

ИМПУЛЬСНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$, ОБЛУЧЕННОЙ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

М. Маматова^{1), 2)}, В.А. Скуратов²⁾, А. Олейничак^{2), 3)}, А.К. Даулетбекова¹⁾,
Ш.Г. Гиниятова¹⁾, А.Т. Акылбеков¹⁾

¹⁾Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
ул. Сатпаева 2, Нур-Султан, Казахстан,

alma_dauletbek@mail.ru, ginyat_shol@mail.ru, akilbekov_at@enu.kz

²⁾Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова,

Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, Дубна, Россия,
mamatova@jinr.ru, skuratov@jinr.ru

³⁾Химический факультет, Университет Николая Коперника,
ул. Гагарина 7, г. Торунь, Польша, *aolejnic@jinr.ru*

Метод коррелированного по времени счета одиночных фотонов был использован для изучения кинетики фотолюминесценции монокристаллов алюмо-магниевого шпинели ($MgAl_2O_4$), облученной ионами Kr (100 МэВ), Ar (46 МэВ), Xe (148 МэВ) и Bi (710 МэВ). Люминесценция возбуждалась импульсным (~ 80 пс) лазерным излучением на длине волны 445 нм. Установлено, что спектральный состав фотолюминесценции радиационных дефектов, образованных в результате воздействия быстрых тяжелых ионов, представляет собой широкую неэлементарную полосу 500 - 750 нм с временами высвечивания 8 нс (500 нм), 8.9 нс (520 нм), 12 нс (620 нм) 13.7 нс (650 нм). Предполагается, что люминесценция может быть обусловлена излучательной рекомбинацией возбужденных состояний F^+ - центров окраски и комплексами F^+ - центр плюс примесь.

Ключевые слова: $MgAl_2O_4$; фотолюминесценция; TCSPC; центры окраски; тяжелые ионы высоких энергий.

PULSED PHOTOLUMINESCENCE OF $MgAl_2O_4$ SPINEL IRRADIATED WITH HIGH ENERGY HEAVY IONS

M. Mamatova^{1), 2)}, V.A. Skuratov²⁾, A. Olejniczak^{2), 3)}, A.K. Dauletbekova¹⁾,
S.G. Giniyatova¹⁾, A.T. Akilbekov¹⁾

¹⁾L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., Nur-Sultan, Kazakhstan,
alma_dauletbek@mail.ru, ginyat_shol@mail.ru, akilbekov_at@enu.kz

²⁾Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research,
6 Joliot-Curie Str., Dubna, Russia, *mamatova@jinr.ru, skuratov@jinr.ru, aolejnic@jinr.ru*

³⁾Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, 7 Gagarina Str., Torun, Poland

Kinetic of photoluminescence of Magnesium Aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) single crystals irradiated with high energy of Kr (100 MeV), Ar (46 MeV), Xe (148 MeV) and Bi (710 MeV) heavy ions in the fluence range from 10^{10} to $2 \cdot 10^{13}$ cm⁻² have been studied using the TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) technique. The luminescence was excited by a pulsed (~ 80 ps) laser light at a wavelength of 445 nm. As was found, the luminescence spectra of intact spinel consist of a sharp emission peak at 1.8 eV attributed to Cr^{3+} impurity and a maximum at 2.35 eV ascribed to Mn^{2+} impurity. Photoluminescence spectra of samples, irradiated by swift heavy ions, have a broad non-elementary emission band in the spectral range at 500 – 750 nm, which indicating the radiation origin of the corresponding luminescence centers. Intensity of this band increases with the ion fluence, up to 10^{13} cm⁻². It is assumed that luminescence can be caused by radiative recombination of excited states of F^+ -color centers and F^+ -color center plus impurity complexes. The emission decay times in this band for Xe ion irradiated spinel are ranged from 8 ns (500 nm) – to 13.7 ns (650 nm).

Keywords: $MgAl_2O_4$; radiation resistance; TCSPC; photoluminescence; high energy heavy ions; color centers; lifetime of excited state.

