Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Лучечко Андрій Петрович

УДК 535.37, 535.35, 53.043, 53.096, 548.4

ДИСЕРТАЦІЯ

Нерівноважні електронні фото- та термостимульовані процеси в оксидних матеріалах функціональної електроніки на основі галію та алюмінію

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А.П. Лучечко

Науковий консультант:
Павлик Богдан Васильович,
доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2020

АНОТАЦІЯ

Лучечко А.П. Нерівноважні електронні фото- та термостимульовані процеси в оксидних матеріалах функціональної електроніки на основі галію та алюмінію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної наукової проблеми – з'ясуванню особливостей фото- та термостимульованих електронних процесів, зокрема, встановленню механізмів люмінесценції та перенесення енергії збудження, вивченню природи рівнів захоплення та центрів рекомбінації носіїв заряду в оксидах на основі галію та алюмінію, легованих іонами перехідних (Cr^{3+}, Mn^{2+}) та рідкісноземельних (Tb^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}) металів.

Проведено детальні дослідження спектроскопічних властивостей іонів Cr^{3+} в монокристалах β-Ga_2O_3:0,05% Cr^{3+} в інтервалі температур 4,5–550 К. Фононні повторення R-ліній з амплітудою меншою ніж 5% від лінії R_1 при температурі 4,5 К розташовані в ділянці 700–735 нм. Температурні залежності інтенсивності люмінесценції та часу загасання фотолюмінесценції іонів Cr^{3+} вказують на однаковий механізм гасіння інтенсивності R-ліній та скорочення часу життя для рівня ^2E іонів Cr^{3+}. Температурна залежність часу загасання лінії R_1 в β-Ga_2O_3:Cr^{3+} з максимальним температурним коефіцієнтом $|\Delta\tau/\Delta T|$ = 0,023 мс/К при 120 К та максимальною питомою чутливістю $|(\Delta\tau/\Delta T)\tau^{-1}|$ = 0,017 K^{-1} при 160 К вказує на потенціал застосування цього люмінофора для низькотемпературної флуоресцентної термометрії.

Досліджувані нелеговані зразки піддавались відпалу в атмосфері кисню або аргону. Отримані спектри випромінювання фотолюмінесценції є характерними для монокристалів β-Ga_2O_3, зокрема вони містять широку смугу випромінювання матриці при 320-550 нм, а також слабку люмінесценцію з максимумом в околі 700 нм, пов'язану з неконтрольованою домішкою Cr^{3+}. Після

дії X-випромінювання зразки демонструють інтенсивну термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ) в діапазоні температур 85-500 K. Криві термостимульованої провідності (ТСП) добре узгоджуються з результатами дослідження ТСЛ. Три низько-температурних максимуми при 116, 147 і 165 K присутні на кривих ТСЛ і ТСП цих кристалів. Глибини пасток, відповідальних за ці максимуми, становлять 0,15, 0,2 та 0,3 еВ, відповідно. Високотемпературні максимуми ТСЛ при 354 K, 385 K і 430 K з відповідними енергіями активації 0,84, 1,0 та 1,1 еВ спостерігались у зразках, відпалених в атмосфері аргону або кисню. Встановлено кореляцію між відпалом кристалів в окислювальній та інертній атмосферах та внутрішніми дефектами в монокристалах β-Ga_2O_3.

В кристалах, легованих іонами Mg^{2+}, також домінують максимуми ТСЛ при 354 K та 385 K. Встановлено кореляцію між легуванням іонами Mg^{2+} і локальними енергетичними рівнями власних дефектів β-Ga_2O_3, що проявляються в ТСЛ і фотопровідності (ФП). Запропоновано зонну схему рівнів відповідальних за ТСЛ та ФП, кристалів β-Ga_2O_3:Mg^{2+}. Обговорюється природа максимумів ТСЛ та смуг ФП, а також механізми електронно-діркової рекомбінації носіїв заряду.

На основі кореляції між концентрацією Cr^{3+} та світлосумою, накопиченою в максимумі ТСЛ при 285 K, було зроблено висновок, що легування β-Ga_2O_3 іонами Cr^{3+} приводить до утворення електронних пасток, що проявляються в цьому максимумі. Енергія активації максимуму при 285 K дорівнює Ec-0.55. Високотемпературний максимум світіння TL при 385 K (Ec-0,94 еВ) пов'язаний з вакансіями кисню, які створюються в оксиді галію, легованому іонами Mg^{2+}, для компенсації негативного заряду, утвореного заміщенням ділянок галію іонами магнію. Одночасне легування кристалів β-Ga_2O_3 домішками Cr^{3+} та Mg^{2+} приводить до виникнення нового максимуму ТСЛ при 320 K з енергією Ec-0.7 еВ, який утворений дефектним комплексом, зокрема, вакансіями кисню з іонами Cr^{3+} та/або Fe^{3+}.

Показано, що спектри ФП монокристалів β-Ga_2O_3, отримані в поляризованому світлі для різних орієнтацій E∥b та E⊥b електричного вектора

світлової хвилі E відносно осі b кристала, є різними. Виявлена анізотропія ФП запропонована для створення двоканального УФ-фотодетектора з максимальними чутливостями каналів в околі 245 і 262 нм для орієнтацій E‖b та E⊥b відповідно.

Проаналізовано спектри збудження люмінесценції, спектри свічення при фото- та Х-променевому збудженнях, кінетику загасання люмінесценції та ТСЛ полікристалів гадоліній-галієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$. Встановлено, що спектр випромінювання іонів Cr^{3+} наявний у всіх максимумах ТСЛ. Оцінено енергії активації пасток, відповідальних за появу ТСЛ в області 295–600 К. Показано, що делокалізація електронів з пасток $Cr^{3+}e^-$ приводить до появи максимуму ТСЛ при 390 К. Обговорюється природа інших високотемпературних максимумів ТСЛ. Показано вплив видимого світла на інтенсивність ТСЛ зразків попередньо опромінених Х-променями. Отримані результати вивчення ТСЛ у полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ добре корелюють з ТСЛ кристалів β-Ga_2O_3. В епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ та $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+},Mg^{2+}$, поряд з люмінесценцією іонів Cr^{3+}, спостерігається свічення домішки Bi^{3+}, яка входить в плівки як компонент флюсу при вирощуванні. Проаналізовано особливості перенесення енергії збудження в епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ та $Gd_3Ga_5O_{12}:Bi^{3+}$.

Вивчено люмінесцентні характеристики іонів Tb^{3+} у гадоліній-галієвому гранаті як перспективному люмінофорі. Спектри свічення полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ з домішкою Tb^{3+} при УФ-збудженні та збудженні Х-променями представлено низкою інтенсивних вузьких смуг у спектральній ділянці 380-650 нм, які відповідають $^5D_3$ та $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ переходам в іонах Tb^{3+}. Збільшення концентрації іонів Tb^{3+} від 0,1 до 1,0 мол. % приводить до зростання інтенсивності ліній “зеленого” свічення в спектральній ділянці 480-650 нм. Поряд з люмінесценцією активатора спостерігається слабке свічення матриці та неконтрольованої домішки Cr^{3+}. Обговорюється вплив іонів Tb^{3+} на криві ТСЛ гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ у температурному інтервалі 90-500 К. Запропоновано механізми випромінювальної рекомбінації.

Нанокераміка $Gd_3Ga_5O_{12}$, легована 1 мол.% Tb^{3+}, була синтезована методом співосадження. Вимірювання Х-променевої дифракції підтвердили формування гранатової структури у всіх досліджуваних зразках. Отримано атомно-силові мікроскопічні зображення поверхні та діаграми розподілу зерен $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ нанокераміки з вмістом поліетиленгліколю (ПЕГ) 300 та 400 г/моль. Виявлено взаємозв'язок між вмістом ПЕГ та розміром частинок люмінофорів $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$. Встановлено, що збільшення вмісту ПЕГ призводить до зменшення інтенсивності випромінювання при 546 нм (переходи $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Широка смуга збудження, спричинена забороненими за спіном (λ_m = 295 нм) переходами 4*f*-5*d* в іонах Tb^{3+}, додатково спостерігалася в спектрах збудження фотолюмінесценції мікрокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$. При цьому інтенсивність "зеленого" свічення нанокераміки є суттєво вищою.

Ітрій алюмінієвий гранат ($Y_3Al_5O_{12}$), легований іонами Yb^{3+}, представляє особливий інтерес, насамперед, як активне середовище для потужних твердотільних лазерів у близькій ІЧ ділянці спектра. Тому було проведено дослідження люмінесцентних характеристик цих іонів у гранаті $Y_3Al_5O_{12}$. Зокрема, були вивчені спектри поглинання та випромінювання, кінетика розпаду люмінесценції та термостимульована люмінесценція монокристалічних плівок $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$. У досліджених плівках виявлено дві смуги випромінювання з максимумами 420 і 488 нм. Сильне термічне гасіння смуги люмінесценції при 488 нм спостерігалося вище 160 К. Встановлено вплив умов вирощування та відпалу в атмосфері повітря на фотолюмінесценцію іонів Yb^{3+} в ІЧ ділянці спектра. Обговорено механізми рекомбінаційного збудження *f-f* переходів іонів Yb^{3+}.

Вивчено спектри фотолюмінесценції та кінетику загасання фотолюмінесценції іонів Yb^{3+} в нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$, отриманих золь-гель синтезом (з 5, 10, 15 і 30 ат.% іонів Yb^{3+}) при кімнатній температурі. Було виявлено, що порошки, відпалені на повітрі при більш низькій (1000°C) температурі, мають невелику кількість іонів Yb^{3+}, що займають октаедричні

ділянки іонів Al^{3+}, тоді як нанопорошки, відпалені при 1200°C, утворюють твердий розчин $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$.

Полікристалічні галати магнію ($MgGa_2O_4$) та цинку ($ZnGa_2O_4$), леговані або співлеговані іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, які є перспективними люмінофорами, були досліджені за допомогою багатоекспериментального підходу. Зокрема, отримані зразки були охарактеризовані із застосуванням методів Х-променевого дифракційного аналізу, трансмісійної електронної мікроскопії, енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії, та люмінесцентної спектроскопії. Встановлено успішне формування структури шпінелі у всіх досліджуваних зразках. Морфологічні дослідження, проведені за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії, показують однорідний розподіл іонів матриці та активатора Eu^{3+} в зернах.

Зразки одночасно леговані іонами марганцю та європію демонструють різнокольорову люмінесценцію в діапазоні 350–650 нм при збудженнях 240 нм та 270–300 нм. “Синє” випромінювання виникає від дефектів ґратки, тоді як “зелене” свічення і вузькі лінії в червоній ділянці спектра приписуються іонам Mn^{2+} та Eu^{3+}, відповідно. Інтенсивність смуги власного свічення залежить від типу матриці і переважає в галаті магнію, для якого характерною є інверсія структури. Досліджено вплив концентрації іонів Eu^{3+} та довжини хвилі збудження люмінесценції на відносну інтенсивність окремих смуг свічення. Співвідношення інтенсивності ліній фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} підтверджує високу асиметрію оточення навколо цих іонів. Вивчено особливості перенесення енергії збудження від матриці до іонів активаторів. Хроматичні діаграми свічення полікристалів галатів показали можливість керувати кольором люмінесценції при зміні концентрації домішки та довжини хвилі збудження.

Спектри збудження та свічення, а також кінетику загасання люмінесценції епітаксійних плівок $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$, вирощених методом рідинно-фазної епітаксії (LPE) з флюсу Bi_2O_3-B_2O_3, вивчали при УФ-збудженні. Спектри фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} в $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ характерні для $f \rightarrow f$ переходів в іонах Eu^{3+}, які займають додекадричні позиції в структурі граната.

Переважаюча інтенсивність випромінювання магнітних дипольних переходів при 593 нм вказує на високу симетрію локального оточення іонів Eu^{3+}, на відміну від полікристалів галатів. Ефективне перенесення енергії між $Bi^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$ спостерігається при збудженні свічення плівок у смузі поблизу 290 нм, пов'язаній з іонами Bi^{3+}.

Кристалофосфори, активовані іонами Mn^{2+}, мають велике значення серед інших оксидних фосфорів для різних видів застосувань, зокрема, для радіаційної дозиметрії. Показано, що глибокі пастки в $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ і $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ стабільні і можуть використовуватися в дозиметрії. У той же час неглибокі пастки відповідають за тривале післясвічення галатів. Значна увага приділена вивченню явища оптично-стимульованої люмінесценції (ОСЛ) в галатах магнію і цинку, а також ортоалюмінаті ітрію ($YAlO_3$), активованих іонами Mn^{2+}. Показано, що в цих матеріалах під впливом іонізуючого випромінювання генеруються електрони і дірки, які локалізуються на плитких та глибоких центрах захоплення та рекомбінації і, при оптичній стимуляції, беруть участь в ОСЛ. Зчитування дози опромінення може бути здійснено в режимі неперервної оптичної стимуляції або за допомогою імпульсно-модульованої оптичної стимуляції. Часово-роздільна ОСЛ попередньо опромінених зразків була досліджена з використанням діода, що випромінює "зелене" світло ($\lambda \sim 525$ нм), як джерела стимулюючого світла.

Дозова залежність інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ вказує на те, що відгук на дозу залишається лінійним при дозах випромінювання майже до 1 кГр, що важливо для практичного застосування ортоалюмінату ітрію, легованого іонами Mn^{2+} для ОСЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Отримані в роботі результати можна використати для прогнозованої модифікації люмінесцентних та електричних властивостей оксидних матеріалів функціональної електроніки на основі галію та алюмінію шляхом зміни дефектної структури, типу та концентрації домішок, що є важливим для практичного застосування.

Ключові слова: фото- та термостимульовані процеси, люмінесценція, фотопровідність, перенесення енергії збудження, оксиди, перехідні метали, рідкісноземельні елементи, центри захоплення та рекомбінації носіїв заряду, плиткі та глибокі пастки, люмінофори, ОСЛ дозиметрія.

ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, У ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у міжнародних наукових журналах, індексованих у SCOPUS та/або Web of Science

1. Luminescence spectroscopy of Cr^{3+} ions in bulk single crystalline β-Ga_2O_3 / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, Ya. Zhydachevskyy, M. Kushlyk, S. Ubizskii and A. Suchocki // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2020. – Vol. 53. – P. 354001 1-8. (**Q1**, **IF-3.169**).

   (Здобувачу належить постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень, розрахунки енергій активації та люмінесцентних параметрів, опрацювання та інтерпретація результатів, висновки роботи)

2. The Effect of Cr^{3+} and Mg^{2+} Impurities on Thermoluminescence and Deep Traps in β-Ga_2O_3 Crystals / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2020. – Vol. 9. – P. 045008 1-5. (**Q2**, **IF-2.142**).

   (Здобувачу належить постановка задачі, результати експериментальних досліджень кривих ТСЛ, розрахунок енергій активації, а також інтерпретація одержаних результатів, висновки роботи)

3. Dual-Channel Solar-Blind UV Photodetector Based on β-Ga_2O_3 / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, B. Pavlyk // Physica Status Solidi (a) – Applications and Materials Science. – 2019. – Vol. 216, Issue 22. – P. 1900444 1-3. (**Q2**, **IF-1.759)**.

   (Здобувач брав участь у постановці задачі, інтерпретації результатів, обговоренні принципу роботи двоканального УФ фотоприймача, сформулював висновки роботи)

4. Luminescence Properties and Decay Kinetics of Mn^{2+} and Eu^{3+} Co-Dopant Ions in $MgGa_2O_4$ Ceramics / **A. Luchechko**, Ya. Zhydachevskyy, D. Sugak, O. Kravets, N. Martynyuk, A.I.Popov, S. Ubizskii, A. Suchocki // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. – December 2018. – Vol. 55, Issue 6. – P. 43-51. (**Q3**, **IF-0.33)**

   (*Здобувачу належить постановка задачі, результати вимірювання спектрів свічення, збудження та кінетики загасання люмінесценції, інтерпретація результатів, висновки роботи)*

5. Afterglow, TL and OSL properties of Mn^{2+}-doped $ZnGa_2O_4$ phosphor / **A. Luchechko,** Y. Zhydachevskyy, S. Ubizskii, O. Kravets, A.I. Popov, U. Rogulis, E. Elsts, E. Bulur, A. Suchocki // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, Issue 1. – P. 9544 (1-8). (**Q1**, **IF-4.011)**

   (*Здобувачу належить постановка задачі, результати вимірювання часово-роздільної ОСЛ, інтерпретація результатів, висновки роботи. Брав участь у вимірюваннях люмінесценції та кривих ТСЛ)*

6. Shallow and deep trap levels in X-ray irradiated β-Ga_2O_3: Mg / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A.I. Popov // Nuclear Instr.and Methods in Physsics Research B. – 2019. – Vol. 441. – P. 12-17. (**Q2, IF-1.270**)

   (Здобувач брав участь у постановці задачі, вимірюваннях кривих ТСЛ, інтерпретації результатів, запропонував зонну модель локальних енергетичних рівнів, сформулював висновки роботи)

7. Structure, morphology and optical-luminescence investigations of spinel $ZnGa_2O_4$ ceramics co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / O. Kravets, O. Zaremba, Y. Shpotyuk, **A. Luchechko,** K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, , Shpotyuk, O. // Applied Nanoscience – 2019. – Vol. 9, Issue 5. – P. 907-915. (**Q2, IF-2.880)**

   (Здобувач брав участь у постановці задачі, йому належать результати вимірювання люмінесцентних характеристик та їхня інтерпретація, сформулював висновки роботи)

8. Time-resolved pulsed OSL of ceramic YAP:Mn phosphors / D. Afanassyev, S. Ubizskii, Y. Zhydachevskyy, **A. Luchechko,** A.I. Popov, A. Suchocki // Integrated Ferroelectrics – 2019. – Vol. 196, Issue 1. – P. 24-31. (**Q3, IF-0.557**)

   (Здобувач брав участь у постановці задачі, вимірюваннях кривих ОСЛ та їхній інтерпретації)

9. TL and OSL properties of Mn^{2+}-doped $MgGa_2O_4$ phosphor / **A. Luchechko**, Ya Zhydachevskyy, D. Maraba, E. Bulur, S. Ubizskii, O. Kravets // Optical Materials. – Vol. 78. – 2018. – P. 502-507. (**Q2, IF-2.77)**

   (Здобувачу належить постановка задачі, результати вимірювань характеристик часово-роздільної ОСЛ, спектрів люмінесценції та кривих ТСЛ, інтерпретація результатів, висновки роботи)

10. Origin of point defects in β-Ga_2O_3 single crystals doped with Mg^{2+} ions / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133. – P. 811–815. (**Q3, IF-0.583)**

    (Здобувач брав участь у постановці задачі, вимірюваннях спектрів оптичного поглинання та фотопровідності, їхній інтерпретації; дисертанту належать висновки роботи)

11. Green-Emitting $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} Nanoparticles Phosphor: Synthesis, Structure, and Luminescence / **A. Luchechko**, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova, O. Kravets // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol. 12: 263**.** – P. 1–6. (**Q2, IF-3.064).**

    (Здобувачу належить постановка задачі, результати вивчення особливостей свічення та збудження мікро- та нанокераміки, інтерпретація результатів, висновки роботи)

12. **Luchechko A.** Novel visible phosphors based on $MgGa_2O_4$-$ZnGa_2O_4$ solid solutions with spinel structure co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / **A. Luchechko**, O. Kravets // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 192. – P. 11-16. (**Q2, IF-2.828**)

    (Здобувачу належить постановка задачі, участь в люмінесцентних дослідженнях, інтерпретація отриманих результатів, висновки. Встановив

вплив катіонного заміщення на механізми перенесення енергії від матриці до іонів Mn^{2+} та Eu^{3+})

13. **Luchechko A.** Optical and luminescence spectroscopy of zinc gallate phosphors co-doped with manganese and europium ions / **A. Luchechko**, O. Kravets, I.I. Syvorotka // Spectroscopy Letters. – 2017. – Vol. 50. – P. 404-410. (**Q3, IF-0.989**)

    (Здобувачу належить постановка задачі, інтерпретація результатів, висновки роботи. Брав участь у всіх люмінесцентних дослідженнях. Встановив механізми перенесення енергії від матриці $ZnGa_2O_4$ до іонів Mn^{2+} та Eu^{3+})

14. Origin of Bi^{3+}– related luminescence in $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi epitaxial films / A. Krasnikov, **A. Luchechko**, E. Mihokova, M. Nikl, I.I. Syvorotka, S. Zazubovich, Ya. Zhydachevskii // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 190. – P. 81-88. (**Q2, IF-2.828**).

    (Здобувач брав участь у постановці задачі, обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів спектрів свічення та збудження люмінесценції)

15. **Luchechko A.** Synthesis and luminescent properties of magnesium gallate spinel doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / **A. Luchechko**, O. Kravets // Physica Status Solidi (C): Current Topics in Solid State Physics. – 2017. – Vol. 14 (1–2). – P. 1600146. (**Q3, IPP-0.83**).

    (Здобувачу належить постановка задачі, інтерпретація результатів, висновки роботи. Брав участь у всіх люмінесцентних дослідженнях, запропонував механізми перенесення енергії збудження)

16. Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} and Mn^{2+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel / **A. Luchechko**, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // Radiation Measurements. - 2016. -Vol. 90. P. 47-50. (**Q2, IF - 1.456**)

    (Здобувачу належить постановка задачі, інтерпретація отриманих результатів, аналіз механізмів перенесення енергії від матриці $MgGa_2O_4$ до

іонів активаторів, висновки роботи. Брав участь у всіх люмінесцентних дослідженнях)

17. Time-resolved OSL studies of $YAlO_3:Mn^{2+}$ crystals / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // Radiation Measurements. -2016. -Vol. 94. P. 18-22. (**Q2, IF - 1.456**)

    (Здобувач брав участь у постановці задачі та інтерпретації отриманих результатів. Крім того, йому належать результати експериментальних вимірювань спектру стимуляції ОСЛ, кривих часово-роздільної ОСЛ залежно від температури попереднього прогріву та поглиненої дози)

18. Solid-state and solar sintering of YAP:Mn,Hf ceramics applicable for thermoluminescent dosimetry / Ya. Zhydachevskii, J.D. Fidelus, **A. Luchechko**, A. Cabaj, A. Pieniążek, M. Berkowski, A. Suchocki, I. Cañadas Martinez, J. Rodriguez Garcia // Optical Materials. – 2015.– Vol. 45. – P. 246-251. (**Q2, IF - 2.481**)

    (Здобувачу належать результати люмінесцентних досліджень при збудженні Х-променями, брав участь в інтерпретації одержаних результатів)

19. Photoluminescence of Eu^{3+} Ions in $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ Films Grown by LPE Method / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Y. Zakharko, I.M. Syvorotka // Solid State Phenomena. – 2015.– Vol. 230. – P. 166-172 (**Q4, IF - 0.4**).

    (Здобувачу належать результати вивчення люмінесцентних та кінетичних характеристик, інтерпретація одержаних результатів, висновки. Брав участь у постановці задачі.)

