

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

УДК 621.315.61:535.3

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ЛАНТАН–ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА

© 2012 г. О. А. Бузанов, Н. С. Козлова*, Н. А. Симинел*
ОАО «Фомос–Материалс»,
*ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Лантан–галлиевый танталат (LGT) рассмотрен в качестве потенциального материала для изготовления активных элементов для лазерных сред. Впервые получены люминесцентные свойства кристаллов LGT, выращенных в различной атмосфере. Обнаружено существенное влияние атмосферы выращивания на люминесцентные характеристики данных кристаллов. Люминесцентные свойства исследованы при температуре 95 и 300 К.

Ключевые слова: лангатат, лантан–галлиевый танталат, люминесценция, оптические свойства.

Введение

Первоначально кристаллы лантан–галлиевого танталата $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (лангатат, LGT) были синтезированы как перспективный материал для изготовления активных элементов лазерных сред [1]. Однако условия получения этого материала не позволяли выращивать кристаллы высокого оптического качества, что ограничивало их использование в данной области. Кроме того, до настоящего времени не удавалось получить люминесцентных характеристик монокристаллических образцов LGT, ни под действием термической активации, ни под действием других источников возбуждения.

В настоящее время качество кристаллов LGT значительно улучшилось. Это может обусловить новый виток поиска путей их использования в качестве активной среды для лазеров, и, следовательно, исследования люминесцентных свойств данных кристаллов представляют особый интерес.

Цель работы — изучение люминесценции кристаллов лангатата, оценка влияния атмосферы выращивания на люминесцентные свойства кристаллов, а также анализ влияния параметров возбуждения на

спектры люминесценции. Впервые исследованы спектры люминесценции кристаллов лантан–галлиевого танталата.

Экспериментальная часть

Спектры поглощения и диффузного отражения в области длин волн 250—700 нм измеряли на спектрофотометре Cary 5000 (Varian, Австралия), оснащенном приставкой фотометрического шара, DRA 2500 (Labsphere, США).

Спектры люминесценции при возбуждении третьей гармоникой (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм) лазера YAG : Nd³⁺ изучали с использованием монохроматора МДР23 со встроеным шаговым двигателем, дифракционной решеткой 1200–П мм⁻¹ и приемником сигнала ФЭУ–79. Принципиальная схема установки изображена на рис. 1. Частота и время импульса — 10 Гц и 5 мс соответственно. Измерения выполняли при температуре 95 и 300 К.

Измерения проводили от плоскопараллельной поверхности кристаллов LGT полярного среза $\{10\bar{1}0\}$, выращенных в различных атмосферах. Исследованные кристаллы были получены на фирме ОАО «Фомос–Материалс» методом Чохральского

