

**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

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

***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 $Y_3-x:Al_5:xB$ 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 катодолюминесценции 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 катодолюминесценции 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].

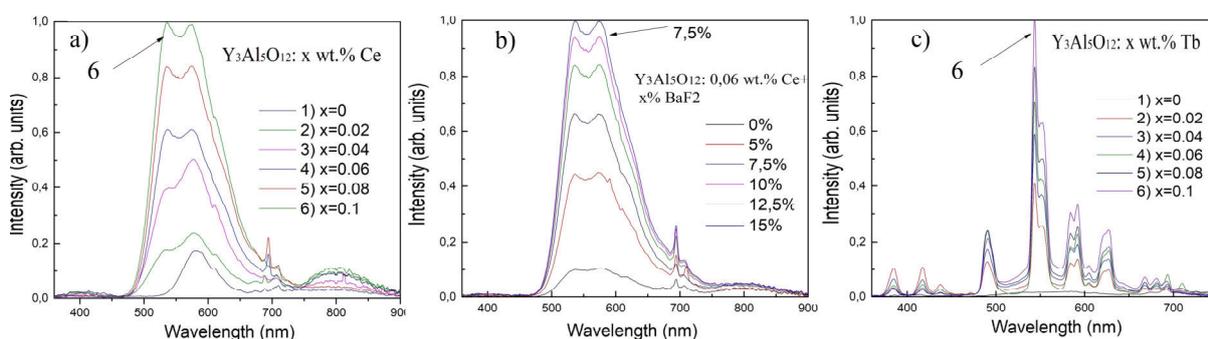


Рис. 1. – Интегральные спектры катодолюминесценции керамик серий: $Y_3Al_5O_{12}:x$ wt.% Ce (a), $Y_3Al_5O_{12}:0,06$ wt.% Ce + $x\%$ BaF₂ (b), $Y_3Al_5O_{12}:x$ wt.% Tb

Установлено, что интенсивность катодолюминесценции керамик $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ линейно зависит от концентрации Се, рисунок – 1а. Добавление BaF₂, как модификатора в исходную смесь, при изготовлении керамик, оказывает влияние на формирование *YAG:Ce* в твердофазной реакции. Авторами [5] показано, что BaF₂ способствует началу твёрдо-жидкого фазового взаимодействия при сравнительно низких температурах, что приводит к получению однофазного кубического кристалла *YAG*. Однако, необходимо чтобы BaF₂ полностью испарился к завершению синтеза керамики, так как он не является основным центром свечения. Согласно нашим результатам добавка BaF₂ 7,5-10% является оптимальной для данной методики синтеза керамик, рисунок – 1б. Tb в спектрах катодолюминесценции 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 τ_2 и τ_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.

Заключение. 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 τ_2 и τ_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.