20. Growing Features and Luminescence of Bi^{3+} Ions in $Gd_3Ga_5O_{12}$ Epitaxial Films / **A.P. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko, I.M. Syvorotka // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 215-219. (**Q3, IF - 0.4**)

    (Здобувачу належать результати експериментальних досліджень спектрів свічення та збудження люмінесценції, опрацювання цих спектрів, а також

інтерпретація одержаних результатів, висновки. Брав участь у постановці задачі)

21. Optical Absorption and Luminescence of $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg Epitaxial Films / Ya.Zakharko, I.I.Syvorotka, **A.Luchechko**, I.M.Syvorotka, D.Sugak, M.Vakiv // Acta Physica Polonica A. –2010. –Vol.117, No.1. –P.111-113. *(***Q3, IF- 0.5**)

    (Здобувач брав участь у постановці задачі. Йому належать результати експериментальних вимірювань спектрів свічення та збудження люмінесценції, опрацювання цих спектрів, а також інтерпретація одержаних результатів та висновки)

22. Cr-related centers in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystals / L. Kostyk, **A. Luchechko**, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, B. Kuklinski // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol.129. – P.312–316. (**Q2, IF-2.041**)

    (Здобувач брав участь у постановці задачі, провів вимірювання спектрів свічення при збудженні Х-променями, кривих термостимульованої люмінесценції, кривих оптичного знебарвлення, а також інтерпретацію одержаних результатів та сформулював висновки)

23. Technological approaches for improving thermoluminescent properties of the Czochralski-grown $YAlO_3$-Mn crystals / Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Bercowski, D. Sugak, **A. Luchechko**, S. Warchol // Journal of Crystal Growth. -2008. -Vol. 310. -P. 3219-3223. (**Q1, IF-1.902**)

    (Здобувачу належать результати вимірювання спектрів свічення при збудженні Х-променями залежно від технологічних особливостей отримання кристалів, проведена інтерпретація результатів)

24. The recombination channels of luminescence excitation in YAG:Yb single crystalline films / Ya.M. Zakharko, **A.P. Luchechko**, S.B. Ubizskii, I.I. Syvorotka, N.V. Martyniuk, I.M. Syvorotka // Radiation Measurements. -2007. -Vol. 42, Issues 4-5. -P. 843-846. (**Q2, IF-1.114**)

    (Здобувач брав участь у постановці задачі, виконав вимірювання температурних залежностей інтенсивності свічення, кривих

термостимульованої люмінесценції, а також провів інтерпретацію одержаних результатів, запропонував механізми рекомбінаційних процесів)

25. Optical observation of the recharging processes of manganese ions in $YAlO_3$:Mn crystals under radiation and thermal treatment / Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, D. Sugak, **A. Luchechko**, M. Berkowski, S. Warchol, R. Jakiela // Journal of Physics: Condensed Matter. -2006. -Vol. 18, № 23. -P. 5389-5403. (**Q1, IF-2.2**)
(Здобувачу належать результати впливу співлегування іонами Si^{4+} на спектри свічення при збудженні X-променями,, інтерпретація одержаних результатів)

Статті у реферованих фахових виданнях

26. Люмінесценція кристалів β-Ga_2O_3, легованих хромом / **А.П. Лучечко**, В.І. Васильців, Л.В. Костик, О.В. Цвєткова, Б.В. Павлик // Журнал фізичних досліджень. – 2019. – Т. 23, № 3. – Р. 3301(1-6). (**Scopus)**
(Дисертанту належить постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень, інтерпретація одержаних результатів, висновки роботи)

27. Thermally stimulated luminescence and conductivity of β-Ga_2O_3 crystals / **A. Luchechko,** V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2019. – Vol. 11, No 3, – P. 03035 (1-7). (**Scopus)**
(Дисертант брав участь у постановці задачі, вимірюваннях кривих ТСЛ та ТСП, інтерпретації одержаних результатів; йому належать висновки роботи)

28. Термостимульована люмінесценція та термостимульована деполяризація шпінелей $MgGa_2O_4$ / О.П. Кравець, Р.М. Лис, О.В. Цвєткова, **А.П. Лучечко**, Б.В. Павлик // Журнал фізичних досліджень. – 2018. –Т. 22. – Р. 1602(1-7). (**Scopus)**
(Дисертанту належить постановка задачі, брав участь у вимірюваннях кривих ТСЛ, інтерпретації одержаних результатів, запропонував механізм виникнення ТСЛ)

29. Елементно-фазові та структурні дослідження полікристалічних поверхонь сполук системи β-Ga_2O_3-SnO_2 / П.В. Галій, В.І. Васильців, **А.П. Лучечко**,

П. Мазур, Т.М. Ненчук, О.В. Цвєткова, І.Р. Яровець // Журнал нано- та електронної фізики. – 2018. – т. 10, № 5. – С. 05039-1 – 05039-8. (**Scopus)**

(Дисертант брав участь у постановці задачі та інтерпретації одержаних результатів)

30. **Лучечко А.П.** Структурні та оптико-люмінесцентні характеристики керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} / **А.П. Лучечко**, О.П. Кравець, О.В. Цвєткова // Журнал Нано- та Електронної Фізики. – 2017. – Том 9. – С. 01003(1-6). **(Scopus)**.

(Дисертанту належить постановка задачі, брав участь у вимірюваннях спектрів люмінесценції, інтерпретації одержаних результатів, сформулював висновки роботи)

31. Рекомбінаційна люмінесценція у полікристалах гадоліній галієвого гранату активованого іонами Tb^{3+} / **А. Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова, Б. Павлик // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Том 54. – С. 51-63.

(Дисертанту належить постановка задачі, вимірювання спектрів люмінесценції та кривих ТСЛ, інтерпретація одержаних результатів, механізми рекомбінаційних процесів, висновки роботи)

32. Люмінесцентна спектроскопія іонів Tb^{3+} у полікристалах гадоліній-галієвого гранату / Л. Костик , **А. Лучечко**, О. Цвєткова, Т. Теплий // Електроніка та інформаційні технології. – 2013. -Вип.3. –С. 47–53.

(Дисертантом виконана постановка експерименту та вимірювання спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції,, а також проведена інтерпретація одержаних результатів)

33. Цвєткова О. Отримання та спектрально-люмінесцентні властивості нанокристалічного гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$, легованого йонами Tb^{3+} / О. Цвєткова, Л. Костик, **А. Лучечко** // Електроніка та інформаційні технології. – 2012. – Вип.2. – С.65–70.

(Дисертантом виконана постановка експерименту та вимірювання спектрів люмінесценції при фото- та Х-променевому збудженнях, а також проведена інтерпретація одержаних результатів)

34. Глибокі рівні захоплення в кристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ з домішкою хрому / Л.В. Костик, Я.М. Захарко, О.В. Цвєткова, **А.П. Лучечко**, М.Р. Панасюк // Фізика і хімія твердого тіла. -2007. -Т.8, № 4. -С. 723-728

(Дисертантом виконана постановка експерименту та вимірювання кривих ТСЛ, а також проведена інтерпретація одержаних результатів, розраховано енергії активації)

Патенти України

35. Пат. № 123932 Україна, МПК C01G 15/00, H01L 31/08. Матеріал для фотоелектричних приймачів УФ-випромінювання / **Лучечко А.П.**, Васильців В.І., Цвєткова О.В., Костик Л.В., Шпопюк Я.О. Заявник і власник - Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201710247, заявл. 23.10.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.

(Дисертант брав участь у постановці експерименту, вимірюваннях електричних характеристик фоторезисторів на базі оксиду галію)

Матеріали конференцій, індексовані SCOPUS та/або Web of Science

1. Effect of Deep Trap Levels on Green Luminescence in β-Ga_2O_3 / V. Vasyltsiv, **A. Luchechko**, L. Kostyk, B. Pavlyk // Proceedings of the XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019). – September 16-18, 2019. – Lviv, Ukraine. – P. 303 – 306.

   (Дисертант брав участь у вимірювання кривих ТСЛ, їх опрацюванні, а також інтерпретації одержаних результатів)

2. Luminescence and Nanopores in Spinel $ZnGa_2O_4$ Ceramics Doped with Mn^{2+} Ions / O. Kravets, O. Zaremba, Ya. Shpotyuk, **A. Luchechko**, K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, O. Shpotyuk // Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018). – September 9-14, 2018. – Zatoka, Ukraine. – Part 1, P. 01SPN60-1-4.

   (Дисертант брав участь у постановці задачі, вимірюваннях люмінесцентних характеристик полікристалів та їх інтерпретації)

3. Growth and luminescent properties of $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ epitaxial films / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko and I.M. Syvorotka // International

Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2014): Book of Conference Proceedings, 26-30 May, 2014 – Lviv, Ukraine, 2014. – P. 151-152.

(Здобувачу належить результати спектрально-кінетичних досліджень і їхня інтерпретація, висновки роботи. Брав участь у постановці задачі.)

4. Luminescence of Bi^{3+} Ions in GGG Epitaxial Films / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko and I.M. Syvorotka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2012): Proceedings, 3-7 September, 2012 – Lviv, Ukraine, 2012. – P. 215-216.

(Здобувачу належить постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень, інтерпретація результатів, висновки роботи)

Матеріали та тези доповідей на конференціях

40. Nanoscale multi-experimental investigation of Eu^{3+} and Mn^{2+} co-doped $ZnGa_2O_4$ and $MgGa_2O_4$ phosphors / O. Kravets, O. Zaremba, Ya. Shpotyuk, **A. Luchechko**, K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, O. Shpotyuk // 7th International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019): Book of Abstracts, 27-30 August 2019. - Kyiv, Ukraine, 2019. - P. 595.
41. Luminescence Properties and Decay Kinetics of Mn^{2+} and Eu^{3+} Ions in $MgGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$ Ceramics / D. Sugak, **A. Luchechko**, N. Martynyuk, O. Kravets, A.I. Popov, S. Ubizskii // International Conference of Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2018): Book of Abstracts, 2-5 October 2018. – Riga, Latvia, 2018. – P. 161.
42. Compact TL-OSL reader for YAP:Mn detectors / D. Afanassyev, V. Rabyk, Ya. Zhydachevskyy, **A. Luchechko**, S. Ubizskii // 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2018): Book of Abstracts, 9-14 September 2018. – Prague, Czech Republic, 2018. – P. 190.
43. Studies of Mn^{2+}-doped $MgGa_2O_4$ phosphor for TL and OSL dosimetry / **A. Luchechko**, Ya. Zhydachevskyy, D. Maraba, S. Ubizskii, E. Bulur, O. Kravets // The Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced

Spectroscopy and Optical Materials (PS-IWASOM): Book of Abstracts, 9-14 July 2017. – Gdańsk, Poland, 2017. – P. 149.

44. Pulsed OSL readout of detectors based on $YAlO_3$: Mn crystals / Y. Zhydachevskyy, **A. Luchechko**, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // Fifth international conference on radiation and applications in various fields of research (RAD-2017): Book of Abstracts, 12-16 June 2017. – Budva, Montenegro, 2017. – P. 173.
45. Deep levels in β-Ga_2O_3 single crystals doped with Mg^{2+} ions / **A. Luchechko,** V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2017): Book of Abstracts, May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 56.
46. Luminescent and structural studies of $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders doped with different concentrations of Yb^{3+} ions / I.I. Syvorotka, **A.P. Luchechko**, D.Yu. Sugak, L.O. Vasylechko, Ya.A. Zhydachevskii, S.B. Ubizskii, A. Suchocki // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2017): Book of Abstracts, May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 89.
47. The effect of annealing and ytterbium concentrations on the spectral and structure characteristics of $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders / I.I. Syvorotka, **A.P. Luchechko**, D.Yu. Sugak, L.O. Vasylechko, Ya.A. Zhydachevskii, S.B. Ubizskii, A. Suchocki // International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017): Book of Abstracts, 23-26 August, 2017. – Chernivtsi, Ukraine, 2017. – P. 312.
48. Optical bleaching in YAP single crystals doped with manganese ions // **A. Luchechko**, Ya. Zhydachevskii, M. Glowacki, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // 19th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM2016.- July 10 - 15, 2016. - Lion, France, 2016. - Tu-P-51.
49. **Luchechko A.** Luminescence investigations of $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} and $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} compounds with spinel structure / **A. Luchechko**, O. Kravets, I. I. Syvorotka // 19th Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids DPC2016.- July 17-22, 2016. - Paris, France, 2016. – P. 109.

50. Green emitting $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} nanoparticles phosphor: synthesis, structure and luminescence / **A. Luchechko**, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova**,** O. Kravets // International research and practica conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO2016. - August 24-27, 2016. - Lviv, Ukraine, 2016. – P. 392.
51. Time-resolved luminescence studies of Mn^{2+} ions in $YAlO_3$ / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // 18th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD-18).- July 3-8, 2016. -Munich, Germany, 2016. – MAT-P-37.
52. Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі, активовані іонами Mn^{2+} / О. Кравець, **А. Лучечко**, Л. Костик, О. Цветкова, О. Тузяк // Матеріали VII-ої Українсько-польської науково-практичної конференції “Електроніка та інформаційні технології” (ЕлІТ-2015), 27-30 серпня 2015 р., – Львів-Чинадієво, Україна, 2015. – С.181-184.
53. Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel / **A. Luchechko**, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015): Book of Abstracts, 20-25 September, 2015. Tartu, Estonia, 2015. – Tu-P-42.
54. Dosimetry application of the $YAlO_3$:Mn based materials / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, N. Martynyuk, A. Morgun, A. Barcz, S. Ubizskii, V. Chumak, M. Berkowski, A. Suchocki // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015):Book of Abstracts, 20-25 September, 2015. Tartu, Estonia, 2015. – WE-P-37.
55. **Luchechko A.** Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions in $Lu_3Ga_5O_{12}$ garnet / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, I.M. Syvorotka // The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM 2015): Book of Abstracts, 31st August - 4th September, 2015. Budva, Montenegro, 2015. – P. 238.
56. TL/OSL detectors based on $YAlO_3$:Mn crystals and ceramics / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, N. Martynyuk, M. Berkowski, S. Ubizskii, A. Suchocki // Third International Conference on radiation and applications in various fields of research

(RAD 2015): Book of Abstracts, 8-12 June, 2015. Slovenska Plaza, Bubva, Montenegro, 2015. – P. 157.

57. Luminescence spectroscopy of $MgGa_2O_4$ spinel co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / **A. Luchechko**, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS 2015): Book of Abstract, 12 – 15 September, 2015. − Lviv. Ukraine, 2015.− P.42.

58. Кравець О. Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі, активовані іонами Eu^{3+} / О. Кравець, **А.Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (ЕВРИКА-2015): Тези доповідей, Львів, 13–15 травня 2015. – Львів, Україна, 2015. – С. В9.

59. Спектральні характеристики іонів Tb^{3+} в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ / О. Павлюк, **А.Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014: Тези доповідей, Львів, 15–17 травня 2014. – Львів, Україна, 2014. - С.72.

60. Kostyk L.V. Luminescence characteristics of Tb^{3+} doped nano- and polycrystalline ceramics of $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet / L.V. Kostyk, **A.P. Luchechko**, O.V. Tsvetkova // 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014): Book of Abstracts, 13-18 July, 2014. – Wroclaw, Poland, 2014. – P. 75.

61. Kostyk L. Photoluminescence of Tb^{3+} ions in nanocrystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$ / L. Kostyk, **A. Luchechko**, O.Tsvetkova // The XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Book of Proceedings. May 20 – 25, 2013. − Ivano-Frankivsk, Ukraine. 2013. − P. 391.

62. Рибак С. Вплив відновного відпалу на оптико-люмінесцентні властивості плівок YAG: Yb / С. Рибак, А. Лучечко, І. Сиворотка // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013: Тези доповідей, Львів, 15-17 травня 2013. – Львів, Україна, 2013. – В2.

63. Growth and luminescent properties of Eu-doped epitaxial films based on $Lu_3Ga_5O_{12}$ for X-ray converter / I.I. Syvorotka, **A. Luchechko**, I.M. Syvorotka, Ya. Zakharko // 8-th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR-2012) : Book of Abstracts, 10-14 September, 2012. – Halle (Saale), Germany, 2012. – P-Thu-27.
64. Kostyk L. Rekombination luminescence in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystalline ceramics doped with Tb^{3+} / L. Kostyk, **A. Luchechko**, O. Tsvetkova // The XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS) : Book of Abstract, September 12 – 15, 2012. − Lviv, Ukraine, 2012.− P.87.
65. Люмінесцентна спектроскопія європію в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ / В. Родич, **А. Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012: Тези доповідей, Львів, 19–22 квітня 2012. – Львів, Україна, 2012. - С.11.
66. **Лучечко А.** Рекомбінаційна люмінесценція в полі- та нанокераміках $Gd_3Ga_5O_{12}$ легованих іонами Tb^{3+} / **А. Лучечко**, Л.Костик, О.Цвєткова // Матеріали IV науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2012): Тези доповідей, 30 серпня-2 вересня 2012. − Львів-Чинадієво, 2012. − С.148-149.
67. Synthesis and investigations of gadolinium-gallium garnet nanomaterials / B.Pavlyk, O.Tsvetkova, S.Varvarenko, **A.Luchechko**, L.Kostyk // XIII Міжнар. конф. з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (МКФТТПН-XIII) : Тези доповідей, 16-21 травня 2011. – Івано-Франківськ, 2011. – P. 290.
68. Peculiarities of Yb^{3+} luminescence in LPE grown $Y_3Al_5O_{12}$ epitaxial films / **A.Luchechko**, I.I.Syvorotka, S.Ubizskii, Ya.Zhakharko, I.M. Syvorotka // IV International Workshop "PHYSICAL ASPECTS OF THE LUMINESCENCE OF COMPLEX OXIDE DIELECTRICS" (LOD 2011) : Book of Abstract, Oct. 3-8, 2011. – Partenit, Ukraine, 2011. – P. 450.
69. Syvorotka I.I. Comparison optical-luminescent properties of GGG:Cr,Mg films grown by LPE method from PbO and Bi_2O_3 based flux / I.I.Syvorotka, **A. Luchechko**, Y.Zakharko, I.M.Syvorotka. // Матеріали Всеукр. наук.-

технічна конф. з міжнар. участю “ Лазерні технології. Лазери та їх застосування”: тези доповідей, 21-24 червня 2011. –Трускавець, Україна. – P.39-40.

70. Luminescence of Nanocrystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$ Powders / **A. Luchechko**, S. Varvarenko, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A. Vas’kiv // XVI International seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS’10) / Book of Abstract, 6–9 June 2010. Lviv, Ukraine, 2010. – P. 78.
71. Optical-luminescent studies of $Gd_3Ga_5O_{12}$ epitaxial films doped with chromium and magnesium ions / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko, I.M. Syvorotka, D. Sugak // 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010) / Book of Abstract, 12–16 July 2010. Pecs, Hungary, 2010. – P. 193.
72. Optical absorption and luminescence of chromium doped $Gd_3Ga_5O_{12}$ epitaxial films / Ya. Zakharko, I.I. Syvorotka, **A. Luchechko**, I.M. Syvorotka, D. Sugak, M. Vakiv // International Scientific Workchop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2009)” : Book of Abstracts, 22-26 June, 2009. – Lviv, Ukraine, 2009. – P. 86.
73. Thermo- and Photostumilated Processes in $Gd_3Ga_5O_{12}$ ceramics / L. Kostyk, **A. Luchechko**, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova // 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials / Book of Abstracts, 31 August-6 September, 2008. - Lviv, Ukraine, 2008. – P.108-109.
74. **Лучечко А.** Люмінесцентні властивості епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr, Mg. / **А. Лучечко**, І. Сиворотка, Ю. Кісіль // Тези міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2008. 19-21 травня 2008. Львів, Україна. - 2008. – D4.
75. Synthesis and TSL study of $Gd_3Ga_5O_{12}$ ceramics / L. Kostyk, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, **A. Luchechko** // International Conf. Crystal materials 2007 (ICCM 2007) / Book of Abstracts, September 17-20, 2007. – Kharkov, Ukraine. 2007.- P.91.

76. Deep traps in $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet doped with Yb and Cr / **A. Luchechko**, Ya. Zakharko, L. Kostyk, O. Tsvetkova // 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR' 2006) / Book of Abstracts. - June 19-23, 2006. –Lviv, Ukraine. -2006. – P.197.

ABSTRACT

Luchechko A.P. Non-equilibrium electronic photo- and thermally stimulated processes in oxide materials of functional electronics based on gallium and aluminum. – Manuscript copyright.

Thesis for the scientific degree of Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics, Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The dissertation is devoted to solving an important scientific problem related to clarifying the photo- and thermally stimulated electronic processes features, in particular, establishing the mechanisms of luminescence and excitation energy transfer, studying the nature of trap levels and recombination centers of charge carriers in gallium and aluminum oxides doped with transition (Cr^{3+}, Mn^{2+}) and rare-earth (Tb^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}) metals.

Detailed investigations of the spectroscopic properties of Cr^{3+} ions in β-Ga_2O_3:0.05% Cr^{3+} single crystals have been performed in the temperature range 4.5–550 K. The vibronic sidebands of R-lines with amplitude of less than 5% of the R_1 line at a temperature of 4.5 K cover the region of 700–735 nm. The temperature dependencies of the luminescence intensity and the decay time of Cr^{3+} ions indicate the same mechanism of quenching of R-lines intensity and shortening of lifetime for ^2E of Cr^{3+} ions. The temperature dependence of the R_1-line decay time of β-Ga_2O_3:Cr^{3+} with maximal temperature coefficient $|\Delta\tau/\Delta T| = 0.023$ ms/K at 120 K and maximal specific sensitivity $|(\Delta\tau/\Delta T)\tau^{-1}| = 0.017$ K^{-1} at 160 K indicates an application potential of this phosphor for low-temperature fluorescence thermometry.

The samples under study were subjected to annealing in an atmosphere of oxygen or argon. The obtained photoluminescence emission spectra are typical for β-Ga_2O_3 single crystals: they contain the broad emission band of the host at 320-550 nm as well as a weak luminescence with maximum at 700 nm due to the unintentional Cr^{3+} impurities. After exposure to X-ray radiation, the samples exhibit intense thermally stimulated luminescence (TSL) at the temperature range of 85-500 K. The thermally stimulated conductivity (TSC) curves are in good agreement with the results of the TSL study. Three low-temperature peaks at 116, 147 and 165 K are present in TSL and TSC curves of these crystals. The depths of the traps responsible for these peaks are 0.15, 0.2 and 0.3 eV, respectively. The high-temperature TSL peaks at 354, 385 and 430 K with corresponding activation energies of 0.84, 1.0 and 1.1 eV were observed in samples annealed in argon or oxygen atmospheres. A correlation between annealing of crystals in oxidizing and inert atmospheres and intrinsic defects in single crystals β-Ga_2O_3 has been established.

The TSL peaks at 354 K and 385 K are also dominant in Mg^{2+} doped crystals. The correlation between doping with Mg^{2+} ions and the local energy levels of the intrinsic structural defects of β-Ga_2O_3, which are responsible for the TSL peaks and photoconductivity (PC), is established. A band scheme of local levels of β-Ga_2O_3:Mg^{2+} crystals responsible for TSL and PC is proposed. The nature of TSL peaks and the appropriate PC excitation bands are discussed.

Based on the correlation between the Cr^{3+} concentration and light sum accumulated in the thermoluminescence (TL) glow peak at 285 K, it was concluded that doping of β-Ga_2O_3 with Cr^{3+} ions leads to the formation of electron traps manifested in this peak. The activation energy of peak at 285 K is equal to E_c-0.55 eV. The high-temperature TL glow peak at 385 K (Ec-0.94 eV) is related to oxygen vacancies which are created in gallium oxide doped by Mg^{2+} ions to compensate for the negative charge formed by the substitution of gallium sites by magnesium ions. The co-doping of β-Ga_2O_3 crystals with Cr^{3+} and Mg^{2+} impurities leads to the appearance of a new TL glow peak at 320 K with an energy E_c-0.7eV. It is suggested that this peak

is formed by defect complex, in particular, oxygen vacancies with Cr^{3+} and/or Fe^{3+} ions.

The PC spectra of β-Ga_2O_3 single crystals recorded in polarized light are different for the E‖b and E⊥b orientations of the electric vector of light wave E with respect to the b axis of the crystal. Anisotropy of PC is utilized to create a dual-channel UV photodetector with maximum channel sensitivity centered at 245 and 262 nm, for the E‖b and E⊥b orientations, respectively.