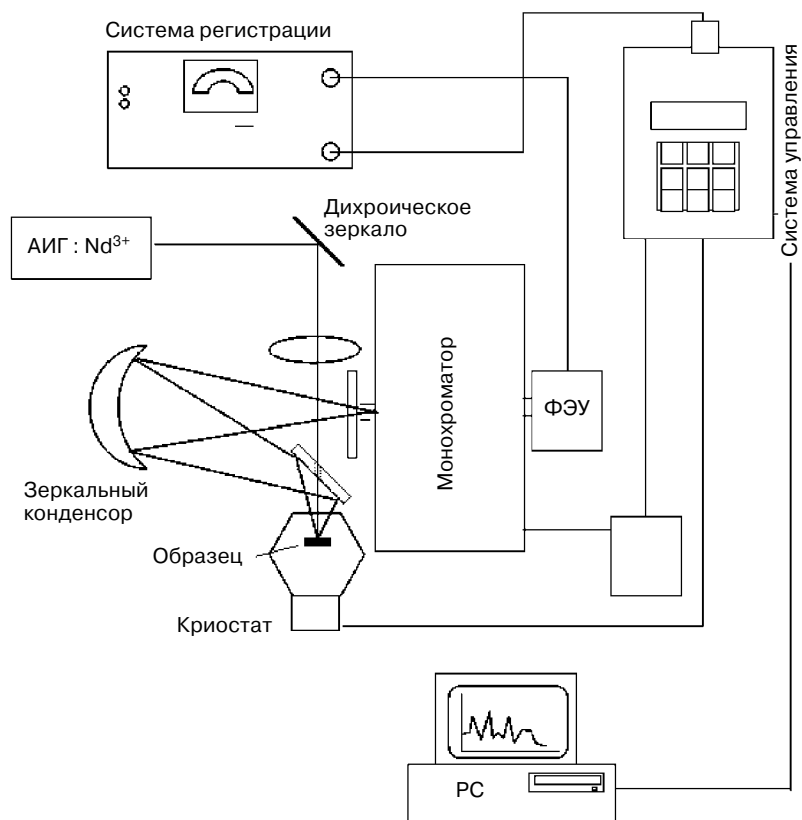


Рис. 1. Схема установки по измерению спектров люминесценции

в иридиевых тиглях в атмосфере Ar, Ar + 0,5 % O₂ и Ar + 2 % O₂.

Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции кристаллов LGT, выращенных в различной атмосфере при температуре $T = 95$ и 300 К представлены на рис. 2.

При комнатной температуре люминесценция наблюдается в широком спектральном диапазоне от 375 до 650 нм (от 3,2 до 2 эВ) с максимумом люминесценции в районе 440 нм (2,8 эВ). Выявлено как ми-

нимум пять люминесцентных пиков на длинах волн 380, 420, 440, 460 и 500 нм, которые слабо проявляются при комнатной температуре, по-видимому, из-за процесса температурного тушения. Эти люминесцентные пики обнаружены на всех изученных кристаллах. Однако с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания пики люминесценции смещаются в длинноволновую область спектра на ~ 6 нм ($\sim 0,04$ эВ).

При температуре жидкого азота люминесценция кристаллов наблюдается в таком же широком спектральном диапазоне (от 375 до 650 нм). Однако максимумы пиков люминесценции проявляются более ярко, при этом они смещены в коротковолновую область спектра на ~ 16 нм ($\sim 0,1$ эВ) относительно обнаруженных при комнатной температуре. Как при 300 К, так и при 95 К интенсивность люминесценции уменьшается с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания. Вероятно, это связано с концентрационным тушением люминесценции по кислороду.

Данное явление схоже с тем, как кристаллы LGT поглощают оптическое излучение [2]. Так, на длинах волн 360, 420 и 480 нм обнаружены полосы поглощения, интенсивность которых растет с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания (рис. 3). Эти полосы связаны с образованием дефектной структуры в кристаллах LGT, а именно: центров окраски.

В силу того, что оптические спектры поглощения $\alpha(\lambda)$ дают интегральную характеристику поглощения и отражения, был проведен расчет спектров поглощения по соотношению Кубелки—Мунка $F(R)$