Введение

Алюмо-магниева шпинель ($MgAl_2O_4$) является одним из самых перспективных материалов оптических компонентов ядерно-энергетических установок ввиду высокой радиационной стойкости, химической и термической стабильности (например, [1]). Так, аморфизация шпинели, облучаемой легкими и тяжелыми ионами низких энергий, не наблюдалась вплоть до дозы повреждений ~ 100 смещений на атом [2, 3]. В тоже время, воздействие тяжелых ионов высоких энергий, начиная с порогового уровня удельных ионизационных потерь энергии 7,5 кэВ/нм, приводит к образованию латентных треков, в результате перекрытия которых происходит полная аморфизация облученного слоя кристаллов $MgAl_2O_4$ и его распухание [4, 5]. Практически все известные из литературы данные по радиационным повреждениям, вызываемым высокоэнергетическими ионами, были получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Однако микроскопия, даже высокоразрешающая, не дает информацию о точечных дефектах, концентрация и свойства которых определяют радиационно-стимулированное изменение оптических свойств, для чего требуется применение методов оптической спектроскопии. В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики затухания люминесценции, возбуждаемой пикосекундным лазерным излучением, монокристаллов $MgAl_2O_4$, облученных высокоэнергетическими ионами аргона, криптона, ксенона и висмута.

Эксперимент

Образцы алюмо-магниева шпинели облучались при комнатной температуре ионами висмута (710 МэВ), ксенона (148 МэВ), криптона (100 МэВ) и аргона (46 МэВ) в диапазоне флюенсов $10^{10} - 2 \times 10^{13}$ см⁻². Облучение проводилось на ускорителях ИЦ-100 и У-400 в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Для измерений спектров и кинетики фотолюминесценции был использован конфокальный микроскоп Integra Spectra, NT-MDT, дополненный оборудованием для коррелированного по времени счета одиночных фотонов. Люминесценция возбуждалась на длине волны 445 нм (2.75 эВ) импульсом с длительностью (FWHM) < 80 пс. Кривые затухания в спектральном диапазоне 500 – 700 нм регистрировались с помощью системы на основе детектора PMA-175 и TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting) модуля TimeHarp 260 с временным разрешением 300 пс. Благодаря конфокальному микроскопу, исследуемый приповерхностный слой облученного образца шпинели не превышал двух микрометров, что полностью исключает влияние необлученной части кристалла.

Анализ временных профилей люминесценции проводился методом скорости убывания «хвостовой» части экспоненциальной функции (Exponential tailfit model) с помощью программного пакета Easy Tau2. Для этого спад интенсивности фотолюминесценции во времени описывался как сумма экспонент с вычитанием фона:

$$I(t) = \sum_{i=1}^{n_{exp}} A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} - Bkgr_{dec} \quad (1)$$

где τ_i – время жизни, A_i – амплитудный коэффициент i -ой компоненты, $Bkgr_{dec}$ – фон. Точность фитирования спектров оценивалась по статистическим критериям χ^2 .

Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции исходного (чистого) и облученных ионами криптона до различных флюенсов кристаллов $MgAl_2O_4$, приведены на рис. 1 и 2, соответственно. В спектре чистой шпинели были зарегистрированы полосы люминесценции при 2.35 эВ и 1,8 эВ, обусловленные излучением неконтролируемых примесей атомов Mn^{2+} и Cr^{3+} , соответственно, что согласуется с работами [6, 7]. В работе [6] авторами показано, что в полосе

эмиссии Cr^{3+} регистрируется серия узких линий: R_1 (685 нм), N_1 (686 нм) и N_3 (688 нм).

Из рис. 2 видно, что в результате облучения высокоэнергетическими ионами появляется широкая неэлементарная полоса излучения в диапазоне 1.7 – 2.5 эВ, свидетельствующая о радиационном происхождении соответствующих центров люминесценции. Интенсивность излучения растет до флюенса ионов криптона $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$, затем начинает снижаться. При этом выход люминесценции примесей Cr^{3+} и Mn^{2+} полностью подавляется и становится незаметным на фоне люминесценции, обусловленной радиационными дефектами. Аналогичные зависимости наблюдаются и для других типов высокоэнергетических ионов.