The luminescence excitation spectra, emission spectra under photo-and X-ray excitations, luminescence decay kinetics and TSL of $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr^{3+} garnet polycrystalline samples have been analyzed. It was established that the spectrum of Cr^{3+} ion emission were present in all TSL peaks. The activation energies of traps that are responsible for the appearance of TSL in the region 295–600 K were estimated. It is shown that delocalization of electrons from the Cr^{3+}e traps leads to the appearance of TSL peak at 390 K. The nature of other high-temperature TSL peaks is discussed. The influence of visible light on the TSL intensity of the preliminary X-ray irradiated samples is shown. The obtained results of TSL studying in $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr^{3+} polycrystals correlate well with TSL of β-Ga_2O_3 crystals. Along with the luminescence of Cr^{3+} ions, an emission of Bi^{3+} impurity, which is included in the films as a component of the flux during growing is observed in the epitaxial films $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr^{3+} and $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr^{3+}, Mg^{2+}. Peculiarities of excitation energy transfer in $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr^{3+} and $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi^{3+} epitaxial films were analyzed

The luminescent characteristics of Tb^{3+} ions in gadolinium-gallium garnet as a promising phosphor were studied. The emission spectra of $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystals with Tb^{3+} impurity at UV and X-ray excitations are represented by a number of intense narrow bands in the spectral region of 380–650 nm, which correspond to $^5D_3$ and $^5D_4$-^7F_j transitions in Tb^{3+} ions. Increasing of Tb^{3+} ions concentration from 0.1 to 1.0 mol.% leads to an increase in the intensity of the lines of green emission in the spectral range of 480-650 nm. Along with the luminescence of the activator, weak emissions of the matrix and uncontrolled Cr^{3+} impurity are observed. The influence of Tb^{3+} ions on

the TSL curve of $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet in the temperature range of 90-500 K is discussed. The mechanisms of radiative recombination are proposed.

Nanoceramics of $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet doped with 1 mol.% Tb^{3+} ions was synthesized via co-precipitation method. X-ray diffraction measurements confirmed the formation of the garnet structure in all investigated samples. Atomic force microscopy surface images and grain-size distribution diagrams of $Gd_3Ga_5O_{12}$:1mol.% Tb^{3+} nanoceramics with 300 and 400 g/mol of polyethylene glycol (PEG) were obtained. The relationship between the content of polyethylene glycol and the particle size of $Gd_3Ga_5O_{12}$:Tb^{3+} phosphors was revealed. It was established that the increasing of PEG content leads to the decreasing of the emission intensity at 546 nm ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transitions). The broad excitation band caused by spin-forbidden (λ_m = 295 nm) 4*f*-5*d* transitions in Tb^{3+} ions was additionally observed in the photoluminescence excitation spectra of $Gd_3Ga_5O_{12}$:Tb^{3+} microceramics. At the same time, the intensity of the green emission of nanoceramics is significantly higher.

Yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) doped with Yb^{3+} ions is of particular interest, in the first place, as an active medium for high-power near-IR solid-state lasers. Therefore, the study of the luminescent characteristics of these ions in garnet were performed. In particular, absorption and emission spectra, luminescence decay kinetics and thermostimulated luminescence of X-ray irradiated $Y_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+} single crystalline films were studied. Two emission bands peaked at 420 and 488 nm have been detected in the investigated films. The strong thermal quenching of luminescence band at 488 nm was observed above 160 K. The influence of growth conditions and annealing in air on the photoluminescence of Yb^{3+} ions in the IR spectral region have been established. The recombination mechanisms of Yb^{3+} ions *f-f* transitions of excitation are discussed.

The photoluminescence spectra and the photoluminescence decay kinetics of Yb^{3+} ions in $Y_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+} nanopowders obtained by sol–gel synthesis (with 5, 10, 15 and 30 at.% of Yb^{3+} ions) were also studied at room temperature. It was revealed that powders calcined in air atmosphere at lower (1000°C) temperature possess a small

amount of Yb^{3+} ions occupying the octahedral sites of Al^{3+} ions, whereas the materials calcined at 1200°C form the proper $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ solid solution.

The polycrystalline magnesium ($MgGa_2O_4$) and zinc ($ZnGa_2O_4$) gallates doped or co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions, which are promising phosphors, are characterized using a multi-experimental approach. In particular, the obtained samples have been characterized employing the methods of X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and luminescent spectroscopy. The successful formation of the spinel structure in all studied samples has been established. Morphology investigations with transmission electron microscopy (TEM) show irregularly shaped grains and grain boundaries with a homogeneous distribution of Eu^{3+} ions in grains.

Both Mn^{2+} and Eu^{3+} co-doped samples show a broad multi-color luminescence in 350–650 nm range under 240 nm and 270–300 nm excitations. Blue emission is concluded to originate from host defects, whereas green emission and narrow lines in the red region of the spectrum are attributed to Mn^{2+} and Eu^{3+} ions, respectively. The intensity of the band of natural luminescence depends on the type of matrix and is dominated by magnesium gallate, which is characterized by inversion of the structure. The influence of E^{3+} ion concentration and luminescence excitation wavelength on the relative intensity of separate emission bands has been investigated. The intensity ratio of Eu^{3+} emission lines confirms the high asymmetry around Eu^{3+} ions. The peculiarities of excitation energy transfer from the matrix to activator ions have been studied. Chromatic diagrams of gallate polycrystals emission showed the ability to control the color of the luminescence at changing of the impurities concentration and the wavelength of excitation..

Excitation and emission spectra as well as luminescence decay kinetics of $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ epitaxial films grown by liquid phase epitaxy (LPE) method from Bi_2O_3-B_2O_3 flux were studied under UV excitation. The photoluminescence spectra of Eu^{3+} ions in these films are characteristic to the *f-f* transition in the Eu^{3+} ions that occupied dodecahedral sites in the garnet structure. The predominant emission intensity of magnetic dipole transitions at 593 nm indicates a high symmetry of the

local environment of Eu^{3+} ions in comparison to the galactic polycrystals. The efficient energy transfer between $Bi^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$ is observed at the excitation of $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ films emission in the band near 290 nm associated with Bi^{3+} ions.

Phosphors activated with Mn^{2+} ions are of high importance among others oxide phosphors for various kinds of applications, in particular, for radiation dosimetry. It is shown that deep traps in $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ and $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ are stable and can be used in dosimetry. At the same time, shallow traps are responsible for the long afterglow of gallates. Considerable attention is paid to the study of the phenomenon of optically stimulated luminescence (OSL) in magnesium and zinc gallates, as well as yttrium orthoaluminate ($YAlO_3$) activated by Mn^{2+} ions. It was shown that electrons and holes generated in these materials under the exposure to ionizing radiation are localized at the shallow and deep traps or recombination centers and, under optical stimulation, participate in OSL. The irradiation dose readout can be realized by optical stimulation in continuous-wave or pulse-modulated modes. Time-resolved optically stimulated luminescence (TR-OSL) from pre-irradiated samples were investigated using a green light emitting diode ($\lambda \sim 525$ nm) as stimulation light source.

Dose dependence of the integrated signal of time-resolved OSL of the $YAlO_3:Mn^{2+}$ single crystals demonstrates that the dose-response remains linear at radiation doses up to almost 1 kGy, which is important for application of yttrium orthoaluminate doped with Mn^{2+} ions in the dosimetry of ionizing radiation.

The results obtained in this dissertation can be used for the predicted modification of luminescent and electrical properties of oxide materials of functional electronics based on gallium and aluminum by changing the defective structure, type, and concentration of impurities, which is important for practical application.

Keywords: photo- and thermally stimulated processes, luminescence, photoconductivity, excitation energy transfer, oxides, transition metals, rare-earth elements, trap and recombination centers of charge carrier, shallow and deep traps, phosphors, OSL dosimetry.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ 33

ВСТУП 34

РОЗДІЛ 1. ФОТО- ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ ЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ В ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛАХ, АКТИВОВАНИХ ІОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ 44

1.1. Основні характеристики, функціональні властивості та застосування оксиду галію 44

1.1.1. Методи одержання та електрофізичні властивості оксиду галію **44**

1.1.2. Оптико-люмінесцентні властивості оксиду галію **48**

1.1.3. Застосування оксиду галію **51**

1.2. Спектроскопія іонів хрому, тербію та ітербію в оксидах зі структурою гранату 54

1.3. Основні характеристики оксидів зі структурою шпінелі 61

1.3.1. Структурні та оптико-люмінесцентні властивості сполук AB_2O_4 **61**

1.3.2. Люмінесценція іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} у сполуках зі структурою шпінелі **65**

1.4. Явище оптично-стимульованої люмінесценції (ОСЛ) 68

1.4.1. Методика та особливості реєстрації ОСЛ **68**

1.4.2. Методи зчитування ОСЛ відгуку **73**

1.4.3. Особливості використання методики ОСЛ **78**

1.5. Висновки до розділу 1 80

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ 82

2.1. Особливості отримання галій та алюміній вмісних оксидів 82

2.1.1. Отримання та структурні дослідження кристалів β-Ga_2O_3 ..... **82**

2.1.2. Монокристали $YAlO_3$, отримані методом Чохральського **84**

2.1.3. Монокристалічні плівки гранатів, отримані методом РФЕ 84

2.1.4. Технологія синтезу полікристалів оксидів 85

2.1.5. Отримання нанокристалічного гадоліній-галієвого гранату..... 87

2.2. Методики експериментальних досліджень 89

2.2.1. Методики дослідження структури та морфології полікристалічних зразків 89

2.2.2. Методики проведення спектрально-люмінесцентних досліджень при УФ- , ІЧ та Х-променевому збудженнях..... 90

2.2.3. Методики дослідження низькотемпературної люмінесценції та кінетики загасання свічення. 91

2.2.4. Методика ТСЛ та ОСЛ досліджень 92

2.3. Результати структурних досліджень полі- та нанокристалічних зразків 92

2.3.1. Вивчення структури полікристалів $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ та твердих розчинів на їхній основі 92

2.3.2. Структурні дослідження нанопорошків та нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$..... 97

2.4. Висновки до розділу 2 102

РОЗДІЛ 3. ФОТО- ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ В КРИСТАЛАХ β-Ga_2O_3 103

3.1. Спектроскопія іонів Cr^{3+} в кристалах β-Ga_2O_3 103

3.2. Дефекти та термостимульовані процеси в нелегованих монокристалах β-Ga_2O_3 117

3.3. Фотопровідність, плиткі та глибокі пастки в монокристалах β-Ga_2O_3, легованих іонами Mg^{2+} 129

3.4. Взаємозвязок між оптико-люмінесцентними властивостями та провідністю кристалів β-Ga_2O_3:Cr^{3+}..... 139

3.5. Вплив домішок Cr^{3+} та Mg^{2+} на термолюмінесценцію та глибокі пастки в кристалах β -Ga_2O_3 148

3.6. Двоканальний приймач УФ-випромінювання на основі β-Ga_2O_3.... 154

3.7. Висновки до розділу 3 159

РОЗДІЛ 4. ФОТО ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ ОКСИДАХ З СТРУКТУРОЮ ГРАНАТУ, АКТИВОВАНИХ ІОНАМИ ХРОМУ, ТЕРБІЮ ТА ІТЕРБІЮ 161

4.1. Люмінесценція та центри захоплення в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ 161

4.2. Оптичне поглинання і люмінесценція епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr,Mg$ 172

4.3. Особливості люмінесценції іонів Bi^{3+} у епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$ 179

4.4. Рекомбінаційна люмінесценція полікристалів та нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ 182

4.5. Фотолюмінесцентна спектроскопія іонів Tb^{3+} в нанокераміці та полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0 мол.% Tb^{3+} 192

4.6. Рекомбінаційні канали збудження люмінесценції в монокристалічних плівках $Y_3Al_5O_{12}:Yb$ 197

4.7. Внутрішньоцентрова люмінесценція епітаксійних плівок $Y_3Al_5O_{12}:Yb$ 203

4.8. Вплив відпалу та концентрації ітербію на фотолюмінесценцію нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}:Yb$ 206

4.9. Висновки до розділу 4 212

РОЗДІЛ 5. ЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ ШПІНЕЛЕЙ $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4:Mn^{2+}$, Eu^{3+} ТА ГРАНАТУ $Lu_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ 214

5.1. Особливості фотолюмінесценції та її збудження у полікристалах $MgGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} 214

5.2. Кінетики загасання домішкової фотолюмінесценції у полікристалах $MgGa_2O_4$ 220

5.3. Спектри фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції кераміки $ZnGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} 223

5.4. Люмінесцентна спектроскопія твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} 229

5.5. Особливості люмінесценції іонів Eu^{3+} в епітаксійних плівках $Lu_3Ga_5O_{12}$ 237

5.6. Висновки до розділу 5 241

РОЗДІЛ 6. ТСЛ ТА ОСЛ В ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛАХ АКТИВОВАНИХ ІОНАМИ Mn^{2+} 244

6.1. Фото- та термостимульовані процеси у галатах магнію та цинку активованих іонами Mn^{2+} 245

6.1.1. Фото- та термостимульована люмінесценція галату $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ 245

6.1.2. Часово-роздільна оптично-стимульована люмінесценція в $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ 251

6.1.3 Особливості фотолюмінесценції, післясвічення та ТСЛ в $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 255

6.1.4. Реєстрація часово-роздільної ОСЛ в кераміці $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ 262

6.2. Люмінесцентні властивості монокристалів $YAlO_3$ активованих іонами марганцю 265

6.2.1. Спектри свічення та криві ТСЛ монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ 265

6.2.2 ОСЛ в режимі неперервної стимуляції в монокристалах $YAlO_3:Mn^{2+}$ 269

6.2.3. Дозові залежності часово-роздільної ОСЛ у монокристалах $YAlO_3:Mn$ 273

6.3. Висновки до розділу 6 280

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ 286

ДОДАТОК А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ 320

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ЕДХ – енергетична дисперсійна Х-променева спектроскопія

УФ – ультрафіолетовий

ІЧ – інфрачервоний

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ФЛ – фотолюмінесценція

ФЕП – фотоелектронний помножувач

ТСЛ – термостимульована люмінесценція

ТСП – термостимульована провідність

ОСЛ – оптично-стимульована люмінесценція

ІВ – іонізуюче випромінювання

ТЛД – термолюмінесцентна дозиметрія

РЗЕ – рідкісноземельний елемент

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

E_g – енергія ширини забороненої зони

ЛПЕ – лінійна передача енергії

CW-OSL – continuous wave OSL

LM-OSL – linearly modulated OSL

POSL – pulsed OSL

CIE – Commission Internationale de l'Éclairage

ВСТУП

Актуальність теми. Оксидні матеріали функціональної електроніки протягом останніх років продовжують привертати особливу увагу дослідників своїми унікальними фізико-хімічними властивостями. Серед таких матеріалів важливе місце займають галій- та алюмінійвмісні оксиди, що зумовлено їхнім практичним застосуванням у різних галузях науки і техніки. Зокрема, оксиди зі структурою гранату, перовскіту та шпінелі, володіють високою фоточутливістю та ефективною люмінесценцією і широко використовуються як електро- та катодолюмінофори, кристалофосфори, активні середовища оптичних квантових генераторів. Сцинтилятори та дозиметри на основі таких оксидних матеріалів мають високу термічну, хімічну та радіаційну стійкість. З іншого боку, галійвмісні оксиди, за певних умов отримання і легування, можуть додатково володіти напівпровідниковими властивостями, що робить їх перспективними матеріалами для створення приладів силової електроніки та оптоелектронних пристроїв, які працюють у далекій ультрафіолетовій ділянці спектра. Використання галійвмісних оксидів в електроніці суттєво підвищує вимоги до чистоти матеріалів, присутності в них власних та домішкових дефектів, які визначають робочі характеристики приладів.

Ефективність застосування вказаних сполук суттєво залежить від їхньої структурної досконалості та наявності іонів активаторів, а їхні властивості можна модифікувати завдяки легуванню, змінюючи умови синтезу або дією зовнішніх впливів. У цьому аспекті особливої актуальності набувають дослідження процесів дефектоутворення, стану власних і домішкових дефектів, впливу реальної структури на формування фізичних властивостей кристалів із наперед заданими параметрами. Останнім часом також актуальними є дослідження фізичних властивостей наноструктурованих оксидів, що, в значній мірі, стимулюються перспективою створення більш ефективних, порівняно з об’ємними аналогами, функціональних матеріалів та пристроїв.

Крім цього, квантовий вихід люмінесценції, ефективність перенесення енергії збудження від матриці до активаторних центрів, поява повільних компонент свічення, порогова енергія генерації лазерів також значною мірою визначаються наявністю локальних рівнів захоплення та рекомбінації носіїв заряду, які виявляються у фото- та термостимульованій люмінесценції.

Отже, успішному практичному використанню оксидних матеріалів на основі галію та алюмінію, а також створенню нових пристроїв на їхній основі, сприятиме чітке розуміння ролі власних дефектів структури та легуючих домішок у вищезгаданих фізичних процесах.

Попри значний обсяг досліджень у цій галузі, зазначена проблема ще безумовно потребує додаткового вивчення. Тому вивчення нерівноважних фото- та термостимульованих електронних процесів у оксидних матеріалах є актуальним напрямом функціонального матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі сенсорної та напівпровідникової електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка та відповідно до тематики держбюджетних науково-дослідних робіт:

– "Дефекти структури та їх асоціація і роль у формуванні властивостей складних оксидів" (номер державної реєстрації 0106U001319, термін виконання з 01.01.2006 по 31.12.2008);
– "Закономірності термо- і фотостимульованих процесів в монокристалах, полікристалах та нанокераміках складних оксидів" (номер державної реєстрації 0109U002083, термін виконання з 01.01.2009 по 31.12.2011);
– "Дослідження спектрально-люмінесцентних та кінетичних характеристик складних оксидів зі структурою граната" (номер державної реєстрації 0113U000874, термін виконання з 01.01.2013 по 31.12.2015);
– "Одержання та дослідження наносистем на основі халькогенідних напівпровідників з природними наноструктурованими матрицями" (номер

державної реєстрації 0117U001229, термін виконання з 1.01.2017 по 31.12.2019);

– “Розроблення зчитувача для індивідуальної пасивної ОСЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання на основі кристалів YAP:Mn^{2+}” (номер державної реєстрації 0117U004443, термін виконання з 1.01.2017 по 31.12.2018);

– “Фізичні процеси у матеріалах сенсорики на основі оксидів та халькогенідів, активованих рідкісно-земельними елементами” (номер державної реєстрації № 0118U003612, термін виконання з 01.01.2018 по 31.12.2020),

а також міжнародного проекту НАТО:

– "Нова дозиметрія для сортування потерпілих, що зазнали ураження іонізуючою радіацією" у рамках Програми “Наука заради Миру і Безпеки” (номер G4649, термін виконання з 10.11.2014 по 09.11.2017).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала у встановленні природи та механізмів люмінесценції, з’ясуванні закономірностей процесів захоплення та рекомбінації носіїв заряду в оксидах на основі галію та алюмінію, для отримання нових функціональних матеріалів для люмінесцентних пристроїв.

Для досягнення поставленої мети розв’язувалися такі **задачі**:

– встановлення реальної структури і дослідження морфології поверхні нано- та полікристалів оксидів на основі галію;

– вивчення особливостей люмінесценції при УФ- та/або Х-променевому збудженнях, спектрального складу свічення, а також температурних залежностей інтенсивності та часу загасання люмінесценції в діапазоні температур 4,5-300 K;

– з’ясування закономірностей впливу структурних дефектів та легуючих домішок перехідних (Cr^{3+}, Mn^{2+}) та рідкісноземельних елементів (Tb^{3+}, Yb^{3+}, Eu^{3+}) на люмінесцентні характеристики та особливості перенесення енергії збудження залежно від структури матриці та типу іонів домішок;

– встановлення механізмів захоплення та рекомбінації носіїв заряду у випадку високоенергетичного зона-зонного збудження та встановлення

природи локальних енергетичних рівнів, створених власними дефектами структури та домішковими іонами;

– розрахунок енергетичних параметрів центрів захоплення носіїв заряду, побудова моделей центрів свічення і нерівноважних фото- та термостимульованих електронних процесів в оксидах на основі галію та алюмінію;
– вивчення можливості та перспективи застосування ортоалюмінату ітрію, а також галатів магнію та цинку, легованих іонами Mn^{2+}, для ОСЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання;

Об'єктом дослідження слугували закономірності формування центрів люмінесценції, нерівноважні фото- та термостимульовані електронні процеси в оксидних матеріалах на основі галію (β-Ga_2O_3, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Lu_3Ga_5O_{12}$, $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$) та алюмінію ($Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$), легованих перехідними металами та рідкісноземельними елементами.

Предметом дослідження були люмінесцентні характеристики, спектральний склад свічення, процеси перенесення енергії збудження, центри захоплення та рекомбінації носіїв заряду в оксидах на базі галію та алюмінію.

Методи дослідження. Для розв'язання завдань та досягнення мети дисертації проведено комплексні дослідження з використанням методів Х-променевої дифракційної спектроскопії, растрової та трансмісійної електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, оптичної та люмінесцентної спектроскопії, термо- та оптично-стимульованої люмінесценції (ОСЛ), термостимульованої провідності, фотопровідності, кінетики загасання фотолюмінесценції. Люмінесцентні дослідження з високою спектральною роздільною здатністю в інтервалі температур 4,5-300 К проводились здобувачем на спектрофлуорометрі Horiba / Jobin-Yvon Fluorolog-3 в Інституті фізики Польської академії наук (м. Варшава, Польща), а результати часово-роздільної ОСЛ отримані здобувачем у лабораторії TOSL Близькосхідного технічного університету (м. Анкара, Туреччина).

Наукова новизна. У результаті комплексних досліджень люмінесцентних характеристик, фото- та термостимульованих електронних процесів в оксидах на основі галію та алюмінію у дисертації **вперше:**

1. Проведено детальний аналіз температурних залежностей положення та півширини R-ліній, інтенсивності люмінесценції R-ліній та широкої смуги свічення, а також часу загасання фотолюмінесценції іонів Cr^{3+} в монокристалах β-Ga_2O_3 в діапазоні температур 4,5-300 К. Розраховано фотолюмінесцентні параметри іонів Cr^{3+} в оксиді галію.
2. Показано, що в β-Ga_2O_3 плиткі донорні енергетичні рівні у забороненій зоні кристалу пов'язані з іонами міжвузлового галію поряд з неконтрольованими домішками кремнію та інших чотиривалентних іонів, а основними точковими дефектами, які створюють глибокі рівні захоплення електронів, є кисневі вакансії. Запропоновано зонну модель локальних рівнів у забороненій зоні оксиду галію.
3. Показано, що збільшення вмісту поліетиленгліколю в процесі синтезу нанокерамік $Gd_3Ga_5O_{12}$:Tb^{3+} спричиняє зменшення інтенсивності активаторного свічення при УФ- та високоенергетичному Х-променевому збудженнях. З'ясовано, що зростання інтенсивності випромінювання нанокерамік порівняно з полікристалами, в значній мірі, зумовлене відсутністю неконтрольованої домішки Cr^{3+}, яка створює конкуруючий канал втрати енергії збудження.
4. Показано, що термічна делокалізація електронів з асоціатів (Yb^{2+}-F^{+}) за температур, вищих 160 К, в монокристалічних плівках $Y_3Al_5O_{12}$, легованих іонами ітербію, призводить до гасіння люмінесценції при 480 нм та одночасного підсилення рекомбінаційного механізму збудження іонів Yb^{3+} в області *f-f* переходів у ближній ІЧ ділянці спектра.
5. З'ясовано механізми перенесення енергії збудження від матриці до іонів активаторів в полікристалах $MgGa_2O_4$:Eu^{3+}, Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$:Eu^{3+}, Mn^{2+}. Визначено, що в галатах магнію та цинку зі структурою шпінелі, одночасно легованих Mn^{2+} та Eu^{3+}, кількість та відносна інтенсивність

вузьких ліній випромінювання іонів Eu^{3+} відображають високу асиметрію кристалічного поля навколо цих іонів. Розраховано колірні діаграми свічення досліджених полікристалічних кристалофосфорів на основі галатів.