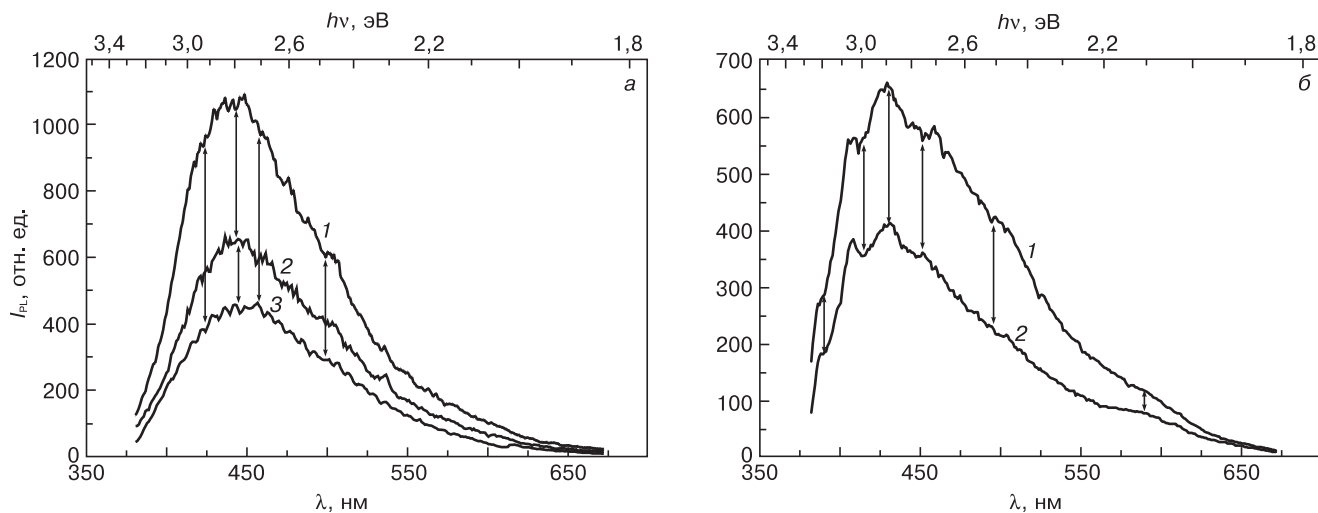


Рис. 2. Спектры люминесценции при $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм и температуре 300 (а) и 95 (б) К кристаллов LGT, выращенных в различной атмосфере:
а: 1 — Ar; 2 — Ar + 0,5 % O₂; 3 — Ar + 2 % O₂; б: 1 — Ar; 2 — Ar + 2 % O₂

из экспериментальных спектров диффузного отражения [3]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s},$$

где R — коэффициент диффузного отражения; α — коэффициент поглощения; s — коэффициент рассеяния света.

Данные спектральные зависимости поглощения обеспечивают лучшее разрешение во всем диапазоне измеренных частот и позволяют получить более точные значения энергий межзонных электронных переходов [4].

На рис. 4 представлены спектры поглощения, люминесценции и диффузного отражения. Наблюдается корреляция между положениями отдельных пиков люминесценции и основных полос поглощения 420 и 480 нм с соответствующим стоксовым сдвигом на ~20 нм (~0,2 эВ) для кристаллов, выращенных в различных атмосферах.

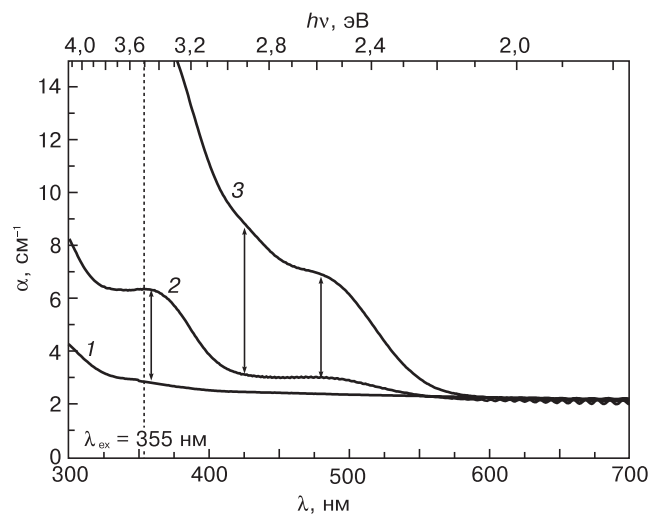


Рис. 3. Спектры поглощения LGT, выращенных в различной атмосфере: 1 — Ar; 2 — Ar + 0,5 % O₂; 3 — Ar + 2 % O₂

Особенностью спектров люминесценции всех рассмотренных выше кристаллов является мелкодисперсная структура, состоящая из небольших дискретных пиков люминесценции, отстоящих друг от друга в среднем на 0,03 эВ. Аналогичная структура спектра наблюдалась и на пересчитанных по формуле Кубелки—Мунка спектрах поглощения. Дискретность этих пиков позволяет предположить, что за них ответственны экситонные пары.

Результаты Гаусс-анализа с вычислением положения максимумов для каждого из спектров люминесценции сведены в табл. 1.

Было установлено, что с ростом концентрации кислорода в атмосфере выращивания, независимо от параметров возбуждения, максимум пика люминесценции смещается в длинноволновую область спектра, что говорит об изменении состояния центров, ответственных за люминесценцию.

