нс в диапазоне от 450 до 750 нм, однако обнаружено что данное время может быть увеличено до  $\tau_1=75$  нс при увеличении  $BaF_2$  до 15%. В полосах люминесценции Tb:  $\lambda_{max}=384, 418, 434$  нм,  $\tau_1=30$  нс, в миллисекундной области обнаружено уменьшение характеристического времени затухания при увеличении концентрации тербия. Данное затухания можно представить, как функцию из суммы двух экспоненциальных  $\tau_2$  и  $\tau_3$  с  $\tau_2 = 0,15$  мс,  $\tau_3 = 0,65$  мс;  $\tau_2 = 0,11$  мс,  $\tau_3 = 0,5$  мс;  $\tau_2 = 0,08$  мс,  $\tau_3=0,36$  мс;  $\tau_2 = 0,065$  мс,  $\tau_3=0,031$  мс;  $\tau_2 =0,062$  мс,  $\tau_3=0,26$  мс для 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 wt%Tb. соответственно.

В полосах люминесценции Tb  $\lambda_{max}=625, 544, 490, 590$  нм, характеристические времена затухания люминесценции миллисекундного компонента описываются экспоненциальным законом, где  $\tau_2 =2,5\pm 0,2$  мс. Изменений длительности свечения люминесценции от концентрации в данных полосах люминесценции Tb не наблюдается.

**Закключение.** В результате синтеза была получена люминесцентная керамика, для которой выявлена оптимальная концентрация  $BaF_2$  как 7,5-10 % к исходной массе реагентов. Установлено, что концентрация добавки  $BaF_2$  приводит к изменению длительности затухания в полосе церия до  $\tau_1=75$  нс, повышение концентрации Tb в полосах  $\lambda_{max}=384, 418, 434$  нм приводит к уменьшению  $\tau_2$  и  $\tau_3$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 18-43-703014

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamada K., Yanagida T., Pejchal J., Nikl M., Endo E., Tsutumi K., Fujimoto Y., A Fukabori & Yoshikawa A. (2011). Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped  $(Y,Gd)_3(Ga,Al)5O_{12}$  multicomponent garnet compounds. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 44, no. 50, pp.1–8.
2. Zorenko Yu., Zych E. & Voloshinovskii A. (2009). Intrinsic and  $Ce^{3+}$ -related luminescence of YAG and YAG:Ce single crystals, single crystalline films and nanopowders. Optical Materials, no. 31, pp. 1845–1848.
3. Caldiñoa U., Speghinib A., Álvarezc E., Berneschid S., Bettinellib M., Brenchie M. & Righin G.C. (2009). Spectroscopic characterization and optical waveguide fabrication in  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and  $Ce^{3+}/Tb^{3+}$  doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses. Optical materials no. 33, pp. 1892–1897.
4. Nathan C. George, Kristin A. Denault, & Ram Seshadri. (2013). Phosphors for Solid-State White Lighting. Annual Review of Materials Research, no. 43, pp. 481–501.
5. Katsutoshi Ohno & Tomohiko Abe. The synthesis and particle-growth mechanism of bright green phosphor: YAG:Tb. The Electrochemical Society, Inc. v.141, no. 665, pp. 1252–1254.