6. Встановлено, що необхідною умовою ефективної оптично-стимульованої люмінесценції в зеленій спектральній ділянці та тривалого післясвічення полікристалів $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ та $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ є наявність плитких та глибоких електронних пасток у забороненій зоні. Характер температурних залежностей часово-роздільної ОСЛ галатів магнію та цинку активованих іонами Mn^{2+} корелює з відповідними кривими ТСЛ.
7. Показано можливість часового розділення оптично-стимульованої люмінесценції та фотолюмінесценції монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ у режимі імпульсної модуляції та використання цього для ОСЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані у роботі результати можна використати при розробці люмінесцентних пристроїв функціональної електроніки, таких як люмінофори світла видимого спектрального діапазону для світлодіодів, активні елементи ОСЛ дозиметрів, флуоресцентні сенсори температури, детектори УФ-випромінювання.

Низькотемпературні дослідження показали, що монокристали β-$Ga_2O_3:Cr^{3+}$ є придатними для використання у безконтактній термометрії на основі вимірювання часу загасання люмінесценції іонів Cr^{3+} в інтервалі температур 80-250 К, а також при використанні змін інтенсивності R-ліній люмінесценції в температурному діапазоні 30-150 К. Виявлену анізотропію спектрів фотопровідності монокристалів β-Ga_2O_3 можна використати для виготовлення селективного двоканального приймача УФ- випромінювання нечутливого до світла видимого та ІЧ діапазонів (230-250 і 255-270 нм).

Колірні координати хроматичності мікро- та нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0мол.% Tb^{3+} є близькими до стандартних джерел випромінювання

зеленого кольору, що робить гранати, леговані іонами Tb^{3+}, придатними для генерування зеленої компоненти світла в світлодіодах білого видимого випромінювання. Полікристали $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, одночасно леговані іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, при збудженні УФ випромінюванням демонструють свічення зеленого та червоного кольору, інтенсивність та спектральний склад якого залежить від довжини хвилі збуджуючого світла та концентрації домішок, що можна використати для створення нових люмінофорів видимого спектрального діапазону.

Отримані експериментальні результати оптично-стимульованої люмінесценції ортоалюмінату ітрію $YAlO_3$, а також галатів магнію та цинку ($MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$), легованих іонами Mn^{2+}, показують добру перспективу застосування пропонованих матеріалів для радіаційної дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Одержані результати впроваджені у навчальний процес на факультеті електроніки та комп'ютерних технологій, і використовуються при викладанні відповідних дисциплін у бакалаврських та магістерських освітніх програмах.

Достовірність результатів та висновків забезпечена комплексом взаємодоповнюючих експериментальних методик із застосуванням, під час досліджень, сучасного обладнання та сертифікованих вимірювальних приладів, використанням апробованих теоретичних підходів, відтворюваністю результатів та їхнім узгодженням як між собою, так і з результатами інших авторів, ґрунтовним аналізом результатів, а також опублікуванням результатів у рейтингових журналах та апробацією на міжнародних наукових конференціях.

Особистий внесок здобувача.

Дисертація є узагальненням результатів досліджень, які були отримані особисто автором або при його визначальній участі в період з 2006 по 2020 роки.

Безпосередньо дисертантом одержано основні результати дисертаційної роботи, обґрунтовано актуальність, сформульовано мету та завдання роботи, вибрано об'єкти і методики дослідження, здійснено аналіз літературних даних, проведено інтерпретацію одержаних результатів.

В усіх працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить вирішальна роль у постановці задачі, вибір методик дослідження, результати вимірювання методами фотолюмінесценції, Х-променевої люмінесценції, оптично- та термостимульованої люмінесценції, аналіз експериментальних результатів, їхня інтерпретація, а також формулювання висновків. Більшість текстів спільних публікацій підготовлені автором особисто, а решта – за його безпосередньої участі.

Наукові положення, що виносяться на захист та висновки до роботи, сформульовані автором.

Апробація результатів дисертації. Результати та положення дисертації представлялись та обговорювались на таких вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах: 7th International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (27-30 August, 2019. – Kyiv, Ukraine); International Conference of Functional Materials and Nanotechnologies (2-5 October, 2018. – Riga, Latvia); 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (9-14 September, 2018. – Prague, Czech Republic); The Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (9-14 July, 2017. – Gdańsk, Poland); Fifth international conference on radiation and applications in various fields of research (12-16 June, 2017. – Budva, Montenegro); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (29 May – 2 June, 2017. – Lviv, Ukraine); International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (23-26 August, 2017. – Chernivtsi, Ukraine); 19th International Conference on Defects in Insulating Materials (10 – 15 July, 2016. – Lion, France); 19th Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (17-22 July, 2016. – Paris, France); International research and practical conference: Nanotechnology and Nanomaterials (24-27 August, 2016. – Lviv, Ukraine); 18th International Conference on Solid State Dosimetry (3-8 July, 2016. – Munich, Germany); VII Українсько-польська науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології” (27-30 серпня, 2015 р., − Львів-Чинадієво, Україна); 9th International Conference on Luminescent

Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (20-25 September, 2015. − Tartu, Estonia); Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (13–15 травня 2015. – Львів, Україна); The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (31st August - 4th September, 2015. − Budva, Montenegro); Third International Conference on radiation and applications in various fields of research (8-12 June, 2015. − Slovenska Plaza, Bubva, Montenegro); The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (12 – 15 September, 2015. − Lviv. Ukraine); Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (15–17 травня 2014. – Львів, Україна); 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (13-18 July, 2014. – Wroclaw, Poland); The XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (**May 20 – 25, 2013.**− Ivano-Frankivsk, Ukraine); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (15-17 травня 2013. – Львів, Україна); 8-th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (10-14 September, 2012. – Halle (Saale), Germany, 2012); The XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (**September 12 – 15, 2012.**− Lviv, Ukraine); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (19–22 квітня 2012. – Львів, Україна); IV науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (30 серпня-2 вересня 2012. − Львів-Чинадієво); XIII Міжнар. конф. з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (16-21 травня 2011. – Івано-Франківськ, Україна); IV International Workshop “Physical Aspects of the Luminescence of Complex Oxides Dielectrics” (3-8 October, 2011. – Partenit, Ukraine); Всеукр. наук.-технічна конф. з міжнар. участю “Лазерні технології, лазери та їх застосування” (21-24 червня 2011. – Трускавець, Україна); XVI International seminar on Physics and Chemistry of Solids (6–9 June 2010. – Lviv, Ukraine); 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (12–16 July 2010. Pecs, Hungary); International Scientific Workchop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and

application (22-26 June, 2009. – Lviv, Ukraine); 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (31 August-6 September, 2008. – Lviv, Ukraine); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (19-21 травня 2008. Львів, Україна); International Conf. Crystal materials (17-20 September, 2007. – Kharkov, Ukraine); 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (June 19-23, 2006. – Lviv, Ukraine).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 76 наукових публікаціях, серед яких 25 рецензованих статей у наукових міжнародних журналах, що індексуються наукометричними базами даних Web of Science та/або Scopus (17 з них в журналах, які належать до квартилів Q1 та Q2), 9 статей у наукових фахових виданнях України, 1 патент України, 4 публікації у матеріалах міжнародних наукових конференцій, що входять до баз даних Web of Science та/або Scopus, 37 публікацій у вигляді тез доповідей та матеріалів міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 297 бібліографічних посилань та одного додатка, який включає перелік публікацій та апробацію результатів роботи. Обсяг дисертації становить 334 сторінки, в тому числі 136 рисунків та 6 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ФОТО- ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ ЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ В ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛАХ, АКТИВОВАНИХ ІОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Оксидні матеріали функціональної електроніки, завдяки високій радіаційній стійкості та хімічній стабільності, а також можливості різноманітних практичних застосувань, активно вивчаються впродовж останніх десятиліть. З метою покращення технічних характеристик оксидів необхідно встановити роль домішок та структурних дефектів у формуванні центрів люмінесценції, перенесенні енергії збудження від кристалічної ґратки до іонів активаторів та створенні локальних енергетичних рівнів у забороненій зоні, які визначають електричні, оптичні та люмінесцентні властивості цих матеріалів.

1.1. Основні характеристики, функціональні властивості та застосування оксиду галію

1.1.1. Методи одержання та електрофізичні властивості оксиду галію

Прогрес у вирощуванні великих об’ємних кристалів оксиду галію (β-Ga_2O_3) став рушієм у розширенні галузей використання цього матеріалу, зокрема для силової електроніки, фотодетекторів, сенсорів та сонячно-чутливих елементів [1-3]. Об’ємні кристали β-Ga_2O_3 використовуються для виготовлення потужних транзисторів метал-напівпровідник (MESFETs), метал-оксид-напівпровідник (MOSFETs) і діодів Шотткі (SBDs), як підкладки для росту епітаксійних плівок заданої товщини і рівня легування контактних шарів з метою досягнення необхідних параметрів силових пристрів, таких як напруга пробою, опір і час релаксації. Методики вирощування кристалів з розплаву, розроблені для β-Ga_2O_3, дозволяють вирощувати високоякісні кристали діаметром до 3-х дюймів з наперед заданими електричними характеристиками із меншими затратами, ніж методика сублімації, яка зазвичай використовується для отримання GaN та SiC [4].

Оксид галію може існувати у п’яти кристалічних модифікаціях: α, β, γ, ε і δ. Однак тільки β –модифікація є стабільною у широкому інтервалі температур

аж до температури плавлення. Моноклінна фаза β-Ga_2O_3 є стабільною за нормальних умов і може перетворюватися в інші фази лише за певних зовнішніх впливів, наприклад при високих тисках. При цьому всі інші поліморфи є метастабільними і перетворюються в β-Ga_2O_3 при температурі вищій, ніж 800-900°C. Оксид галію плавиться при температурі приблизно 1820°C. В атмосфері з дефіцитом кисню, він може частково розкладатися на леткі оксиди за нижчих температур. Розкладання оксиду галію при вирощуванні кристалів, зокрема випаровування галію, можна зменшити в атмосфері, що містить кисень. Навіть невелика кількість кисню в атмосфері вирощування (кілька відсотків) знижує різке випаровування розплавленого матеріалу [1, 2, 5].

Метод Чохральського в різних модифікаціях є одним з найбільш поширених способів отримання циліндричних монокристалів оксиду галію великого діаметру. Для вирощування зазвичай використовують іридієві тиглі. Слід зазначити, що хоча вільний кисень ефективно зменшує розкладання β-Ga_2O_3, однак він занадто агресивно окислює іридій [5-7]. Альтернативними методиками вирощування кристалів β-Ga_2O_3, які привернули велику увагу дослідників, є методи Вернейля та оптичної зонної плавки. Основними недоліками методу Вернейля є високі механічні напруження, що виникають під час росту, і невеликі розміри кристалів. Однак, цей метод все ще використовується для отримання кристалів у дослідницьких цілях. На даний час, метод Вернейля втрачає своє значення на користь більш універсальних методів, таких як метод Чохральского і оптична зонна плавка. Найбільшою перевагою технології оптичної зонної плавки є відсутність тигля. Цей метод дозволяє отримати високоякісні кристали, проте їхні розміри зазвичай невеликі [8].

Плівки полі- та нанокристалічного β-Ga_2O_3 отримують з використанням простих хімічних методів, перевагами яких є низькі температури осадження, велика площа покриття і висока прозорість. Зокрема оксид галію для досліджень отримували розпиленням водних розчинів, методом піролізу, шляхом хімічного осадження та іншими способами. Проте для отримання плівок оксиду галію з метою практичного використання зазвичай використовують молекулярну

променеву епітаксію та металоорганічне хімічне осадження з газової фази, які забезпечують високоякісні шари високої чистоти, однорідності та складу [9, 10].

Різноманітні низькорозмірні структури на основі кристалічного β-Ga_2O_3, що включають нанопластинки, нанодроти та нанострижні, також є предметом інтенсивних наукових досліджень. Це зумовлено як зацікавленням до зміни основних властивостей матеріалу при зменшених розмірах, так і можливим застосуванням в пристроях, включаючи польові транзистори, батареї, датчики газу, тощо. Використання таких матеріалів, проте, вимагає відтворюваності формування наноструктур та формування високоякісних контактів у випадку електрофізичних досліджень [11-13].

Кристали β-Ga_2O_3 мають моноклінну структуру, просторова група C2/m. У структурі β-Ga_2O_3 присутні два кристалографічно-нееквівалентні, тетраедрично (к.ч. 4) та октаедрично (к.ч.6) координовані положення іонів Ga^{3+} і три різні структурні положення аніонів кисню, які позначаються як O^{2-}(1), O^{2-}(2) та O^{2-}(3). Кожний з цих іонів кисню розміщений у вершині двох октаедрів і одного тетраедра, октаедра і двох тетраедрів та трьох октаедрів і одного тетраедра, відповідно [14].

Варто зазначити, що ширина забороненої зони оксиду галію, за даними різних досліджень, знаходиться в межах 4,6-5,1 еВ. Наприклад, розраховане за краєм оптичного пропускання авторами роботи [10] значення E_g становить 4,9 еВ. Максимум валентної зони в β-Ga_2O_3, в основному, складається зі слабо взаємодіючих 2*p* станів кисню з внеском 3*d* і 4*s* орбіталей галію, в той час як мінімум зони провідності формується, в основному, 4*s*-станами галію [15].

Завдяки великій ширині забороненої зони, β-Ga_2O_3 є діелектриком. Однак, кристали отриманні у відновних умовах, володіли високою електронною провідністю. В перших роботах [16, 17], провідність n-типу пов’язували з вакансіями кисню, які захопили два вільні електрони.

Провідність кристалів β-Ga_2O_3, вирощених, методами Чохральського або оптичної зонної плавки, можна легко контролювати, змінюючи атмосферу вирощування або завдяки легуванню домішками чотиривалентних металів [18].

Зокрема, як показано в [17] вона може змінюватись від 10^{-9} до 38 $(Ом·см)^{-1}$ шляхом зміни вмісту кисню в атмосфері росту кристалів. Високоомні безбарвні кристали були отримані в атмосфері чистого кисню. При додаванні газу N_2, до атмосфери вирощування, прискорювалося випаровування розплаву, вирощені кристали ставали блакитним, а провідність зростала. Подібну кореляція між умовами росту і провідністю спостерігали також для кристалів, отриманих методом Чохральського [18].

Через сильну кореляцію між провідністю кристалів β-Ga_2O_3 і парціальним тиском кисню в середовищах вирощування або відпалу, електронна провідність, зазвичай, пояснювалася наявністю вакансій кисню. Однак, це припущення було поставлено під сумнів авторами [19], які виконували перші теоретичні розрахунки на основі гібридної функціональної теорії різних домішок і вакансій кисню в оксиді галію. Показано, що ізольовані кисневі вакансії повинні створювати значно глибші локальні енергетичні рівні з глибиною понад 1,0 еВ і не можуть відповідати за провідність n-типу. Автори припустили, що імовірною причиною спостережуваної електропровідності в нелегованому β-Ga_2O_3 є водень.

Кремній (Si^{4+}) та олово (Sn^{4+}) є потенційними донорними домішками в β-Ga_2O_3. Слід зазначити, що відносна різниця атомних радіусів Si^{4+} та Ga^{3+} становить приблизно 40%, що є значно більшим порівняно з відмінностями атомних радіусів Sn^{4+} та Ga^{3+} (~14%). Однак, Si^{4+} має більший потенціал застосування як домішка n-типу для кристалів, вирощених з розплаву, оскільки оксид кремнію SiO_2 є стабільним і залишається в розплаві, тоді як оксид олова SnO_2 інтенсивно випаровується в процесі росту і утруднює контрольоване легування кристалу. Крім того, Si^{4+} є основною неконтрольованою домішкою яка завжди присутня в комерційно доступній сировині для вирощування кристалів [4].

В роботах [18, 20] також відзначалося, що домішка Si^{4+}, яка завжди потрапляє в кристал в процесі технологічної підготовки сировини і вирощування кристалів, є основним донором в β-Ga_2O_3. Проте, пояснити високу

електропровідність спеціально нелегованих кристалів тільки присутністю неконтрольованих домішок не вдається. Зокрема, важко пояснити чому кристали, вирощені з тієї самої сировини за різних парціальних тисків кисню, мають різну провідність, а також, чому провідність зменшується після відпалу в атмосфері кисню. Очевидно, що природа провідності в оксиді галію є більш різноманітною і може включати в себе як неконтрольовані домішки, так і власні дефекти кристалічної ґратки, що відіграють важливу роль у створенні донорних та акцепторних дефектів, а також рівнів захоплення та рекомбінації в β-Ga_2O_3.

В даний час, немає однозначних даних про отримання p-типу провідності у β-Ga_2O_3. Існують непідтверджені дані про виготовлення нанопровідників з домішкою азоту, які володіли провідністю p-типу. Однак, як теоретична так і практична можливість отримання високої провідності p-типу залишається не розв'язаною.

Отже, в літературі є недостатньо робіт, присвячених вивченню фундаментальних властивостей β-Ga_2O_3. Зокрема не досліджнною залишається роль власних дефектів структури і домішок у створенні донорних та акцепторних рівнів в забороненій зоні оксиду галію, які відіграють визначальну роль в процесах перенесення заряду. Невстановленою також залишається природа власних донорів в кристалах β-Ga_2O_3.

1.1.2. Оптико-люмінесцентні властивості оксиду галію

Завдяки великому значенню ширини забороненої зони, нелеговані кристали β-Ga_2O_3 є прозорими від ІЧ до глибокої УФ ділянки спектра. Кристали, що володіють високою електронною провідністю мають "блакитне" забарвлення, яке зумовлене поглинанням вільними носіями. Зокрема, коефіцієнт пропускання у ближній ІЧ ділянці зменшується зі збільшенням концентрації вільних електронів. Для зразків з низькою концентрацією вільних електронів, наприклад, легованих іонами Mg^{2+}, або вирощених в атмосфері O_2, спектри пропускання володіють різким краєм поглинання при 255-260 нм і практично повною прозорістю до ближньої ІЧ ділянки спектра [6].

Фундаментальне поглинання в УФ ділянці при 255-260 нм зумовлене переходами електронів з валентної зони в зону провідності. Відомо також, що поглинання кристалів β-Ga_2O_3 чутливе до поляризації падаючого світла [21].

Оксид галію, зазвичай, демонструє широку смугу “власного” випромінювання, яка складається з УФ, “синьої” і “зеленої” елементарних смуг свічення, відносна інтенсивність яких залежать від способу отримання зразків і чистоти сировини. “Зелене” випромінювання є чутливим до домішок, в той час як “сине”, зазвичай, домінує у вихідних зразках високої провідності та, в деяких роботах, пов’язується з кисневими вакансіями. УФ та “синє” випромінювання характеризуються великими стоксівськими зсувами, які є характерними для сильних електрон-фононних зв’язків.

Природа широкої смуги свічення оксиду галію, що складається щонайменше з трьох гаусових смуг, була пояснена наявністю кількох каналів електронно-діркової рекомбінації за участі плитких та глибоких пасток. Синю смугу фотолюмінесценції нелегованого β-Ga_2O_3, автори статті [22] приписали рекомбінації електронів, звільнених з донорів, з дірками локалізованими на акцепторах, що складаються з вакансій галію або асоціатів вакансій галій/кисень. Процеси безвипромінювальної рекомбінації відбуваються за участю поверхневих станів і кисневих вакансій, що призводить до зниження ефективності свічення люмінофора β-Ga_2O_3 [22].

Фотони, що мають енергію набагато більшу, ніж ширина забороненої зони, можуть збуджувати електрони K-оболонки іонів Ga^{3+}, створюючи електрони з високою кінетичною енергією. За оцінками, довжина пробігу таких високоенергетичних електронів в кристалах β-Ga_2O_3, становить від кількох сотень нанометрів до 1 мм. Тому електрони, що генеруються X-променями, переміщаються всередині кристалу, збуджуючи більше електронів з валентної зони в зону провідності, що приводять до виникнення інтенсивного власного свічення в результаті рекомбінації. Різниця в спектрах люмінесценції при збудженні X-променями і УФ випромінюванням не може бути викликана

самопоглинанням випромінювання, оскільки за рахунок великого стоксівського зсуву, відсутнє перекриття між спектрами збудження і випромінювання [23].

За низької інтенсивності УФ збудження, фотогенеровані дірки у валентній зоні не можуть безпосередньо рекомбінувати з електронами в зоні провідності Тому, в першу чергу, вони будуть автолокалізуватися, захоплюватися глибокими акцепторами, такими як V_{Ga}^{3-}, або брати участь в безвипромінювальній Оже-рекомбінації. Використовуючи метод електронного парамагнітного резонансу, було доведено [24], що самозахоплені дірки можуть тунелювати до центрів V_{Ga}^{3-}, формуючи V_{Ga}^{2-} центри з енергією теплової активації близько 190 меВ. Для вихідного зразка з високою концентрацією вільних електронів наявність Оже-рекомбінації прискорює загасання УФ свічення, що проявляється у скороченні швидкої компоненти з 5,4 до 0,69 нс [24].

Практичне використання β-Ga_2O_3 стимулює подальше вивчення впливу різних сторонніх домішок, зокрема перехідних металів на властивості матеріалу. Ці домішки присутні у вихідній сировині для вирощування кристалів і можуть суттєво впливати на параметри електронних приладів та їх деградацію. Домішка хрому є, мабуть, однією із найкраще вивчених домішок перехідних металів групи заліза в оксидах. Оптичні та мікрохвильові властивості хрому в кристалах β-Ga_2O_3 вперше досліджено в [25-27]. Люмінесценція хрому в плівках оксиду галію детально досліджена в роботі [28]. Також характеристики люмінесценції нанодротів на основі оксиду галію активованого Cr^{3+} були вивчені в [29] та кристалофосфору Ga_2O_3:Cr^{3+}, Zn^{2+} [30]. Однак, на даний час немає комплексних робіт, які присвячені детальним спектроскопічним та термоактиваційним дослідженням іонів Cr^{3+} в монокристалах β-Ga_2O_3.

Крім цього, практичне використання кристалів β-Ga_2O_3 стимулює вивчення впливу сторонніх домішок та власних дефектів структури на утворення в забороненій зоні кристалу рівнів захоплення і рекомбінації носіїв заряду, що суттєво впливають на властивості функціональних пристроїв на основі цього матеріалу.

1.1.3. Застосування оксиду галію

Перші публікації, присвячені β-Ga_2O_3, в основному, були пов'язані з дослідженнями його фундаментальних властивостей. Перспектива практичного використання матеріалів на основі легованих хромом оксидів як люмінофорів та ефективних матеріалів для твердотільних лазерів, стимулювала вивчення їх оптичних властивостей [25]. Завдяки вдосконаленню технології вирощування високоякісних монокристалів β-Ga_2O_3 з контрольованою високою провідністю і побудовою на їх основі потужних транзисторів метал-напівпровідник (MESFETs), метал-оксид-напівпровідник (MOSFETs) і діодів Шотткі (SBDs), в останні роки суттєво підвищився інтерес до дослідження оксиду галію [4, 31].