Спектры люминесценции, возбужденные при 300 К неэлементарны (см. рис. 2, а) и могут быть разложены на три гауссовы составляющие. Положение их максимумов (С) и значение полуширины (Δ) приведены в табл. 2. Наличие трех гауссиан позволяет сделать предположение о наличии трех различных механизмов, вовлеченных в процесс люминесценции.

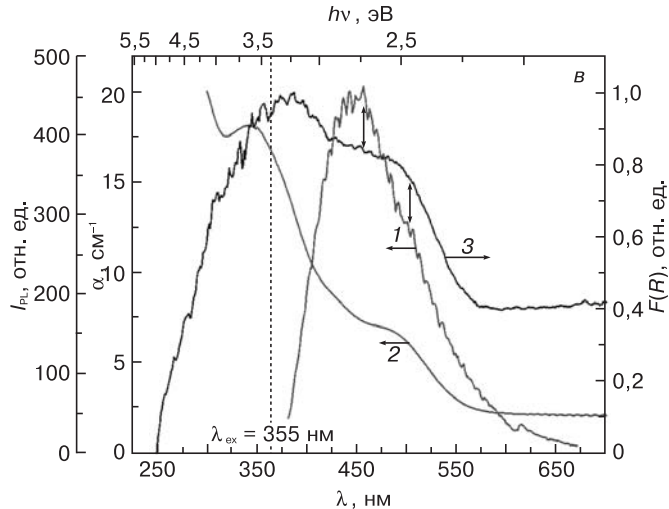
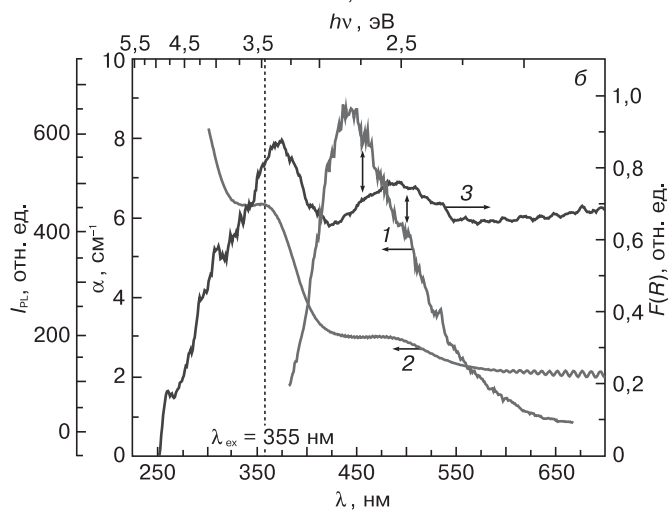
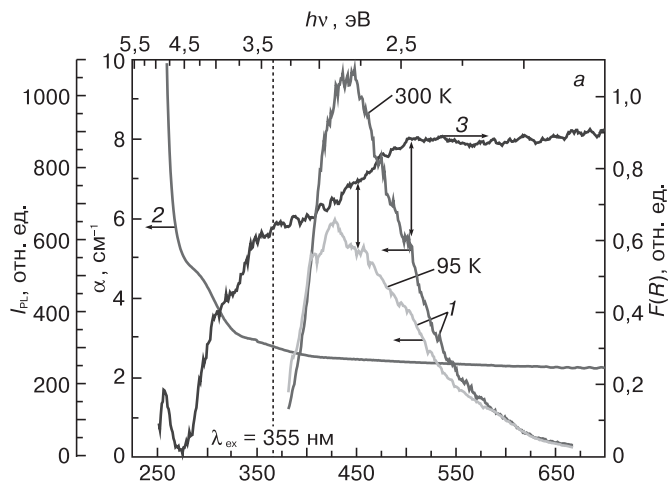


Рис. 4. Спектры люминесценции I_{PL} (1), поглощения α (2) и функции Кубелки—Мунка $F(R)$ (3) для кристаллов LGT, выращенных в различной атмосфере: а — Ar; б — Ar + 0,5 % O₂; в — Ar + 2 % O₂

Таблица 1

Расположение максимумов спектров люминесценции в зависимости от атмосферы выращивания и температуры возбуждения