Известные к настоящему времени литературные данные не позволяют однозначно интерпретировать природу процессов, ответственных за люминесценцию в указанном выше интервале энергий фотонов. Наиболее близким по спектральному составу является излучение F^+ -центров в полосе с максимумом 2,7 эВ, выход которого не зависит от энергии возбуждения [8]. Временной профиль люминесценции в этой полосе представляют сумму трех экспонент с временами затухания 3.5, 9.3 и 46.3 мкс [8]. Однако, время жизни возбужденных состояний центров фотолюминесценции шпинели, облученной ионами высоких энергий, находится в пределах от 8 до 13.7 нс (таблица 1), увеличиваясь со сдвигом в длинноволновую область. Пример кривых затухания люминесценции, возбуждаемой импульсным лазерным излучением, приведен на рис. 3. Необходимо отметить, что времена высвечивания примесных центров люминесценции MgAl_2O_4 находятся, как правило, в микро- или миллисекундном диапазоне [9]. По аналогии с Al_2O_3 , где возбуждение на длине волны 445 нм вызывает F_2^{2+} -центров (максимум полосы 540-550 нм), можно предположить, что и в случае шпинели фотолюми-

несценция обусловлена излучательным распадом возбужденных состояний агрегатных центров F-типа.

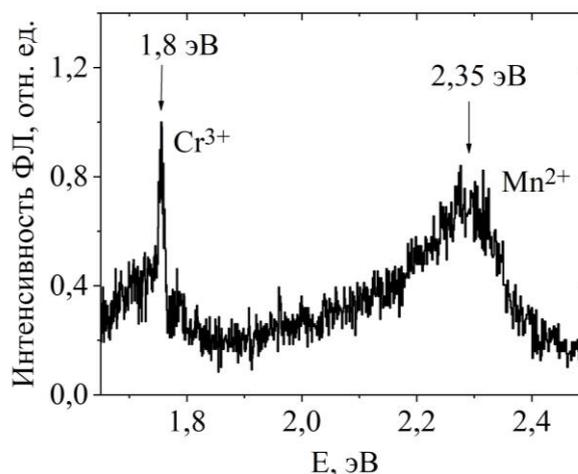


Рис. 1. Спектр нормированной на максимум интенсивности фотолюминесценции исходной (чистой) алюмо-магниевого шпинели при возбуждении в полосе 2,78 эВ (445 нм)

Fig. 1. Normalized (on maximum of intensity) photoluminescence spectrum of intact (pure) magnesium aluminate spinel at the 2.78 eV (445 nm) excitation band

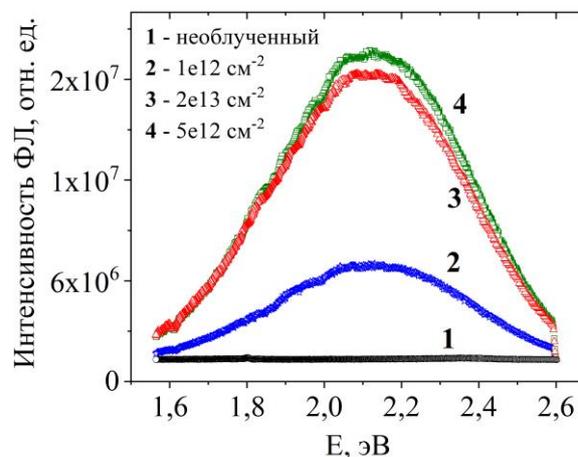


Рис. 2. Зависимость спектров фотолюминесценции алюмо-магниевого шпинели от флюенса ионов Kr (100 МэВ) в полосе излучения 1.7-2.5 эВ

Fig. 2. Dependence of the photoluminescence spectra of magnesium aluminate spinel on the fluence of Kr ions (100 MeV) in the emission band at 1.7-2.5 eV