Оксид галію володіє також каталітичною активністю для різних хімічних реакцій. Слід зазначити, що каталітична активність Ga_2O_3 пояснюється унікальними структурними характеристиками катіонів Ga^{3+}. Для поліморфу β-Ga_2O_3 вона є найвищою серед інших модифікацій оксиду галію. Перевагами фотокаталітичного процесу є те, що його можна проводити за кімнатної температурі, він є економічно ефективним і екологічно чистим. Порівняно зі звичайними фотокаталізаторами, такими як TiO_2, β-Ga_2O_3 має ширшу заборонену зону, тому фотогенеровані електрони в зоні провідності володіють значно більшою відновною здатністю [4].

Останнім часом наноструктури на основі β-Ga_2O_3 привертають все більше уваги завдяки великому співвідношенню між площею поверхні та об'ємом матеріалу, що забезпечує більше поверхневих ділянок, які можуть взаємодіяти з навколишнім середовищем. Велика кількість проміжних станів, що існують в наноструктурах, збільшує поглинання світла, а отже і ефективність фотохімічних реакцій, що є важливим при застосуванні нанокристалічного оксиду галію у газових сенсорах.

На основі β-Ga_2O_3 створена велика кількість різноманітних газових сенсорів. Зокрема, у сенсорах кисню використовують залежність провідності плівок n-типу від парціального тиску кисню в навколишньому середовищі. З цієї причини зменшення частки кисню або збільшення концентрації

відновлювальних газів в атмосфері, в якій розташований сенсор, приводить до підвищення електропровідності [32]. Автори [13] продемонстрували газові сенсори на основі нанодротів β-Ga_2O_3. Датчики виявляли швидкий зворотній відгук за кімнатної температури на ацетон і метанол, і дещо повільніший відгук на деякі вуглеводні, такі як толуол.

Поряд з цим, оксид галію є одним із основних матеріалів для виготовлення новітніх приладів силової електроніки та високовольтних електронних пристроїв. Ширина забороненої зони β-Ga_2O_3 значно більша, ніж у SiC і GaN. Критичне електричне поле можна оцінити за шириною забороненої зони, використовуючи емпіричне співвідношення [33]:

$$E_c = 1{,}73 * 10^5 (E_g)^{2,5} \quad (1.1)$$

Оцінка величини критичного поля (напруги пробою) дає значення порядку 8 МВ/см, що приблизно в три рази більше, ніж для SiC або GaN [31].

На рис. 1.1 наведена теоретична межа опору відносно напруги пробою для β-Ga_2O_3 та інших напівпровідників. Як видно, β-Ga_2O_3 поступається тільки алмазу і перевершує Si, GaN і SiC. Проте, слід зазначити, що β-Ga_2O_3 має низьку теплопровідність (0,27 Вт/смК) порівняно з Si (1,5 Вт/смК), GaN (~ 2,1 Вт/смК) та SiC (2,7 Вт/смК). Це є головним недоліком β-Ga_2O_3 з точки зору застосування в галузі силової електроніки [31].

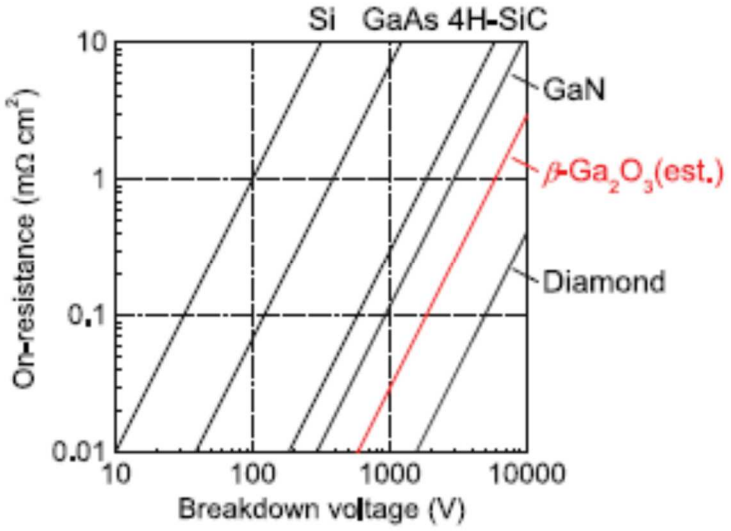


Рис. 1.1. Теоретична межа опору залежно від напруги пробою β-Ga_2O_3 та інших напівпровідників [31].

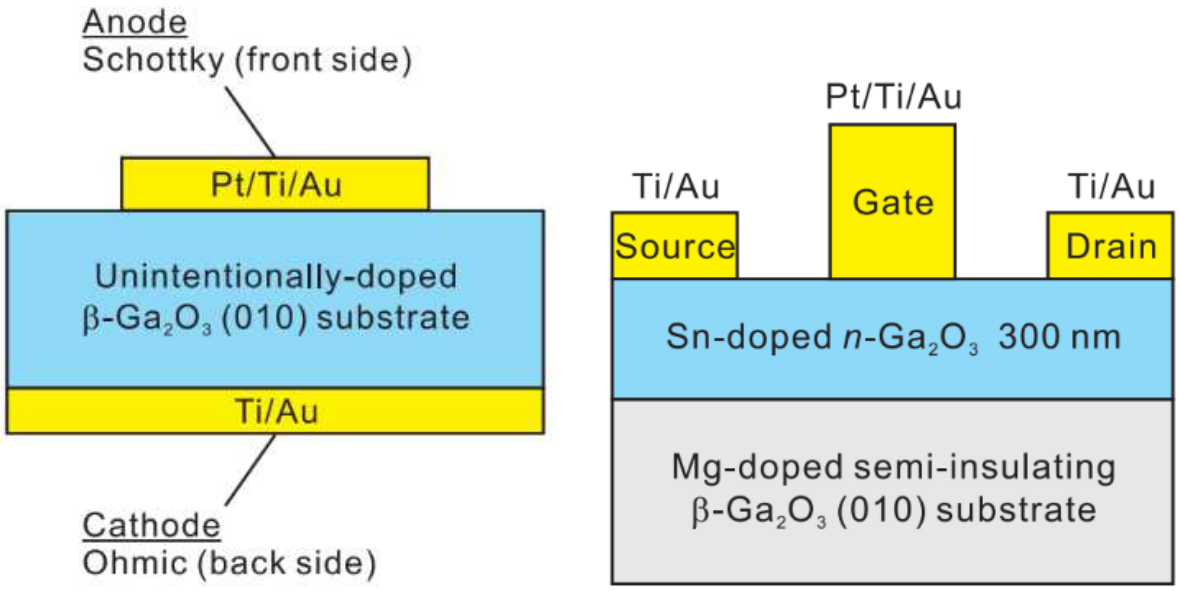
Оксид галію вже використовують для виготовлення діодів Шотткі (рис.1.2а). Для отриманого в [34] діода густина струму становила 70,3 А/см^2 при 2,0 В для прямої напруги, а коефіцієнт ідеальності - 1,01. Більше того, виготовлені бар'єрні діоди Шотткі володіли хорошими характеристиками, а саме, високою напругою зворотного пробою приблизно ~150 В та висотою бар'єру межі розділу Pt/β-Ga_2O_3 ~1,3–1,5 еВ

Першими монокристалічними транзисторами β-Ga_2O_3, які успішно виготовили автори [31], були польові транзистори метал-напівпровідник (MESFET). Шар β-Ga_2O_3, легований Sn, товщиною 300 нм був вирощений молекулярно-променевою епітаксією на легованій іонами Mg^{2+} напівізоляційній підкладці β-Ga_2O_3 (010), виготовленій методом оптичної зонної плавки (рис.1.2.б). Отримані транзистори показали відмінні технічні характеристики.

Цікава конструкція наномембранного польового транзистора на основі оксиду галію була розроблена в роботі [35]. Як повідомляють автори, наномембрани β-Ga_2O_3 могли механічно відшаровуватися від об'ємних кристалів, аналогічно відшаруванню графена та інших шаруватих кристалічних матеріалів. Легкість відшаровування може бути пов'язана з набагато більшою сталою ґратки в напрямку (100). Розшаровані наномембрани β-Ga_2O_3 переносили на кремнієву підкладку. Затворний контакт був нанесений на задню поверхню підкладки Si.

Оксид галію привертає увагу як новий люмінофор для застосування в дисплейних технологіях, таких як тонкоплівкові електролюмінесцентні дисплеї, плазмові панелі та люмінесцентні лампи. Звичайні люмінофори мають багато недоліків, таких як хімічна нестабільність, особливо щодо вологи. Оксид галію має стабільні хімічні та фізичні характеристики. Основною його перевагою є висока електрична міцність, що дає можливість застосовувати вищі електричні поля до електролюмінесцентних пристроїв на основі β-Ga_2O_3. Особливий інтерес представляє оксид галію, легований марганцем (або тербієм) та європієм,

оскільки ці домішки випромінюють “зелене” та “червоне” світло, яке можна використати як основні кольори у повноколірних дисплеях.



а б

Рис. 1.2. Схематичне зображення діода Шотткі (а) та польового транзистора метал/напівпровідник (б) на основі β-Ga_2O_3 [31, 34].

1.2. Спектроскопія іонів хрому, тербію та ітербію в оксидах зі структурою гранату

Гранати, завдяки структурній досконалості, є зручними модельними об’єктами для встановлення особливостей люмінесценції та процесів захоплення носіїв заряду. Можливість формування твердих розчинів, при ізовалентному заміщенні домішками, дозволяє вивчати закономірності в люмінесцентних властивостях у широкому діапазоні зміни концентрацій легуючих домішок.

У гадоліній-галієвому ($Gd_3Ga_5O_{12}$) та ітрій-алюмінієвому ($Y_3Al_5O_{12}$) гранатах іони хрому (Cr^{3+}) заміщують октаедрично координовані катіони Ga^{3+} та Al^{3+}, відповідно. Спектри оптичного поглинання та люмінесценції є типовими для Cr^{3+} і визначаються силою кристалічного поля [36, 37]. R-лінії випромінювання ($^2E \rightarrow {}^4A_2$) та їхні фононні повторення спостерігаються на фоні широкої смуги люмінесценції, зумовленої переходами $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в іонах Cr^{3+}.

Авторами [38], на основі вивчення спектрів випромінювання $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr та температурних залежностей часу загасання люмінесценції Cr^{3+},

запропоновано використання цього люмінофору для двовимірної термометрії в двигунах внутрішнього згоряння. Показано, що час загасання свічення хрому зменшується від 100 до 0,2 мкс при збільшенні температури вимірювання від 300 до 960 К і не залежить від атмосфери в камері.

Гранати, одночасно леговані іонами Cr^{3+} та Mg^{2+}, представляють інтерес як перспективні матеріали у лазерних технологіях, зокрема для створення пасивних затворів у мікрочіпових лазерах. У роботах [39-41] показано, що одночасне легування кристалів $Y_3Al_5O_{12}$ домішками хрому і магнію приводить до утворення іонів Cr^{4+} в октаедрично і тетраедрично координованих місцях структури гранату. Слід зазначити, що ІЧ поглинання 900-1100 нм, зумовлене іонами Cr^{4+}, потрапляє в діапазон генерації лазера $Y_3Al_5O_{12}$:Nd, що важливо для практичного застосування при створенні модуляторів добротності.

Подібні особливості оптичного поглинання у кристалах інших рідкісноземельних гранатів, активованих іонами Mg^{2+} і Cr^{3+}, представлені в [42]. Показано, що поглинання спричинене як іонами хрому у зарядових станах 3+ та 4+, так і центрами забарвлення, які створюються при легуванні кристалів, що містять хром, іонами Mg^{2+}. Компенсація заряду іонів Mg^{2+} може здійснюватися вакансіями кисню або перезаряджанням іонів хрому до стану Cr^{4+}. При домінуванні другого механізму компенсації, досліджувані матеріали є перспективними для практичного застосування.

Вивчення спектрів ЕПР іонів Cr^{3+} показали [43], що одночасне легування $Y_3Al_5O_{12}$ іонами Cr^{3+} і Mg^{2+}, а також відпал в атмосфері кисню чи водню не впливає на локальну симетрію центрів Cr^{3+}. Концентрація Cr^{3+} визначена за інтенсивністю сигналу ЕПР не залежала від відпалу кристалів $Y_3Al_5O_{12}$:Cr,Mg.

Зміна зарядового стану іонів Cr^{3+} в результаті різних термообробок, яким піддавались кристали $Y_3Al_5O_{12}$:Cr,Ca, досліджувалась у [44]. Повне перезаряджання Cr^{4+} до Cr^{3+} спостерігалося за нагрівання зразків у вакуумі або газовій суміші (5% Ar та H_2) при температурі 1000°C. Протилежна зміна валентності спостерігалась при тривалому нагріванні кристалів на повітрі.

В роботі [45] порівнюються спектри люмінесценції об'ємних монокристалів $Y_3Al_5O_{12}$, активованих іонами Tb^{3+}, вирощених методом Чохральського та монокристалічних плівок $(Tb,La,Gd)_3Ga_5O_{12}$, отриманих методом рідинно-фазної епітаксії. Спектри люмінесценції при низькій і кімнатній температурах принципово не відрізняються. Вони складаються з декількох основних смуг, з максимумами на довжинах хвиль ~490, 550, 590, 630, 676, 689 нм і відповідають наступним міжконфігураційним переходам в іонах Tb^{3+}: $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow {}^4F_3$, $^5D_4 \rightarrow {}^4F_2$, $^5D_4 \rightarrow {}^4F_1$. Амплітуда основного максимуму поблизу 545 нм при температурі 300 К приблизно в 3,3 рази нижча, ніж при 10 К.

Смуга поглинання з максимумом на довжині хвилі 260 нм відповідає дозволеному дипольному переходу між електронними конфігураціями $4f^8(^7F_6) \rightarrow 4f^7(^8S)\ 5d(^7D)$ в іонах Tb^{3+}. Вузькі, малоінтенсивні смуги поглинання в діапазоні від 6000 до 1000 $см^{-1}$ відповідають $4f \rightarrow 4f$ переходам в іонах Tb^{3+} з основного рівня $^7F_6$ на рівні мультиплетів ^7F_j (j=0-5). Найбільш інтенсивний максимум люмінесценції відповідає випромінювальному переходу $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ іонів Tb^{3+} в епітаксійних плівках GGG, легованих Tb^{3+} [45].

Автори роботи [46] провели дослідження спектрів фото- та катодолюмінісценції, отриманих золь-гель методом нанофосфорів $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Tb_x$. В спектрах збудження фотолюмінесценції при 272 нм спостерігався максимум, спричинений $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ переходами в іонах Tb^{3+}. Спектр випромінювання, зумовлений іонами тербію, можна розділити на 2 групи. "Блакитне" випромінювання в спектральній області $\lambda<480$ нм зумовлене переходами $^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$. Зелене свічення (переходи $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$) спостерігалося при $\lambda>480$ нм. При чому інтенсивність "блакитної" люмінесценції була значно нижча за інтенсивність "зеленої" люмінесценції. Співвідношення в синій і зеленій областях сильно залежить від концентрації тербію. Із збільшенням концентрації тербію зменшується інтенсивність переходів з $^5D_3$ рівня через крос-релаксаційне гасіння. Тому свічення в "блакитній" області $^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ домінує при низькому вмісті іонів тербію (< 0.7%) і практично зникає для концентрації 2% Tb^{3+} [46].

Автори роботи [47] зробили висновок, що іон Tb^{3+} в матриці гранатів $Gd_3Ga_5O_{12}$ і $Y_3Al_5O_{12}$ зберігає свої люмінесцентні властивості та спектральний склад свічення в широкому діапазоні температур (10-300К). Це забезпечує стабільність люмінесцентних характеристик радіографічних екранів, виготовлених з цих матеріалів.

В роботі [48] вивчались спектральні властивості іонів тривалентного тербію в кристалах Са–галогерманату. У спектрах люмінесценції $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}:Tb^{3+}$ спостерігалося свічення як в голубій, так і в зеленій області спектра, зумовлене переходами $^5D_3$–^7F_j і $^5D_4$–^7F_j. При концентраціях активатора, більших 3 ат.%, в спектрах домінує свічення в “зеленій” ділянці і при концентрації іонів Tb^{3+} ~6 ат.% свічення в “блакитній” ділянці спектра практично не спостерігається. В спектрах збудження спостерігаються дві інтенсивні смуги, пов’язані з дозволеними (λ_m=270 нм) і забороненим по спіну (λ_m=310 нм) *f-d* – переходами в іонах Tb^{3+} ($4f^8$ – конфігурація). Зі співвідношення інтенсивностей ліній $^5D_4$–$^7F_4$ і $^5D_4$–$^7F_5$ та розщеплення рівнів випливає, що іони Tb^{3+} займають низькосиметричні місця в ґратці. Тобто іони Tb^{3+} в кальцій-галій-германієвому гранаті займають додекаедричні с-позиції з кисневим оточенням симетрії D_2, заміщуючи іони Ca^{2+} [48].

У [49] представлено результати досліджень плівок фосфорів на основі $Gd_3Ga_5O_{12}$, отриманих методом Печіні. У спектрах збудження чітко видно домінуючу смугу переходу $4f^8$-$4f^75d^1$ в іоні Tb^{3+} на 237 нм та поглинання матриці ґратки $Gd_3Ga_5O_{12}$ у вигляді слабкої лінії, що відповідає переходу $^8S\rightarrow{}^6I$ при 277 нм в іонах Gd^{3+}. При збудженні в широкій смузі 237 нм, в спектрах люмінесценції спостерігаються характерні максимуми, зумовлені $f\rightarrow f$ переходами в іонах Tb^{3+}: $^5D_4\rightarrow{}^7F_J$ (j=3-6).

Експериментальні дослідження рентгеноструктурних та люмінесцентних властивостей нанокристалічного ітрій-алюмінієвого гранату, активованого іонами Tb^{3+}, представлено в [50]. Свічення складалось із характерних максимумів в “УФ-синій” та “синьо-зеленій” ділянках, які відповідають переходам в іонах Tb^{3+}. Слабке свічення в області коротких довжин хвиль

пояснюється концентраційним гасінням, пов'язаним з крос-релаксаційними процесами ($^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$)↔($^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$), що призводить до посилення випромінювання рівнів $^5D_4$ за рахунок випромінювання $^5D_3$. Крива загасання випромінювання з рівня $^5D_3$ складається з двох експоненційних компонент з часами загасання 100 мкс і 320 мкс. Встановлено, що різні механізми збудження утворюють різні часи розпаду $^5D_3$ випромінювання. Криві загасання для "зеленого" випромінювання мають майже ідеальний експоненційний характер. Час загасання люмінесценції $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ рівний ~7 мс. Швидке загасання випромінювання $^5D_3$ пов'язане з такими процесами, як крос-релаксація та мульти-фононне де-збудження рівня $^5D_4$ [50].

У [51] проведено дослідження нанофосфорів $Gd_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$, виготовлених методом термічного розчинення. Для досліджень були використані зразки $Tb_x^{3+}:Gd_{3(1-x)}Al_5O_{12}$ із концентраціями тербію від 0,3 до 15 мол.%. Спектри збудження складаються з трьох широких смуг на довжинах хвиль 227, 279 і 328 нм, остання з яких зумовлена переходом $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ в іоні Tb^{3+} і деяких різких максимумів, віднесених до переходу $4f^8 \rightarrow 4f^8$ в іонах Tb^{3+}, в більш довгохвильовій ділянці 300-390 нм, що відповідають електронним переходам зі стану $^7F_6$ на рівні $^5H_6$, $^5H_7$, $^5L_9$, $^5G_5$, $^5L_{10}$, $^5G_6$ і $^5D_3$ відповідно. Різкі вузькі максимуми, розташовані на 308 і 313 нм, відповідають електронним переходам в іонах Gd^{3+} з основного стану $^8S_{7/2}$ на стани $^6P_{5/2}$ і $^6P_{7/2}$, відповідно. Випромінювання іонів Tb^{3+} в основному відбувається за рахунок переходів із збуджених станів $^5D_3$ і $^5D_4$ на основний стан ^7F_J (j=0-6). Інтенсивність "зеленої" люмінесценції зростає в діапазоні концентрацій Tb^{3+} від 0,5 до 5 мол. %. Це зумовлено перенесенням енергії, за рахунок крос-релаксації, від збудженого стану $^5D_3$ до збудженого стану $^5D_4$ [51].

Гранат $Y_3Al_5O_{12}$, легований іонами Yb^{3+}, викликає зацікавлення як сцинтилятор [52] та лазерне середовище [53]. Для іонів Yb^{3+} характерним є проста будова електронних рівнів, яка складається тільки з основного стану $^2F_{7/2}$ та збудженого стану $^2F_{5/2}$, що знаходяться на відстані 10000 см$^{-1}$ один від одного [54]. Оскільки стан з перенесенням заряду в іонах Yb^{3+} розташований при вищій

енергії, ніж найвищий збуджений 4*f* стан, то в $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ спостерігається люмінесценція з перенесенням заряду.

В $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ в ІЧ ділянці спектра 900–1000 нм спостерігаються смуги поглинання та збудження *f-f* переходів в іонах Yb^{3+} з основними лініями при 940 та 968 нм. Свічення наявне в діапазоні 980-1100 нм з основною лінією при 1030 нм [55]. Аналіз температурних залежностей спектрів флуоресценції Yb^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ дав змогу авторам [56] визначити Штарківську структуру енергетичних рівнів Yb^{3+} .

Автори [57] вивчали спектрально-люмінесцентні властивості іонів Yb^{3+} в кристалах та плівках $Y_3Al_5O_{12}$ при збудженні ІЧ світлом 940 нм. Свічення у видимій ділянці спектра при 484 нм приписане кооперативними процесами за участі пари іонів. Час загасання ІЧ фотолюмінесценції іонів Yb^{3+} становить 887 мкс, а “синьої” – 510 мкс. Деякі епітаксійні плівки $Y_3Al_5O_{12}:Yb$ додатково володіли смугами поглинання при 380 і 650 нм, які зумовлені 4*f*–5*d* переходами в іонах ітербію зі зарядовим станом 2+, і зникали після відпалу зразків на повітрі [58].

Інтенсивність смуг поглинання іонів Yb^{3+} в кристалах $Y_3Al_5O_{12}$ збільшується за лінійним законом при зростанні концентрації активатора [59]. Інтегральна інтенсивність випромінювання була найвищою для кристала $Y_3Al_5O_{12}$:16,3ат.%Yb при ІЧ (λ=940 нм) та Х-променевому збудженнях. В той же час, при 969 і 1030 нм наявне самопоглинання випромінювання, тому інтенсивність свічення за цих довжин хвиль буде зменшуватися при збільшенні концентрації ітербію. Зокрема у [59] показано, що перепоглинання в цих смугах буде в значній мірі змінювати спектри флуоресценції $Y_3Al_5O_{12}:Yb$, коли концентрація Yb^{3+} сягає понад 50 ат.%.

У монокристалах $Y_3Al_5O_{12}$, одночасно легованих іонами Yb^{3+} та Si^{4+}, виникають іони Yb^{2+}, які проявляються у широких смугах оптичного поглинання в околі 280, 400 і 660 нм (4f-5d переходами в Yb^{2+}). Одночасно спостерігаються вузькі смуги поглинання в ІЧ ділянці спектра 850-1050 нм, зумовлені переходами в іонах Yb^{3+} [60].

У [61] показано, що в спектрі свічення кристалів $Y_3Al_5O_{12}$:15%Yb при X-променевому збудженні наявні широкі смуги люмінесценції з максимумами поблизу 330 та 500 нм, які зумовлені переходами зі стану перенесення заряду ($O^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$) на $^2F_{7/2}$ і $^2F_{5/2}$ рівні Yb^{3+}. Слід відзначити, що короткохвильова смуга свічення є суттєво інтенсивніша, ніж смуга випромінювання у видимій ділянці спектра. Автори [61] встановили, що інтенсивність люмінесценції при 330 нм збільшується в інтервалі температур 10-100 К, а тоді зменшується. Час загасання цього свічення рівний 2 нс при 300 К.