Атмосфера выращивания	λ , нм	
	300 К	95 К
Ar	439	428
Ar + 0,5 % O ₂	442	429
Ar + 2 % O ₂	445	430

Таблица 2

Положение максимумов и полуширина гауссовых пиков люминесценции в зависимости от атмосферы выращивания при температуре возбуждения 300 К

Номер пика	Ar		Ar + 0,5 % O ₂		Ar + 2 % O ₂	
	C, нм	Δ , нм	C, нм	Δ , нм	C, нм	Δ , нм
1	428	48	433	45	414	32
2	471	71	485	65	444	53
3	534	115	541	97	487	98

Таблица 3

Положение максимумов и полуширина отдельных пиков люминесценции в зависимости от атмосферы выращивания при температуре возбуждения 95 К

Номер пика	Ar		Ar + 2 % O ₂	
	C, нм	Δ , нм	C, нм	Δ , нм
1	386	14	414	8
2	402	14	411	25
3	421	25	431	9
4	449	39	451	31
5	489	55	492	115
6	541	107	589	54

ции. Для кристаллов, выращенных в атмосфере Ar + 0,5 % O₂, гауссовы пики смещены в длинноволновую область спектра по сравнению с кристаллом, выращенным в атмосфере Ar, а полуширина этих пиков уменьшается. При увеличении концентрации кислорода в атмосфере выращивания до 2 % положение максимумов гауссиан смещается в коротковолновую область спектра, а их полуширина значительно уменьшается.

При температуре жидкого азота на спектрах люминесценции разрешаются целых шесть гауссо-

вых пиков. В отличие от измерения при комнатной температуре, при увеличении кислорода в атмосфере выращивания до 2 % положение максимумов гауссиан смещено в длинноволновую область спектра (табл. 3), а их полуширина значительно меньше для большинства пиков.

На основании полученных результатов можно предположить, что в процесс люминесценции кристаллов лантан-галлиевого танталата вовлечено множество механизмов, которые требуют более детального изучения.

Заключение

Впервые получены люминесцентные характеристики монокристаллов лантатата, выращенных в различной атмосфере. Исследованы люминесцентные и оптические свойства кристаллов лантан-галлиевого танталата при температуре 95 и 300 К в зависимости от атмосферы выращивания.

Обнаружено сильное влияние атмосферы выращивания на интенсивность люминесценции: с ростом концентрации кислорода в атмосфере выращивания интенсивность люминесценции падает в результате концентрационного тушения. Установлено, что особенностью спектров люминесценции изученных кристаллов является мелкодисперсная структура, состоящая из небольших дискретных пиков люминесценции, в среднем отстоящих друг от друга на 0,03 эВ и предположительно связанных с экситонной структурой центров свечения.

На основе Гаусс-анализа установлено, что при увеличении концентрации кислорода в атмосфере выращивания лантатата максимум пика люминесценции этих кристаллов смещается в длинноволновую область спектра. Процесс люминесценции кристаллов LGT является комплексным процессом, в который вовлечено несколько механизмов излучения, требующих более тщательного изучения.

Библиографический список

1. Каминский, А. А. Генерация стимулированного излучения ионов Nd³⁺ в тригональном ацентрическом кристалле La₃Ga₅SiO₄ / А. А. Каминский, С. Э. Саркисов, Б. В. Милль // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 264, № 1. – С. 93–95.
2. Бузанов, О. А. Оптические свойства лантан-галлиевого танталата в связи с условиями выращивания и послеростовой обработки / О. А. Бузанов, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 716–721.
3. Симинел, Н. А. Спектроскопия диффузного отражения для исследования различных материалов / Н. А. Симинел, Н. С. Козлова, М. И. Петржик // Сб. тр. III Всеросс. науч.-техн. конф. с междунар. участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». – Екатеринбург, 2011. – С. 156–157.
4. Спасский, Д. А. Особенности люминесценции и оптические свойства кристаллов MgMoO₄ и MgMoO₄ : Yb / Д. А. Спасский, В. Н. Колобанов, В. В. Михайлин, Л. Ю. Березовская, Л. И. Ивлева, И. С. Воронин // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106, № 4. – С. 625–632.