Закключение

Таким образом, установлено, что возбуждение на длине волны 445 нм монокристаллов алюмо-магниевого шпинели,

Таблица 1. Характеристики люминесценции $MgAl_2O_4$
Table 1. Luminescence characteristics of $MgAl_2O_4$

Энергия излучения, эВ	2.5	2.4	2.0	1.9
Время жизни возбужденных состояний, нс	8	8.9	12.3	13.7

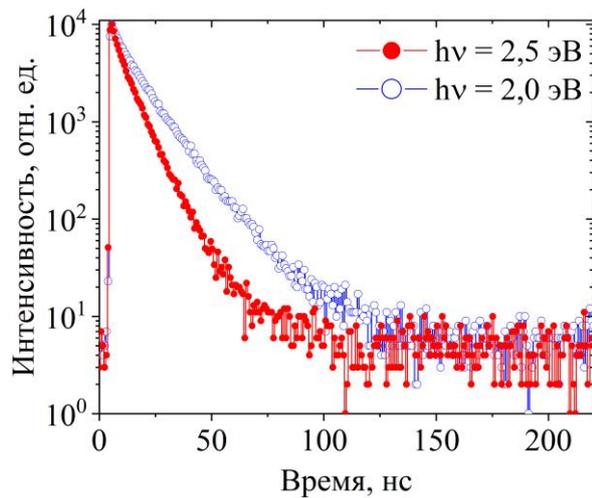


Рис. 3. Кривые затухания фотолюминесценции алюмо-магниевого шпинели, облученной ионами Хе с энергией 148 МэВ и флюенсом $1.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$
Fig. 3. Photoluminescence decay curves for magnesium aluminate spinel irradiated by 148 MeV Xe ions. Ion fluence is $1.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

облученных высокоэнергетическими тяжелыми ионами, приводит к люминесценции в диапазоне 1.7-2.5 эВ с временами распада от 8 до 13.7 нс. Установление природы процессов, ответственных за люминесценцию, требует дальнейших исследований.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта ИРН (AP09259669) при поддержке

Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Библиографические ссылки/References

- Garner F.A., Hollenberg G.W., Hoobs F.D., Ryan J.L., Li Z., Black C.A., Bradt R.C. Dimension stability, optical and elastic properties of $MgAl_2O_4$ spinel irradiated in FFTF to very high exposures. *Journal of Nuclear Materials* 1994; 212-215 (B): 1087-1090.
- Turos A., Matzke Hj., Drigo A., Sambo A., Falcone R. Radiation damage in spinel single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1996; 113(1-4): 261-265.
- Zinkle S.J., Snead L.L. Influence of irradiation spectrum and implanted ions on the amorphization of ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1996; 116(1-4): 92-101.
- Zinkle S.J., Skuratov V.A. Track formation and dislocation loop interaction in spinel irradiated with swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1998; 141(1-4): 737-746.
- Zinkle S.J., Matzke Hj., Skuratov V.A. Microstructure of swift heavy ion irradiated $MgAl_2O_4$ spinel. *Microstructural Processes in Irradiated Materials, MRS Online Proceedings Library* 1999; 540: 299-304.
- Phan T.L., Phan M.H., Yu S.Ch. A new band in Cr^{3+} -doped $MgAl_2O_4$ natural spinel at room temperature. *Phys.Stat.Sol.* 2004; 241(2): 434-438.
- Wood D.L. and Imbusch G.F. Optical Spectrum of Cr^{3+} Ions in Spinel. *The Journal of Chemical Physics* 1968; 48(11): 5255-5262.
- Sawai S., Uchino T. Visible photoluminescence from $MgAl_2O_4$ spinel with cation disorder and oxygen vacancy. *Journal of Applied Physics* 2012; 112: 1-5.
- Tomita A., Sato T., Tanaka K., Kawabe Yu., Shirai M., Tanaka K., Hanamura E. Luminescence channels of manganese-doped spinel. *Journal of Luminescence* 2004; 109: 19-24.