Порівняльні дослідження люмінесценції, а також її збудження та кінетики загасання, кристалів $Lu_3Al_5O_{12}$, $Y_3Ga_3O_{12}$ та $YAlO_3$ з $Y_3Al_5O_{12}$ за різних концентрацій іонів Yb^{3+} представлено [62]. Спостерігаються дві смуги випромінювання при 320-380 нм і 480-560 нм з часами загасанням, що становлять кілька наносекунд, за кімнатної температури. Запропоновано механізми перенесення енергії до 4*f* станів іонів Yb^{3+}.

Додаткову смугу свічення поблизу 360 нм у $Lu_3Al_5O_{12}$:Yb було приписано іонам Yb^{2+}. У випадку $Y_3Ga_5O_{12}$ дві смуги, що приписуються люмінесценції з перенесенням заряду спостерігаються при збудженні 240 нм, проте при збудженні X-променями існує лише одна смуга свічення при 370 нм. Автори припустили існування в кристалі нееквівалентних для іонів двохвалентного Yb^{2+}, положень в ґратці гранату $Y_3Ga_5O_{12}$ [63].

Термостимульована люмінесценція після попереднього опромінення X променями кристалів $Y_3Al_5O_{12}$ виявляє кілька максимумів при температурах нижчих за 150 К, зумовлених наявністю плитких пасток. [64]

Спектри поглинання і спектри випромінювання нанокераміки $Y_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+}, отриманої за різних тисків, добре корелюють з відповідними спектрами для монокристалів. Часи життя ІЧ люмінесценції нанокераміки, отриманої при 450°С, при збільшенні тиску від 0,8 до 8 ГПа, скорочується від 1,04 до 0,47 мс [65].

У [66] встановлено, що оптимальним діапазоном температур спікання для утворення високощільної прозорої кераміки Yb^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$ в нормальних умовах

перекристалізації є 1750-1800°C. Експериментально досліджено вплив іонів Yb^{3+} на структурні, оптичні та люмінесцентні властивості отриманих зразків. При концентраціях активатора в межах 5–15% не спостерігалось концентраційне гасіння люмінесценції іонів Yb^{3+}, що узгоджується з даними для монокристалів, представними авторами [59].

Нанопорошки $Y_3Al_5O_{12}$:Yb зазвичай отримують методом спів-осадження з відносно низьким (1-3 ат.%) вмістом іонів Yb^{3+} [67, 68]. Найбільш оптимальною технологією виробництва нанокристалічних порошків для оптичної кераміки є золь-гель метод, який не вимагає складних та енергоємних виробничих потужностей [69, 70]. Крім того, відомо, що для монокристалічного $Y_3Al_5O_{12}$:Yb існує неперервний ряд твердих розчинів $(Yb_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ при x=0…1 [71]. Подібну ситуацію можна передбачити і для нанокристалічного $Y_3Al_5O_{12}$:Yb. Однак, нанокристалічний $Y_3Al_5O_{12}$:Yb з великою концентрацією ітербію залишається недостатньо вивченим. Наявне дослідження нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb, синтезованих модифікованим методом Печіні з хлоридів [69], демонструє вплив розміру зерен (спричиненого температурою відпалу) на концентраційне гасіння люмінесценції Yb^{3+}.

Входження домішок Si^{4+} та Pt^{4+} в процесі отримання кристалів та епітаксійних плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb спричиняє утворення точкових дефектів, які створюють додаткові канали релаксації збудження, зменшуючи при цьому ефективність ІЧ випромінювання.

1.3. Основні характеристики оксидів зі структурою шпінелі

1.3.1. Структурні та оптико-люмінесцентні властивості сполук AB_2O_4

В матеріалах зі структурою шпінелі AB_2O_4 (A=Mg,Zn; B=Ga,Al) катіони металів можуть знаходитись у нормальних та/або інверсних положеннях ґратки. До шпінелей з нормальною структурою відносяться $ZnGa_2O_4$ та $ZnAl_2O_4$, а до шпінелей з інверсною структурою – $MgGa_2O_4$ та $MgAl_2O_4$. У випадку звичайної шпінелі усі іони B^{3+} розміщені у октаедричних місцях структури, а усі катіони A^{2+} – у тетраедричних місцях. При цьому, для інверсних шпінелей характерним

є те, що частина катіонів A^{2+} заміщує катіони B^{3+} в октаедричних позиціях структури і одночасно еквівалентна кількість катіонів B^{3+} заміщує A^{2+} в тетраедричних позиціях. В алюмінатах та галатах магнію рівень інверсії становить до 0,3 і 0,5, відповідно [72]. Ступінь рівня інверсії залежить від методу та температури синтезу шпінелей, радіусів і зарядового стану катіонів, тощо [73]. Авторами [74] показано, що для $MgAl_2O_4$ спостерігається квазілінійна залежність рівня інверсії від температури синтезу зразків в інтервалі 873–1373 K.

Підвищення температури відпалу сполуки $MgGa_2O_4$ зумовлює збільшення параметру кристалічної ґратки за рахунок зростання інверсії структури. Зокрема, в роботі [75] встановлено, що зміна температури від 1500 до 1600°C приводить до зростання об'єму елементарної комірки за рахунок зміни ковалентності зв'язків катіон/кисень, яка спричиняє відповідну зміну об'ємів тетраедрів $(Mg/Ga)O_4$ та октаедрів $(Mg/Ga)O_6$.

У структурі шпінелей може існувати три типи точкових дефектів. Для випадку $MgGa_2O_4$, двовалентний катіон Mg^{2+}, залишаючи тетраедричне положення, формує вакансію V_{Mg}^{2-} та міжвузловий атом Mg_i^{2+}. Аналонічно утворюються дефекти по галію (V_{Ga}^{3-} і Ga_i^{3+}) та по кисню (V_O^{2+} і O_i^{2-}). Ці дефекти є електрично активними і можуть захоплювати носії заряду протилежного знаку, впливаючи на фізичні властивості шпінелей [76]. Зокрема, вакансія кисню (V_O^{2+}) при захопленні електрона утворює F^+-центр, який, захопивши ще один електрон, перетворюється на F-центр. При цьому міжвузлові дефекти мають складнішу будову. Зокрема в [77] встановлено, що магній та кисень формують складні асоціати, які орієнтовані вздовж кристалографічної осі [110] і містять міжвузлові атоми та вакансії.

Інверсії катіонних позицій спричиняють утворення дефектів заміщення, зокрема для $MgGa_2O_4$ такі дефекти антиструктури можна записати як Mg_{Ga}^{-} (катіон Mg^{2+}, який займає октаедричні позиції іонів Ga^{3+}) та Ga_{Mg}^{+} (катіон Ga^{3+}, який заміщує Mg^{2+} в тетраедричних позиціях). Утворення такого роду дефектів відбувається за рахунок взаємодії точкових дефектів. В [77] було оцінено енергію активації, необхідну для утворення дефектів заміщення для $MgAl_2O_4$.

Наприклад, за наявної вакансії магнію, енергія утворення дефекту $V_{Al}^{3-} + Al_{Mg}^{+}$ становить 1,26 еВ, при цьому протилежний дефект $V_{Mg}^{2-} + Mg_{Al}^{-}$ виникає за значно менших енергій активації ~ 0,2 еВ. Автори [77] розрахували енергії асоціатів точкових дефектів і показали, що при великих концентраціях дефектів заміщення утворюються більш стабільні дефектні кластери.

Слід зазначити, що $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ належать до широкозонних діелектриків з напівпровідниковими властивостями. Ширина забороненої зони (E_g) змінюється в межах 4,3-5,0 еВ для галату магнію [78, 79] та від 4,5 до 5,07 еВ для галату цинку [80, 81]. Як було показано в [82], стехіометрія складу також впливає на E_g. Зокрема, зі зростанням співвідношення Zn/Ga величина E_g збільшується. Значення ширини забороненої зони, отримане з розрахунків зонної структури, знаходяться в околі 6 еВ [83]. Розрахунок густини станів показав, що валентна зона формується заповненими *p*-оболонками кисню та *d*-оболонками цинку. Значно менший внесок у формування валентної зони дає *d*-оболонка галію. У формування дна зони провідності основний вклад дають 2*p* стани кисню та 4*s* стани галію [80].

Оскільки $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$ належать до широкозонних оксидів, то вони є прозорими у спектральному діапазоні від 250-260 нм до кількох мікрометрів. У [78] показано, що коефіцієнт пропускання монокристалів галату магнію в довгохвильовій ділянці спектра, при довжинах хвиль понад 750 нм, суттєво зростає після відпалу у атмосфері кисню. Поглинання у ближній ІЧ ділянці спектра вихідних зразків автори пояснили наявністю вільних носіїв. Проте, вимірювання провідності показало, що зразок є діелектриком.

Полікристали $ZnGa_2O_4$ проявляють сильне поглинання в УФ ділянці спектра при 240 нм, що відповідає переходам зона-зона [84]. Розрахунок ширини забороненої зони за краєм фундаментального поглинання дає значення 4,6 еВ.

Слід зазначити, що структурні дефекти спричиняють люмінесценцію матриці в різних оксидних матеріалах. Нелеговані галати магнію ($MgGa_2O_4$) та цинку ($ZnGa_2O_4$) для яких, як було показано вище, характерна значна кількість

структурних дефектів, показують люмінесценцією в УФ та синій ділянці спектра.

У [76] показано, що спектр свічення $MgGa_2O_4$ складається з трьох нерозділених смуг у діапазоні 2-4 еВ. Кореляція спектрів поглинання і збудження люмінесценції вказує на домінування рекомбінаційного механізму збудження свічення матриці в області зона-зонних переходів. Крім цього, автори [76], вивчили вплив, на власну люмінесценцію, відпалів $MgGa_2O_4$ у вакуумі, атмосферах кисню та азоту, а також в парах металів магнію та галію. Це дозволило запропонували можливий механізм свічення галату магнію, за участі вакансій V_O^{2+} та V_{Ga}^{3-}, V_{Mg}^{2-}, які створюють донорні та акцепрорні рівні у забороненій зоні, у процесах електронно-діркової рекомбінації.

$ZnGa_2O_4$ також характеризується широкою смугою власного свічення, яка складається з кількох елементарних підсмуг. Відпал плівок галату цинку в атмосфері кисню за різних температур та тисків дав змогу авторам [85] зробити висновок, що свічення матриці пов'язане з іонами Ga^{3+}. Встановлено, що випромінювання, при збудженні, поглинається іонами галію у групах Ga-O. Автори роботи [86] також вказують на те, що УФ та "синє" свічення матриці зумовлене іонами Ga^{3+} в октаедричних положеннях структури шпінелі.

У результаті комплексних досліджень впливу відпалу в атмосфері кисню та відновній атмосфері [87] була здійснена спроба встановити зв'язок вакансій кисню зі свіченням матриці $ZnGa_2O_4$. Наявність вакансій F^+-центрів було підтверджено результатами отриманими з використанням ЕПР та фотоелектронної спектроскопії (ФЕС). Крім того, результати ФЕС показали збільшення енергії зв'язку Ga-O при відпалі галату цинку у відновній атмосфері, який спричиняє зсув максимуму люмінесценції від 430 до 360 нм.

У наукових публікаціях зустрічаються поодинокі роботи, присвячені дослідженню термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) в $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$. У роботі [88], автори спостерігали інтенсивне післясвічення у сполуках $(Mg/Zn)Ga_2O_4$, та $MgAl_2O_4$, активованих іонами Mn^{2+}, та намагалися встановити його природу досліджуючи криві ТСЛ. Максимум ТСЛ в околі 70-90°C, для всіх

досліджуваних зразків, був приписаний дефектам заміщення, які в значній кількості існують у сполуках зі структурою шпінелі. Такого роду дефекти будуть створювати центри захоплення для електронів та дірок [88].

Ще одним типом дефектів, які проявляються в ТСЛ галатів магнію та цинку, є вакансії кисню, які виникають в результаті росту, синтезу або температурного відпалу зразків в атмосфері з дефіцитом кисню. Відомо, що відпал $ZnGa_2O_4$ за низьких тисків спричиняє утворення вакансій кисню та міжвузлових іонів Zn^{2+} та Ga^{3+}, що зумовлює виникнення провідності n-типу [89].

1.3.2. Люмінесценція іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} у сполуках зі структурою шпінелі

Легування матеріалів домішками здійснюється з метою зміни їхніх фізичних властивостей. Для керування спектральним складом випромінювання оксидних люмінофорів зазвичай використовують іони перехідних металів та рідкісноземельних елементів, які дають можливість отримати свічення у необхідному спектральному діапазоні.

У спектрах свічення зразків $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ представленими у [90], наявна широка смуга “зеленого” випромінювання в околі 500 нм, яке є характерним для переходів $^4T_1(^4G)\rightarrow{}^6A_1(^6S)$ в іонах Mn^{2+}, розміщених в тетраедничних вузлах структури шпінелі [91]. Встановлено, що положення максимуму цієї смуги не залежить від концентрації активатора при 0,5 та 10% Mn^{2+} [90]. Це свічення ефективно збуджується у смузі перенесення заряду ($Mn^{2+}\rightarrow O^{2-}$) з максимумом в околі 280 нм та в низці слабких ліній при 350-450 нм [90, 91]. Основна лінія має максимум при 424 нм і відповідає переходам $^6A_1(^6S)\rightarrow{}^4E,{}^4A_1(^4G)$ в іонах Mn^{2+}. Менш інтенсивні лінії 410, 378, 389, та 442 нм зумовлені переходами з основного стану $^6A_1(^6S)$ на збуджені рівні $^4T_2(^4D)$, $^4T_1(^4P)$, $^4E(^4D)$ та $^4T_2(^4G)$, відповідно [90, 92].

Свічення з максимум при 642 нм для $MgGa_2O_4$:0,5% Mn^{2+} автори [93] пов’язали із переходами $^4T_1(^4G)\rightarrow{}^6A_1(^6S)$ в іонах Mn^{2+}, розташованих у

октаедричних позиціях. Встановлено, що ця люмінесценція також виникає при збудженні *d-d* переходів у іонах Mn^{2+}.

Вивчення люмінесценції $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ за умови УФ та електронного збудження, а також при протіканні електричного струму показало наявність характерного свічення іонів Mn^{2+} в околі 500 нм [94]. Збільшення півширини смуги пов'язується з нагріванням зразків у процесі збудження і вказує її на складну природу. Результати дослідження електролюмінесценції підтверджують перспективність використання кристалофосфорів $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ у оптоелектронних пристроях.

Слід відзначити, що спектри збудження "зеленої" люмінесценції у галатах $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, легованих марганцем, корелюють між собою. Незначний зсув смуги перенесення заряду в сторону більших довжин хвиль для галату цинку пов'язаний зі зміною ширини забороненої зони порівняно з галатом магнію [88]. При цьому $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ демонструє вищу інтенсивність випромінювання, ніж $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$.

Асиметричність смуги свічення іонів Mn^{2+} у сполуках зі структурою шпінелі пояснюється існуванням двох елементарних смуг різної півширини, які згідно [95] відповідають двом позиціям марганцю, зокрема в ідеальних та спотворених тетраедричних позиціях. Слід зазначити, що значення оптимальної концентрації активатора Mn^{2+} x змінюється від 0,001% до 0,5%.

Згідно [96], загасання люмінесценції для $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+} описується однією експонентою з часом ~ 7,7 мс, а для зразків $ZnGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+} характерним є двокомпонентне загасання з часами життя іонів Mn^{2+} 1,5 та 9 мс.

Рідкісноземельні елементи використовуються, як легуючі домішки, при розробці ефективних люмінесцентних матеріалів. Раніше вважалось, що РЗ іони, за рахунок великого іонного радіуса, не входять у структуру шпінелі. На даний час, існує чимало робіт, присвячених вивченню цих сполук, легованих різними РЗ іонами, зокрема іонами європію [97, 98]. Порівняно з іншими іонами, сполуки,

леговані Eu^{3+}, менш схильні до концентраційного гасіння люмінесценції, тому їх можна вводити в матрицю у досить великих кількостях.

Дослідження концентраційної серії нанопорошків $MgGa_2O_4$: Eu^{3+} при зміні вмісту активатора від 1 до 10 мол.% показали, що при концентрації Eu^{3+} 5 мол.% інтенсивність випромінювання є максимальною [99]. При УФ збудженні спостерігається яскраво-червоне свічення з максимальною інтенсивністю при 615 нм.

Спектри збудження свічення для галатів магнію та цинку і твердих розчинів на їхній основі ($Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$), легованих іонами Eu^{3+}, при реєстрації люмінесценції в околі 612-618 нм, характеризуються широкою смугою перенесення заряду, що відповідає переходам з 2*p* рівнів кисню до *4f* рівнів європію, а також вузькими лініями в околі 365, 393, 415 та 465 нм, які зумовлені $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ та $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ переходами в іонах Eu^{3+}, відповідно [100]. У роботі [101] встановлено, що в $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$, інтенсивність *f-f* переходів переважає над збудженням у смузі перенесення заряду. Особливості спектрів збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} у твердих розчинах, на думку авторів [101], можуть бути зумовлені особливостями синтезу з використанням методу золь-гель.

Автори [102], при вивченні люмінесценції $ZnGa_2O_4$:Eu^{3+}, показали, що смуга перенесення заряду ($O^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$) є складною. Елементарні підсмуги були приписані перенесенню заряду від кисню до європію, що розташований у тетраедричних та октаедричних позиціях структури шпінелі. При цьому, автори іншої роботи [103] стверджують, що через великий іонний радіус, європій не може займати тетраедричні позиції, а особливості свічення Eu^{3+} зумовлені розташуванням активатора на границях кристалітів.

Для галійвмісних шпінелей, легованих Eu^{3+}, при внутрішньоцентровому збудженні в околі 394 нм (переходи $^7F_0$-$^5L_6$), випромінювання складається з основних ліній люмінесценції в околі 580, 590, 615 та 650 нм, які виникають завдяки електронним переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0,1,2,3) у $4f^6$ конфігурації іонів Eu^{3+}. Лінії випромінювання мають однакову форму, проте відрізняються загальною та

відносною інтенсивностями. Висока інтенсивність люмінесценції, яка пов'язана з електричними дипольними переходами, вказує на спотворення октаедрів за рахунок значної відмінності радіусів іонів Eu^{3+} та Ga^{3+} [99, 101].

Моноекспоненційне загасання фотолюмінесценції європію у $MgGa_2O_4$ вказує на існування одного центру свічення іонів Eu^{3+}. Аналогічна поведінка загасання свічення виявлена для інших зразків твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$. Зміна часу загасання люмінесценції при зміні складу твердих розчинів пов'язується з різним впливом кристалічного поля [101].

У [81] відзначено кореляцію кривих ТСЛ полікристалів $ZnGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} та Cr^{3+}. Для обох зразків характерні низькотемпературні максимуми в околі 120-140 та 200-220 К, а також високотемпературний максимум поблизу 320 К. Енергія активації центрів захоплення, відповідальних за максимум в околі 320 К, знаходиться в межах 0,6-0,8 еВ [81]. Вивчаючи зразки, синтезовані з дефіцитом катіонів цинку, автори [81] припускають, що високотемпературний максимум виникає при звільненні дірок, захоплених на дефектах V_{Zn}^{2-} і відповідальний за тривале післясвічення $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$. Збільшення інтенсивності ТСЛ для твердих розчинів $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Ga_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} (0,001%) за низьких температур, вказує на зростання концентрації плитких пасток при заміщенні іонів Zn^{2+} на Mg^{2+} [104].

При реєстрації ТСЛ по смузі свічення іонів Mn^{2+} спостерігається інтенсивний максимум в околі 490 К, природа якого не встановлена. Високотемпературний максимум при 550 К пов'язаний з неконтрольованою домішкою Cr^{3+} [105]. Аналогічні результати дослідження спектрального складу ТСЛ також отримані в [106].

1.4. Явище оптично-стимульованої люмінесценції (ОСЛ)

1.4.1. Методика та особливості реєстрації ОСЛ

Оптично стимульована люмінесценція (ОСЛ) все частіше стає популярним методом дозиметрії іонізуючого випромінювання, а її фізичні та апаратурні аспекти активно досліджуються у різних наукових лабораторіях. Загалом, метод

базується на оптичній стимуляції носіїв заряду, захоплених на пастках під час опромінення матеріалів іонізуючою радіацією, та реєстрації вторинного оптичного випромінювання, зумовленого рекомбінацією вивільнених носіїв на центрах свічення. Амплітуда сигналу ОСЛ є пропорційною поглиненій дозі іонізуючого випромінювання [107-109].

Можливість застосування методики ОСЛ, для визначення дози, вперше було виявлено авторами [110], які використовували зелене світло від аргонового лазера (514 нм) для стимулювання люмінесценції кварцу. Автори [111] виявили, що ІЧ світло може бути використане для стимуляції люмінесценції у польових шпатах.

Слід підкреслити, що у багатьох матеріалах, які володіють ТСЛ, існує проблема термічного гасіння, за якої ефективність люмінесценції знижується з підвищенням температури. Оскільки ОСЛ, зазвичай, вимірюється за кімнатної температури, то проблема термічного гасіння відсутня і можна очікувати вищої чутливості явища ОСЛ, порівняно з ТСЛ. Основним параметром, який визначає, чи буде кристалофосфо̀р хорошим матеріалом для ОСЛ, є переріз фотоіонізації досліджуваних пасток. Це пов’язано з тим, що не всі пастки можуть ефективно оптично спустошуватися, при використанні для стимуляції видимого або УФ випромінювання [109, 112].

ОСЛ можна також застосовувати за вищих температур, що дозволяє проводити вибіркове дослідження пасток при різній чутливості до світла. Зокрема, в [113] було показано, що навіть кварц, який зазвичай вважається абсолютно нечутливим до ІЧ випромінювання, можна стимулювати за допомогою ІЧ діодів при температурі 200°C. Тобто, високі температури дозволяють оптично стимулювати глибші пастки, які як правило, є недоступні за кімнатної температури.

На наний час, у літературі приведено приклади застосування методу ОСЛ для візуалізації радіаційних полів у індивідуальній дозиметрії [114], дозиметрії навколишнього середовища та космічного простору [115], для реєстрації нейтронів і важких заряджених частинок [116]. Окрім того, останнім часом

багато уваги приділяється вивченню потенційних переваг методики ОСЛ для медичної дозиметрії [117, 118].

У більшості, з вище перелічених застосувань, ефективними ОСЛ матеріалами є корунд α-Al_2O_3: C, кварц SiO_2 або польовий шпат, а саме: $KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$ або $CaAl_2Si_2O_8$.

Слід зазначити, що найкращі результати по застосуванню ОСЛ отримані з детекторами на основі аніон-дефектного корунду, розробленого для термолюмінесцентної дозиметрії фотонного випромінювання та електронів (бета-частинок). Цей матеріал відомий у літературі як ТЛД-500 К або Al_2O_3:C [119, 120]. Автори [121], за допомогою монохроматичних методів збудження, провели дослідження індукованого світлом фединگу цього матеріалу залежно від довжини хвилі стимулюючого світла. Тому, додатковою причиною того, що α-Al_2O_3: C, було обрано як дозиметричний матеріал для широкого застосування, є той факт, що він проявляє дуже малий фединг за кімнатної температури. Це означає, що на точну оцінку поглиненої дози, не впливає час, що пройшов між опроміненням детектора і зчитуванням [122, 123].

Отже, після успішного дослідження та впровадження Al_2O_3:C, протягом останніх років, ОСЛ дозиметри інтенсивно використовуються як пасивні індивідуальні дозиметри [122, 124]. У той же час, висока чутливість матеріалів Al_2O_3:C, BeO та інших, забезпечує додаткові зручні функції, зокрема неруйнівне зчитування сигналу з періодами зчитування в околі 1с [125].

На відміну від термічної стимуляції, у випадку ТСЛ, де всі носії заряду, які пов’язані з певним максимумом термовисвічування вивільняються при досягненні максимуму температури, а накопичена дозиметрична інформація втрачається після першого зчитування, оптична стимуляція світлом низької інтенсивності не може звільнити всі носії заряду за одне коротке насвічування і тим самим забезпечує можливість багаторазового зчитування. Повернення зразка до початкового стану для подальшого використання, може бути здійснено за допомогою нагріву до відповідної температури або інтенсивним чи тривалим

оптичним знебарвленням з використанням джерела світла відповідної довжини хвилі [109, 112].

Отже, існують два основні процеси, що відповідають за властивості ОСЛ детекторів [109, 126]:

- захоплення електронів і дірок, утворених іонізуючим випромінюванням, на пастках, які створені дефектами кристалічної структури;
- оптична стимуляція захоплених зарядів, при зчитуванні, що приводить до звільнення носіїв з пасток і наступної електронно-діркової рекомбінації, з виникненням люмінесценції.

Інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції (ОСЛ), що реєструється під час зчитування, пропорційна початковій концентрації захоплених зарядів, яка, в свою чергу, пропорційна поглиненій дозі [107].

Основними елементами ОСЛ зчитувача є джерело світла для оптичної стимуляції захоплених носіїв заряду та фотоелектронний помножувач (ФЕП) для реєстрації люмінесцентного сигналу від детектора. Як джерело світла використовують світловипромінюючі діоди, лазери або лампи. Зазвичай, ФЕП працює в режимі ліку фотонів, суть якого полягає у підрахунку одиничних імпульсів, утворених фотонами, що взаємодіють з фотокатодом [107, 109].

При цьому, для оптимального розділення стимулюючого світла і сигналу ОСЛ, довжина хвилі стимуляції повинна бути максимально можливо зсунута відносно смуги свічення детектора. Крім того, перед ФЕП, для блокування залишкового світла стимуляції, яке проходить через детектор або відбивається від нього, ставлять оптичні (вузькосмугові) пропускні фільтри, які за довжинами хвиль співпадають зі смугою люмінесценції детектора. У більшості випадків, наявність такого фільтра не є достатньою аби повністю блокувати фотони стимуляції при використанні широкосмугового джерела світла. Тому, щоб обмежити діапазон довжин хвиль стимуляції, які можуть проходити крізь цей фільтр, перед джерелом світла розміщують додаткові оптичні фільтри. Відокремити сигнал ОСЛ від збуджуючого світла можна за допомогою часового

розділення, при якому сигнал ОСЛ реєструється в інтервалах між імпульсами світла стимуляції [109].

Інтенсивність ОСЛ є найвищою на початку стимуляції, що зумовлено великою концентрацією захоплених носіїв заряду, які вивільняються з центрів захоплення на початку стимуляції. Проте, вона зменшується відповідно до спустошення пасток, тобто має спадний характер. Слід зауважити, що за невеликих часів реєстрації ОСЛ, зміна інтенсивності описується законом, наближеним до експоненційного. При цьому, інтенсивність ОСЛ і загальна площа під кривою (сумарне випромінене світло) пропорційні поглиненій дозі [107, 126].

Слід відзначити, що форма кривої ОСЛ залежить від інтенсивності та довжини хвилі стимуляції [107]. Контролюючи час, інтенсивність і довжину хвилі стимуляції, можна збільшити або зменшити кількість носіїв заряду, які стимулюються протягом кожного ОСЛ зчитування, тобто можна контролювати ступінь виснаження сигналу ОСЛ. Зокрема, сигнали ОСЛ з інтенсивністю, яка достатня для дозиметрії, можуть бути отримані за коротких часів стимуляції з низькою інтенсивністю світла, залишаючи при цьому більшу частину захоплених зарядів для наступних зчитувань [109, 126].

Іншим важливим підходом є метод імпульсно-модульованої ОСЛ, який полягає у стимулюванні детектора світловими імпульсами, в той час як люмінесценція реєструється в асинхронному режимі, тобто в момент відсутності імпульсу стимуляції. Зокрема було показано, що завдяки тривалому часу життя центрів люмінесценції деяких матеріалів, наприклад Al_2O_3:C, вибір відповідних параметрів синхронізації дозволяє зареєструвати більшу частину ОСЛ між імпульсами стимуляції. Таке часове розділення оптичної стимуляції та ОСЛ детектора зменшує вимоги до оптичних фільтрів. Крім того, воно забезпечує більш високе співвідношення сигнал-шум, ніж може бути досягнуто за рахунок використання оптичних фільтрів. Це особливо зручно для вимірювання малих поглинених доз, але не є необхідним для детектування доз, наприклад, у радіотерапії [118, 127-129].

1.4.2. Методи зчитування ОСЛ відгуку

Існує кілька режимів стимуляції і реєстрації світлових сигналів, що визначають термінологію методів зчитування ОСЛ. До основних режимів відносять: ОСЛ в режимі неперервної стимуляції, лінійно-модульовану ОСЛ та імпульсно-модульовану ОСЛ [109].

Найбільш простим і зручним режимом ОСЛ, що використовується для зчитування поглиненої дози, є режим неперервної стимуляції. В цьому режимі детектор стимулюється світлом сталої інтенсивності з одночасною реєстрацією зміни інтенсивності ОСЛ від часу [124].

Як зазначалося вище, джерелом світла в режимі неперервної стимуляції може бути або лазер, або система, що складається з лампи високої потужності та монохроматора або фільтра. Однією з найважливіших вимог, що висуваються до даного типу ОСЛ є те, що довжини хвиль стимулюючого світла і свічення зразка повинні бути максимально спектрально-розділені. Чутливість фотодетектора (як правило ФЕП) повинна бути оптимізована для реєстрації виключно люмінесценції детектора з мінімальним впливом стимулюючого світла Це робиться за допомогою відповідних оптичних фільтрів, як для стимулюючого світла, так і для детектора. Вибір оптичних фільтрів є одним з найважливіших завдань, оскільки повна відсутність перекриття свічення та стимуляції може виявитися неможливою [107, 108].

Режим неперервної стимуляції ОСЛ з використанням фіксованої довжини хвилі та сталої інтенсивності стимуляції для спустошення пасток і запису люмінесценції, як функції часу освітлення, характеризується монотонно спадною, зазвичай експоненціальною чи наближеною до неї, кривою зменшення сигналу ОСЛ. Форма кривої загасання ОСЛ є характеристикою матеріалу, але може змінюватися залежно від поглиненої дози, інтенсивності оптичної стимуляції, температури та інших умов експерименту [130-133].

Слід відзначити, що ОСЛ у режимі неперервної стимуляції досі залишається найбільш чутливим методом зчитування сигналу. Оскільки основна

частина світла випромінюється на початку оптичної стимуляції детектора, тобто у момент ввімкнення джерела оптичної стимуляції, то зчитування сигналу ОСЛ може бути дуже швидким і тривати кілька секунд.

В роботі [130] проаналізовано різні механізми і процеси, які можуть бути використані для інтерпретації ОСЛ в режимі неперервної стимуляції польового шпату та кварцу. Запропонована комбінована модель охоплює безліч можливостей захоплення і може бути застосована для всіх матеріалів у яких наявна ОСЛ.

На практиці, залежно від низки факторів, криві загасання ОСЛ в режимі неперервної стимуляції можуть мати різноманітну форму, зокрема проявляти не-експоненційність та досить тривале загасання при тривалих часах освітлення, володіти температурною залежністю та чітким максимумом за проміжних температур, змінюватися залежно від потужності збудження і поглиненої дози. Авторами роботи [130] експериментально продемонстровано вплив різних факторів, зокрема температури, потужності оптичної стимуляції а також поглиненої дози, на форму кривих загасання ОСЛ в режимі неперервної стимуляції.

Температурна залежність ОСЛ відіграє важливу роль при дослідженні ОСЛ в режимі неперервної стимуляції. За низьких температур, період звільнення носіїв заряду, захоплених на плитких пастках, є набагато довшим, ніж час загасання сигналу ОСЛ. В той же час, сигнал ОСЛ зменшується, оскільки вивільнені заряди переходять з більш глибоких пасток на плиткі. За високих температур, коли період спустошення пасток є значно коротшим, порівняно з часом загасання сигналу ОСЛ, спостерігається досить висока інтенсивність ОСЛ. Після початкового зростання сигналу ОСЛ з моменту початку оптичної стимуляції, інтенсивність кривих загасання ОСЛ змінюється за експоненційним або квазі-експоненційним законом. Тоді настає більш тривалий період не-експоненційного загасання ОСЛ, який відбувається за рахунок перезахоплення зарядів на плитких, дозиметричних та глибоких пастках, а також на центрах безвипромінювальної рекомбінації [130].

Для високих потужностей стимуляції, максимум на кривій загасання ОСЛ не спостерігається, проте, він з'являється при зменшенні потужності стимуляції. Початковий максимум на часовій залежності сигналу ОСЛ чіткіше проявляється за більш високих доз. Також, зі збільшенням дози, відбувається незначний зсув максимуму кривих ОСЛ в часовому інтервалі [130].

Лінійно-модульована ОСЛ (LM-OSL) подібна до ОСЛ в режимі неперервної стимуляції, тобто для спустошення пасток використовується фіксована довжина хвилі, проте інтенсивність збуджуючого світлового пучка лінійно зростає від нуля до заданого значення, причому оптична стимуляція відбувається імпульсно-модульованим сигналом [134]. Випромінювання світла в лінійно-модульованій ОСЛ представляють у вигляді залежності максимуму інтенсивності від часу реєстрації. Це відбувається тому, що звільнення електронів з пасток залежить від їх перерізу фотоіонізації, тобто чим більший переріз фотоіонізації, тим швидше відбувається звільнення носіїв заряду. Зокрема, при збільшенні потужності світла стимуляції, вивільнення електронів спочатку зростає, досягає максимуму, а потім зменшується [134].

Слід відзначити, що авторами [134] використано спрощену модель для інтерпретації різних порядків кінетики максимуму ОСЛ. Детальні дослідження лінійно-модульованої ОСЛ для Al_2O_3: C проведено в роботі [135].

Положення максимуму лінійно-модульованої ОСЛ залежить від довжини хвилі стимуляції (оскільки переріз фотоіонізації σ залежить від довжини хвилі) та лінійно-модульованого наростання швидкості стимуляції γ [109, 133].

Слід відзначити, що в роботі [136] продемонстровано просту трансформацію для перетворення кривих ОСЛ, отриманих в режимі неперервної стимуляції, у криві лінійно-модульованої ОСЛ для зразка польового шпату. При цьому, за умови, що порядок кінетики відомий, можна отримати інші фізичні параметри відповідної пастки, задіяної у виникненні ОСЛ, зокрема початкове число захоплених електронів та ступінь спустошення [136].

Пастки, пов'язані з максимумом свічення ТСЛ, можуть проявлятися або не проявлятися в лінійно-модульованій ОСЛ зразків, що володіють як ТСЛ, так і

ОСЛ. Низькотемпературний максимум термовисвічування, що пов'язаний з плиткими пастками, може зумовлювати тривале затягування кривої лінійно-модульованої ОСЛ, якщо відповідні пастки мають менші перерізи фотоіонізації. Крім того, лінійно-модульована ОСЛ дає можливість отримувати інформацію про пастки з різними перерізами фотоіонізації [134].

Імпульсно-модульована ОСЛ (POSL) – це третій найбільш поширений режим оптичної стимуляції поряд з ОСЛ в режимі неперервної стимуляції та лінійно-модульованою ОСЛ. В цьому режимі стимуляції використовується часове розділення світла стимуляції та ОСЛ. Реєстрація свічення відбувається з перервами між стимуляцією дуже короткими імпульсами з тривалістю близько сотень наносекунд та частотою близько тисячі герц. Часовий проміжок між двома імпульсами може становити декілька сотень мікросекунд. Оптична стимуляція, таким чином, вмикається і вимикається періодично, а ОСЛ реєструється у вигляді затриманого сигналу люмінесценції між імпульсами (коли оптична стимуляція відсутня). Отримане, протягом кожного періоду реєстрації, значення сигналу записується і додається до попереднього, допоки не буде досягнуто рівноважного значення імпульсно-модульованої ОСЛ [107, 124].

Слід зауважити, що детектор (наприклад ФЕП) блокується на деякий час, зазвичай порядку декількох десятків мікросекунд, що є набагато більшим, ніж тривалість стимулюючого імпульсу. Під час стимуляції жоден сигнал не реєструється. Таким чином, реєстрація сигналу ОСЛ і стимулюючого випромінювання, розділені у часі, отже необхідність оптичної фільтрації зведена до мінімуму. Крім того, покращення розділення між стимуляцією і випромінюванням, здійснюється за рахунок використання механічних затворів перед вхідним вікном ФЕП. Отриманий сигнал може бути збільшений за рахунок збільшення потужності джерела стимуляції і зменшення ширини імпульсу (часу) стимуляції. Короткі та інтенсивні імпульси стимуляції можуть призвести до великих вихідних сигналів імпульсно-модельованої ОСЛ. На жаль, фоновий сигнал не є повністю незалежним від стимуляції і суттєво зростає при збільшенні потужності імпульсів стимуляції. Крім того, коли відстань між двома

стимулюючими імпульсами є малою, а час релаксації набагато коротшим, порівняно з тривалістю імпульсу стимуляції, тоді імпульсна ОСЛ співпадає з ОСЛ в режимі неперервної стимуляції [124].

Імпульсна методика ОСЛ була успішно застосована для α-Al_2O_3:C, з використанням імпульсів світла стимуляції частотою 4 кГц і тривалістю 300 нс при блокуванні ФЕП протягом 15 мкс (впродовж блокування сигнал не реєструвався) [124].

Методика ОСЛ при такому режимі стимуляції дуже чутлива до часу загасання люмінесценції матеріалу. Зокрема, імпульсно-модульована ОСЛ у Al_2O_3:C демонструє швидке загасання, яке відноситься до внутрішньоцентрової люмінесценції F-центрів з часом життя порядку 35 мс за кімнатної температури [137]. Слід відзначити, що крива імпульсно-модульованої ОСЛ отримується у вигляді швидкої та незалежної від температури компоненти, яка є інтенсивнішою, ніж крива загасання ОСЛ із затримкою [123].

У деяких зразках при реєстрації ОСЛ, спостерігається більш повільне загасання з тривалим часом життя. Це відбувається за рахунок повторного захоплення зарядів, вивільнених з глибоких пасток, на плитких нестабільних пастках. Таке явище називається ОСЛ із затримкою [138]. Інтенсивність ОСЛ, у цьому випадку, вимірюється після дії одиничного імпульсу стимульованого світла.

Отже, імпульсно-модульована ОСЛ забезпечує ефективне розділення світла стимуляції та люмінесценції, зменшуючи при цьому шуми. У даному режимі ОСЛ, люмінесценція може бути зареєстрована без використання складної системи фільтрації для розділення світла стимуляції. Порівняно з ОСЛ із затримкою, імпульсна ОСЛ має вищу чутливість і слабшу температурну залежність. Сумарний світловий вихід при типовому вимірюванні імпульсної ОСЛ є приблизно на порядок більший, ніж у ОСЛ із затримкою [123, 138]. Це зумовлено тим, що при імпульсно-модульованій ОСЛ люмінесценція виникає за рахунок прямої рекомбінації звільнених носіїв заряду на центрах люмінесценції.

В той же час, сигнал ОСЛ із затримкою є результатом перезахоплення вивільнених зарядів плиткими пастками [123].

1.4.3. Особливості використання методики ОСЛ

ОСЛ є інструментом для вимірювання поглиненої дози іонізуючих випромінювань в клінічній практиці, починаючи від діагностичних радіологічних систем до сучасних процедур променевої терапії.

Застосування ОСЛ зосереджено навколо використання крихітних кристалів Al_2O_3:C як точкових детекторів. Зонд з Al_2O_3:C, розміром меншим за міліметр, може вимірювати дози у діапазоні від мГр до декількох Гр, з високою точністю. Крім того, детектори на основі Al_2O_3:C стали доступними у вигляді різних форм і розмірів. Для проведення клінічної дозиметрії живих організмів, система ОСЛ на основі Al_2O_3:C забезпечує високу точність, швидкі вимірювання, високе спектральне розділення, а також простоту використання [139].

У медицині використовується два режими вимірювань ОСЛ:

1. Режим реального часу або он-лайн режим, в якому вимірювання здійснюється під час опромінення реєструючи світловий сигнал через оптичне волокно, для забезпечення визначення дози. Даний режим, зазвичай, використовується при тривалих часах опромінення.

Оптоволоконну дозиметричну систему ОСЛ розроблену у компанії DTU Nutech (Данія), яку можна використати для дозиметрії у режимі реального часу (рис. 1.3), можна розділити на три основні компоненти: сенсорний кристал, оптичну систему реєстрації та електроніку для обробки сигналів. Детектор, у вигляді кристала Al_2O_3:C, з’єднаний з оптичною системою за допомогою оптоволокна (рис. 1.3). Для отримання ОСЛ, лазерний промінь фокусується через дихроїчний кольоровий спліттер і переноситься за допомогою оптоволокна на детектор Al_2O_3:C. Сигнал ОСЛ передається назад по тому ж оптоволокну. Використання лише одного оптичного волокна зменшує розмір зонда, прикріпленого до пацієнта, що є важливим для дозиметрії в режимі реального

часу (in vivo). Така конфігурація дає змогу системі бути компактною (40×30×10 см^3). Дозиметричною системою керують за допомогою портативного комп'ютера [140].

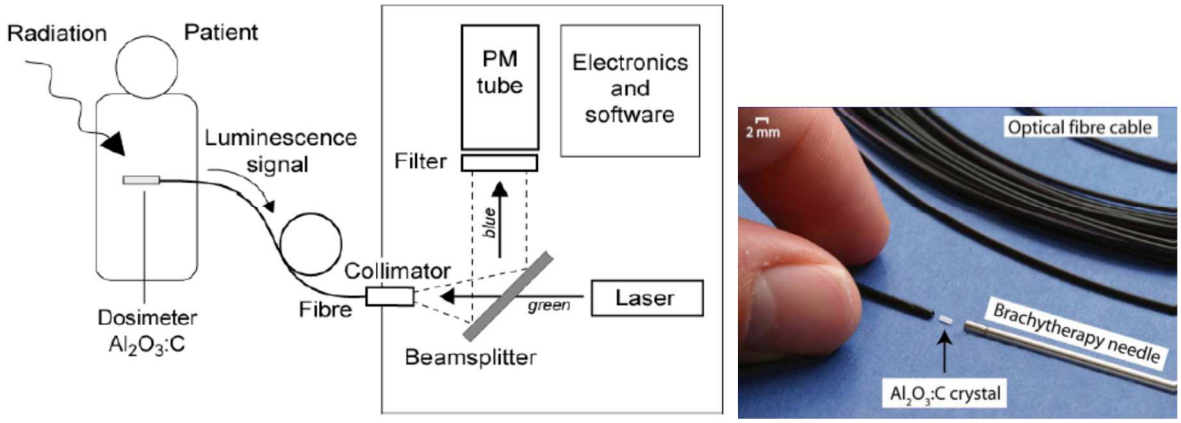


Рис. 1.3 Дозиметрична система ОСЛ, розроблена компанією Risø, яку можна використати для медичної дозиметрії в режимі реального часу та з’єднання детектора у вигляді кристала Al_2O_3:C з опто-волоконним кабелем [140].

2. Пасивний або інтегральний режим, в якому детектори піддаються впливу радіації, а зчитування здійснюється через деякий час (подібно до ТЛД);

Детектори на основі ОСЛ Al_2O_3:C, з лінійною залежністю сигналу ОСЛ від поглиненої дози, здатні надати ту ж інформацію у клінічних дослідженнях, що й ТЛД. Окрім того, вони забезпечують можливість повторної перевірки першого виміру дози. Причому, у наступних зчитуваннях втрачається лише незначна частина дозиметричної інформації (менше 0,1% на одне зчитування), яку можна легко відкорегувати за допомогою попередньо визначених коефіцієнтів калібрування. Стирання залишкового сигналу для подальшого використання може бути здійснене шляхом простого оптичного насвічівання потужним джерелом світла протягом хвилини або при освітленні денним світлом протягом декількох годин. Інтегральний відгук ОСЛ не залежить від температури при опроміненні у діапазоні від 10 до 40°C, що має велику перевагу для дозиметрії пацієнтів [118].

Наукові дослідження показали, що побутові матеріали можуть також проявляти ТСЛ і/або ОСЛ, які за величиною сигналу є цілком співмірні з

неорганічними дозиметричними матеріалами. Цегла та інші будівельні матеріали були використані для реконструкції дози при деяких радіаційних аваріях, в тому числі в містах Хіросіма та Нагасакі (Японія), в населених районах поблизу ядерних полігонів Невада (США) та Семіпалатинськ (Казахстан).

Електронні компоненти мобільних телефонів і ID карток також розглядаються як придатні для індивідуальної ОСЛ дозиметрії, оскільки вони завжди наявні у більшості людей. В роботі [141], було досліджено ОСЛ ID карток опромінених β-частинками ($^{90}Sr/^{90}Yr$) з дозами від 0,25 Гр до 6 Гр та прогрітих перед зчитуванням сигналу до 100 °C. Для оцінки дози була використана оптична стимуляція інфрачервоним випромінюванням з довжиною хвилі 800 нм, а свічення реєструвалося в діапазоні від 320 нм до 650 нм, причому сигнал ОСЛ наявний за температури навколишнього середовища. Натомість, автори [142] продемонстрували потенціал електронних компонентів знайдених у стільникових телефонах, портативних комп'ютерах, камерах, цифрових годинниках та інших подібних пристроях для використання як дозиметрів з лінійною залежністю від 5 мГр до 100 Гр. Проте, в ОСЛ спостерігається як швидкий так і повільний фединг, який становить приблизно 50 % після 10 днів.

Вищенаведене зумовлює пошук чутливих елементів, які найбільш часто використовуються або широко присутні в повсякденному житті.

1.5. Висновки до розділу 1

- Розглянуто загальні властивості, особливості люмінесценції перехідних металів, фото- та термостимульовані процеси та застосування оксидних сполук на базі галію та алюмінію. Проаналізовано сучасний стан досліджень оптично-стимульованої люмінесценції та розглянуто механізми стимуляції ОСЛ.
- Технологічні особливості отримання β-Ga_2O_3 відкривають можливість цілеспрямованого впливу на люмінесцентні та електрофізичні властивості оксиду галію. У зв'язку з цим важливо отримати експериментальні дані, необхідні для створення моделей центрів свічення, ідентифікації власних

дефектів структури, вивчити їх вплив на центри люмінесценції і забезпечити, таким чином, базу для побудови цілісної картини процесів рекомбінації та захоплення носіїв заряду в складних оксидах, що є визначальним для використання в пристроях силової електроніки.

- Проаналізовано спектрально-кінетичні характеристики полікристалів $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$ легованих домішками іонів Mn^{2+} та Eu^{3+}. Показано, що на даний час відсутні системні дослідження впливу концентрації цих активаторів та умов отримання зразків на люмінесцентні властивості. Інверсія структури цих сполук призводить до утворення дефектів катіонного заміщення, які формують асоціати з іншими точковими дефектами і домішками, створюючи, при цьому, додаткові канали релаксації енергії збудження.
- До початку даної роботи, були відсутні однозначні дані про природу локальних енергетичних рівнів у $Gd_2Ga_5O_{12}$ зі структурою гранату при легуванні іонами Cr^{3+}, не були відомі особливості релаксації енергії збудження в монокристалічних плівках та нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}$:Yb, потребували уточнення механізми перенесення енергії збудження в $Gd_2Ga_5O_{12}$:Tb тощо.
- Прогрес у встановленні закономірностей перенесення енергії збудження та особливостей рекомбінаційних процесів у нелегованих та активованих перехідними (Cr^{3+}, Mn^{2+}) та рідкісноземельними (Eu^{3+}, Tb^{3+}, Yb^{3+}) металами оксидних матеріалах на основі галію та алюмінію може бути досягнутий шляхом комплексного дослідження спектральних характеристик цих матеріалів у вигляді монокристалів, мікро- та нанокераміки, при різних видах збудження та концентраціях домішок.

Ці питання визначали завдання даного дослідження, проведеного з метою встановлення і більш глибокого розуміння особливостей фото- та термостимульованих електронних процесів у складних оксидах на основі галію та алюмінію.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Особливості отримання галій та алюміній вмісних оксидів

2.1.1. Отримання та структурні дослідження кристалів β-Ga_2O_3

Кристали β-Ga_2O_3 вирощували в напрямку перпендикулярному до площини сколу (100) на установці безтигельної зонної плавки з оптичним нагрівом. Цей метод є привабливим методом вирощування невеликих за розмірами кристалів оксидів, в тому числі β-Ga_2O_3 завдяки низькій собівартості та простоті. Вирощування кристалів проводилося на повітрі. Довжина вирощених кристалів складала 20-30 мм, а діаметр - 6-8 мм. Вирощені монокристали володіли двома досконалими площинами спайності (100) і (001). Спайність по (100) виражена краще. Це дало можливість отримувати, шляхом сколювання, тонкі плоско-паралельні пластинки для досліджень товщиною до 15-20 мкм.

Катіонні легуючі домішки вводили в шихту у вигляді оксидів, молярну частка яких змінювали в межах від 0,005 до 1 %.

Вирощені кристали β-Ga_2O_3 мали блакитне забарвлення, яке зумовлене електронними переходами з глибоких рівнів кисневих вакансій, плитких донорів і поглинанням вільних електронів.

Для оцінки структурної досконалості вирощених кристалів використовували метод вибіркового хімічного травлення і дослідження поверхні сколу кристалів. Травлення проводили шляхом занурення зразків, сколених по площині (100), в травник на 2 хв. Найкращим травником була суміш рівних частин концентрованих кислот H_3PO_4+H_2SO_4. Оптимальна температура травлення складала- 450 К. Після травлення зразки промивали в дистильованій воді і висушували фільтрувальним папером.

Протравлені таким чином монокристалічні пластинки β-Ga_2O_3 досліджували поляризаційно-оптичним методом з використанням металографічного мікроскопа Neophot-21, та на оптичному мікроскопі ЛЮМАМ ИЗ (ЛОМО).

На поверхні (100) сколу нелегованого монокристалу β-Ga_2O_3 виявлено хаотично розташовані дефекти у вигляді чотиригранних пірамід. Густина дефектів максимальна на периферії досліджуваного зразка і складає приблизно $5 \cdot 10$ см^2 і дещо зменшується всередині кристалу.

Після травлення цих зразків виявлено ряд мікродефектів (рис.2.1). Як видно із представленого фото, в кристалах β-Ga_2O_3 дефекти мають лінійний характер і довжину від 5 до 100 мкм. Дефекти простягаються у напрямку осі [010] кристала, ширина цих лінійних дефектів складає близько 2 мкм. На малюнку також помітні дефекти лінійної форми, що спостерігаються і у внутрішніх областях досліджуваних пластин без травлення. Такі лінійні дефекти були характерними для представлених кристалів β-Ga_2O_3. Дефекти представляють собою порожнини, що утворилися в середині кристалу.

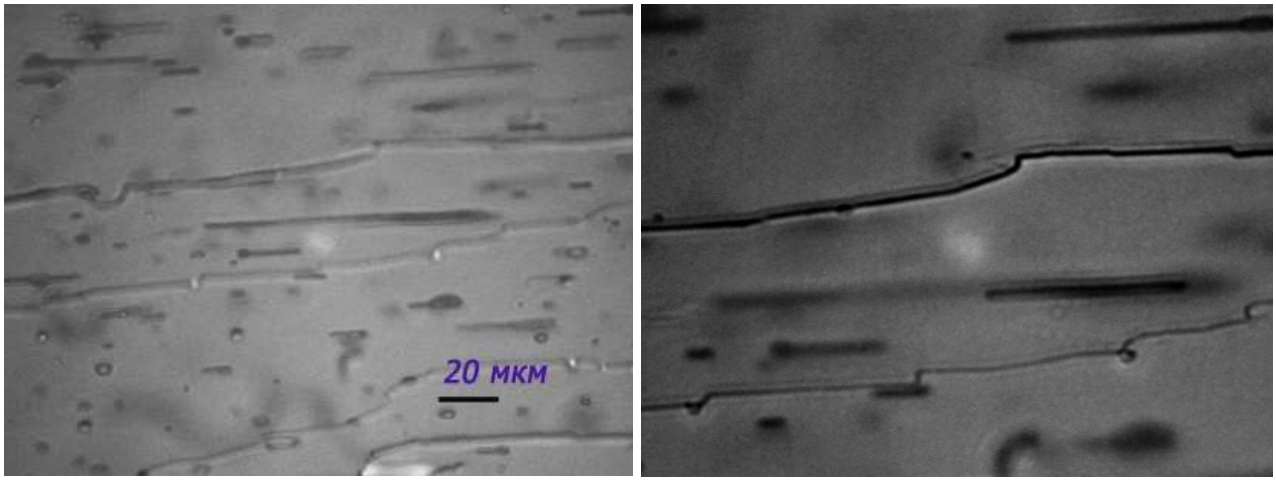


Рис. 2.1. Мікрофотографії поверхні (100) сколювання легованих домішкою хрому монокристалів β-Ga_2O_3, вирощених методом в напрямку осі b.

Густина дефектів, типу дислокаційна яма та лінійний дефект, виміряні у кількох областях на передній поверхні пластинки, складають $2{,}3 \cdot 10^3$ та $4{,}6 \cdot 10^2$ см$^{-2}$.

Густина дефектів, розрахованих з мікрофотографій поверхні кристалу β-Ga_2O_3, легованого домішкою магнію, складає ~10^4 см$^{-2}$. Слід зазначити, що в легованих магнієм кристалах β-Ga_2O_3 не було виявлено лінійних дефектів у вигляді канавок, які були основними дефектами в нелегованих кристалах

β-Ga_2O_3. Дефекти лінійної форми, подібні до описаних вище дефектів, спостерігали також у кристалах β-Ga_2O_3, вирощених модифікованим методом Чохральського [20, 143, 144]. Такі мікропорожнини можуть утворюватися за рахунок “газу”, що утворюється в результаті розкладу розплаву β-Ga_2O_3 за високих температур росту.

2.1.2. Монокристали $YAlO_3$, отримані методом Чохральського

Для вирощування монокристалів $YAlO_3$, легованих іонами Mn^{2+}, використовувався метод Чохральського. Кристали були вирощені в Інституті фізики Польської Академії Наук (Польща) за технологією, описаною в [145]. Для підготовки шихти використовувались оксиди ітрію та алюмінію марки 4N із вмістом вихідних оксидів не менше 99,99 ваг.%. Кристали, діаметром до 40 мм та довжиною до 50 мм, вирощувались в атмосфері чистого азоту з іридієвих тиглів. Швидкість витягування кристала складала 1÷1.5 мм/год, а швидкість обертання – 20 об/хв.

В роботі для досліджень використовували монокристали одночасно леговані марганцем та кремнієм – $YAlO_3$: x%Mn^{2+}, 0,2% Si, де x=0,05; 0,035; 0,02, а також одночасно леговані марганцем та гафнієм $YAlO_3$: x%Mn^{2+}, 0,2% Hf. Чотиривалентні іони використовувались для стабілізації зарядового стану Mn^{2+}.

2.1.3. Монокристалічні плівки гранатів, отримані методом РФЕ

Монокристалічні плівки гранатів були вирощені методом стандартної ізотермічної рідинно-фазної епітаксії з переохолодженого розплаву гранатоутворюючих компонент, розчинених в розчиннику на основі Bi_2O_3-B_2O_3 на НВП “Карат” (м. Львів). Всі технологічні експерименти проводили на повітрі з використанням п'яти-нагрівних зон печі “Гранат-3” (LPAI, Франція). Пластини номінально чистих монокристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ та $Y_3Al_5O_{12}$ орієнтації (111) використовувались як підкладки. Температура росту плівок знаходилась в діапазоні 900-1150°C. Усі гранатоутворюючі оксиди, що використовувались для росту плівок мали, ступінь чистоти 5N.

Для отримання чотиривалентного стану іонів хрому в розплав додатково вводився оксид магнію (MgO). Плівки товщиною від 14-100 мкм були вирощені при швидкостях росту від 0,5 до 1,4 мкм / хв. Співвідношення концентрацій іонів хрому та магнію в епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr, Mg становило 11:1.

Для дослідження впливу відпалу у відновлювальній або окислювальній атмосферах на оптичне поглинання та люмінесценцію, деякі зразки відпалювали у вакуумі або на повітрі при 600 і 1000°C відповідно. Відпал на повітрі проводили в печі Supertherm LHT 04/17 ("Nabertherm"), а у вакуумі – в печі GSL-1600-80X ("MTI").

Епітаксійні плівки з номінальним хімічним складом $Bi_{0.2}Lu_{2.8}Ga_{3.5}In_{1.5}O_{12}:Eu^{3+}$ вирощували на 2-дюймових монокристалічних підкладках $Gd_3Ga_5O_{12}$. Оксид індію In_2O_3 вводили в розплав для узгодження параметра ґратки плівки та підкладки. Температура росту плівок 2F-9, 2F-13, 2F-14 була приблизно рівною (~953-955°C), а для плівки 2F-18 дещо вищою (977,5°C). Вміст європію у плівках 2F-13 та 2F-14 майже у два рази більший, ніж у плівках 2F-9 та 2F-18. Параметри вирощених плівок представлені в [146].

Концентрація ітербію відносно положень Y^{3+} в епітаксійних плівках $Y_3Al_5O_{12}$:Yb становила 10 або 15%. Деякі зразки були піддані відпалу після вирощування на повітрі при 900-1200°C протягом 20 год.

Зміну температури росту в діапазоні 1000…1040°C було використано, щоб отримати епітаксійні плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$ з різним вмістом фонової домішки Bi^{3+}, яка входить в плівку з розплаву. Детальні характеристики плівок, включаючи залежність концентрації іонів Bi^{3+} від температури росту, наведено в [147].

2.1.4. Технологія синтезу полікристалів оксидів

Для синтезу галатів магнію та цинку були використані порошки оксиду галію (β-Ga_2O_3), оксиду магнію (MgO) та оксиду цинку (ZnO), які володіли чистотою основної речовини 99,99%. Для перетирання порошків використовувався ізопропіловий спирт. Прості оксиди наважували у стехіометричному співвідношенні 1:1 молів з розрахунку на 2 грами кінцевої

сировини. Вміст домішкових іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} розраховувався виходячи із заміни еквівалентного вмісту іонів Mg/Zn та Ga, відповідно. Концентрація домішкових іонів Mn^{2+} становила ~ 0,05 моль%, а домішки іонів Eu^{3+} змінювалась від 0 до 8 моль%.

При синтезі твердих розчинів, заміщення атомів Mg^{2+} атомами Zn^{2+} у твердих розчинах відбувалося у межах x=0÷1,0 з кроком 0,25. Значення x означає відносний вміст атомів Zn, тобто при x=0,25 формула твердого розчину має вигляд $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Ga_2O_4$. Концентрація домішок марганцю та європію була сталою і дорівнювала 0,05 та 4 моль%, відповідно.

Полікристалічні зразки гранатів виготовляли за тією ж стандартною технологією високотемпературного твердофазового синтезу з суміші оксидів, Gd_2O_3 і β-Ga_2O_3 (марки ОСЧ). Домішку хрому вводили у вигляді оксиду Cr_2O_3, а тербію -у вигляді Tb_4O_7. Вміст домішок Cr^{3+} та Tb^{3+} становив 0,1–1,0 мол.%.

Суміш простих оксидів ретельно перемішували в агатовій ступці з додаванням ізопропілового спирту протягом 6 годин до отримання однорідної дрібнодисперсної маси. Отриману сировину просушували на повітрі при температурі 80 °С протягом однієї години та, після цього, пресували у сталевій прес-формі під тиском 1,5 МПа. Отримані заготовки відпалювали в атмосфері повітря у силітовій пічці при 1200 ˚С протягом 8-10 годин. Синтезовані керамічні зразки мали діаметр 5 мм та висоту ~ 1 мм. Перед дослідженнями поверхню зразків очищали. Отримані полікристалічні зразки володіли хорошими механічними властивостями та не поступались монокристалам.

Для вивчення фазового складу та визначення періодів ґратки, використовувався рентгеноструктурний аналіз, з використанням дифрактометра ДРОН-4,0 (FeK_α - випромінювання). За допомогою пакету програм CSD проведено аналіз отриманих дифрактограм та підтверджено утворення гранатової фази $Gd_3Ga_5O_{12}$ (просторова група Ia3d) з відповідним параметром ґратки (a=12,3705 Å). Дослідження показали, що всі кераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$ однофазні, домішкових фаз в них не виявлено.

2.1.5. Отримання нанокристалічного гадоліній-галієвого гранату

Останнім часом велика увага приділяється нанокристалічним матеріалам, оскільки зменшення розмірів кристалітів дає значне покращення активності в твердотільних реакціях, що дозволяє отримати високоякісні кераміки за нижчих температур та прозорі кераміки, які розглядаються як матеріали, альтернативні до монокристалів. Крім того, речовина в нанокристалічному стані проявляє особливі властивості (оптичні, електричні, магнітні, тощо), відмінні від об'ємних монокристалів, що обумовлено проявом квантово–розмірних ефектів. Тому, отримання і дослідження нанокристалічних матеріалів є важливим етапом в створенні матеріалів для техніки нового покоління.

Досліджувані нанопорошки $Y_3Al_5O_{12}$, леговані іонами Yb^{3+}, були синтезовані золь-гель методом на НВП "Карат" (м. Львів). Як вихідні компоненти використовувались такі речовини: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Yb_2O_3, HNO_3, $C_6H_8O_7$ та дистильована вода H_2O. Температура прожарювання нанопорошків становила 1000°C. Концентрація активатора дорівнювала 5, 10, 15 і 30 ат.%. Домішкові іони Yb^{3+} вводили в % відносно Y^{3+}. Також, для досліджень використовували нанопорошки, відпалені при температурі 1200°C на повітрі протягом 20 год.

Нанопорошки гадоліній-галієвого гранату були отримані методом спів-осадження, котрий полягає в тому, що компоненти продукту спільно осаджуються з розчину у вигляді нерозчинних солей або гідроксидів. Як вихідні речовини використовували оксиди β-Ga_2O_3 (99,99%), Gd_2O_3 (99,99%) та оксид легуючої домішки Tb_4O_{12} чистотою (99,99%), взятий у розрахунку 1 та 5 мол.%. Вихідні речовини наважували у стехіометричному молярному розрахунку згідно формули

$$5Ga_2O_3 + 3Gd_2O_3 = 2Gd_3Ga_5O_{12}$$

Дану суміш оксидів розчиняли у 15% азотній кислоті (HNO_3) марки ОСЧ при нагріванні до 100°C. Після повного розчинення вихідних оксидів, при неперервному перемішуванні, до розчину, охолодженому до T=0°C, дуже повільно додавали осаджувач – 8% розчин аміаку (NH_4OH). Для забезпечення

дрібнодисперсності, однорідності осаду, осаджувач додавали при неперервному довготривалому (до 4 діб) перемішуванні на магнітній мішалці до встановлення pH розчину 10-11, при якому відбувалося повне осадження компонентів.

Утворений осад піддавали багаторазовому промиванню дистильованою водою до зникнення лужного середовища (pH=7). Процесу промивки осаду приділяли особливу увагу, так як залишки неконтрольованої домішки можуть суттєво впливати на властивості отриманих матеріалів.

Наступний крок - заключна сепарація на фільтрі Шотта № 4 і сушка у вакуумному ексикаторі (до постійної маси) над вологопоглинаючим реагентом (P_2O_5). Далі – сушка в сушильній шафі за температури T=100-150°C протягом 12 годин на повітрі.

Отриманий прекурсор (рис.2.2) подрібнювали в агатовій ступці і попередньо відпалювали при 500-600°C у силітовій пічці КО-14. Наступний відпал за різних температур - 750, 850 та 950°C проводили протягом 4 годин на повітрі. Після відпалів, одержані нанопорошки, ще раз подрібнювали в агатовій ступці, після чого проводили подальші дослідження. Описаний процес можна представити наступною схемою:

Ga_2O_3, Ga_2O_3, Tb_4O_7→0.5 M розчини $Ga(NO_3)_3$, $Gd(NO_3)_3$→1M розчин NH_4OH, pH=10→Осадження гідроксидів→Фільтрування→Просушка при 100-150 °C→Прогрівання прекурсору при 500-600 °C→Відпал прекурсору при 750-950 °C

У даному випадку спостерігається велика однорідність осаду, що сприяє більш повному протіканню дифузії реагуючих компонентів і прискоренню процесу утворення граната.

Для отримання гадоліній-галієвого гранату без домішок інших фаз необхідно попередньо відпалити гідроксиди за T=500-600 °C, коли вода видалена, але кристалізація ще не відбувається. Кристалізація фази гранату відбувається в температурному інтервалі 800-950 °C. Внаслідок цього на першій стадії відпалу шихти бажано дотримуватись цього температурного інтервалу. Зв’язок зі структурою гранату утворюється повністю при прогріванні співмірно

осаджених гідроксидів галію і гадолінію вже при 950 ^{o}C. При цьому важливе значення має порядок змішування розчинів суміші солей з аміаком. Також рекомендується для отримання гомогенної сполуки гідроксидів проводити осаджування за високого pH.

До переваг методу слід віднести простоту та доступність – метод не потребує ніякої складної апаратури, однак він не дає можливості отримати наночастинки менше 10 нм, так як передбачає відпал прекурсору при температурах вищих 600°C при яких відбувається об'єднання частинок, тобто збільшення їх розмірів.

До переваг відносяться простота, майже повна незалежність умов процесу від складників, що входять до складу кінцевого матеріалу, досить низька температура термічної обробки прекурсору, що дозволяє практично повністю виключити процеси спікання при синтезі. Тобто, якщо для проведення твердофазного синтезу $Gd_3Ga_5O_{12}$ необхідною є температура T=1200°C, то для отримання нанопорошків $Gd_3Ga_5O_{12}$ достатньо 850-950°C.

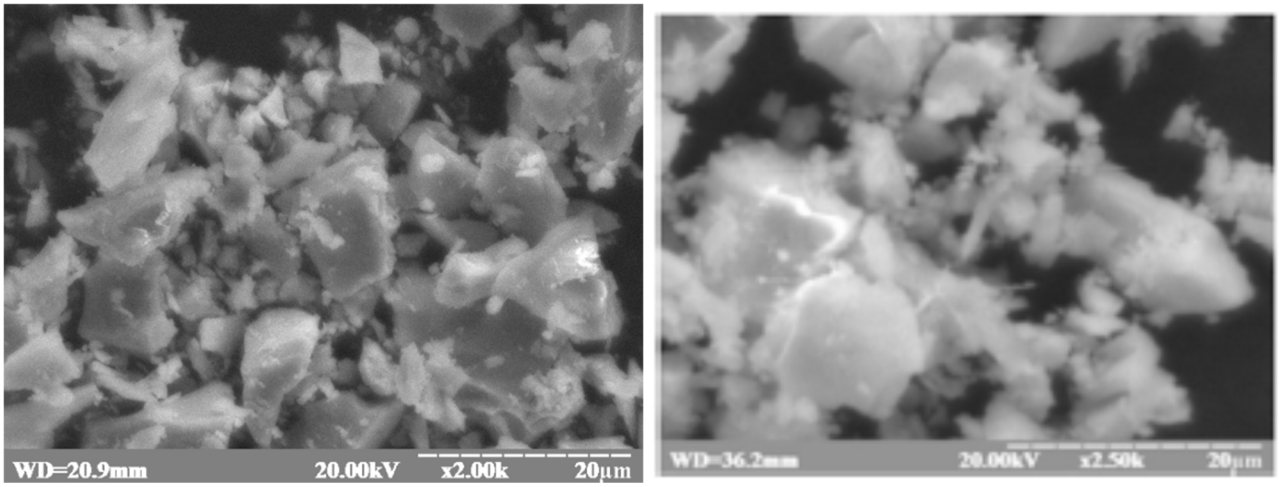


Рис. 2.2. РЕМ зображення прекурсору $Gd_3Ga_5O_{12}$ отриманого методом співосадження.

2.2. Методики експериментальних досліджень

2.2.1. Методики дослідження структури та морфології полікристалічних зразків

Структурні дослідження проводили з використанням дифрактометра STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD. Як джерело

Х-променів використовувалась трубка з мідним анодом (Cu $K_{\alpha 1}$ – випромінювання з довжиною хвилі λ= 1,5406 Å). Робочий режим U = 40кV, I=40mA. Діапазон чутливості 5,5 – 7° 2θ, мінімальний крок 0,005°. Діапазон кутів дифракції 2θ: $2 \leq 2\theta \leq 96°$ (мод на капіляри Дебая-Шеррера). Аналіз дифрактограм здійснювався з використанням пакету програм STOE WinXPOW.

З метою встановлення розмірів кристалітів суміші порошків простих оксидів, а також для дослідження морфології поверхні зразків, використовувався растровий електронний мікроскоп РЕММА-102-02 із функцією мікроаналізу.

Морфологія поверхні нанокерамік гадоліній-галієвого гранату досліджувалась на атомно-силовому мікроскопі Solver P47-PRO. Радіус заокруглення зонду R = 10 нм. Роздільна здатність в площині xy – 12 нм, по висоті z порядку 1 нм. Дослідження проводились контактним методом.

2.2.2. Методики проведення спектрально-люмінесцентних досліджень при УФ- , ІЧ та Х-променевому збудженнях

Спектри збудження люмінесценції та свічення за кімнатної температури вивчали у спектральному діапазоні 220-800 нм з використанням спектрофлуориметра Solar CM 2203. Як джерело збудження використовувалась ксенонова лампа потужністю 150 Вт. Реєстрація свічення здійснювалася за допомогою фотоелектронного помножувача Horiba Hamamatsu R928. Для спектрального розділення світлових пучків прилад використовує дві дифракційні ґратки, що забезпечують розділення до 0,1 нм. Крім того, прилад здійснює автоматичну корекцію спектрів збудження люмінесценції на інтенсивність свічення ксенонової лампи, а спектрів фотолюмінесценції на чутливість ФЕП.

Всі вимірювання люмінесценції при збудженні Х-променями проводили при анодній напрузі трубки 45 кВ та струмі 0,3 мА. Кріостат оснащений берилієвим вікном, що забезпечує високу проникність Х-променів при збудженні люмінесценції досліджуваного зразка з використанням мікрофокусної Х-променевої трубки з мідним анодом (Cu $K_{\alpha 1}$, λ= 0,15406 нм). Виділений за

допомогою спектрофотометра СФ-4А пучок люмінесценції потрапляє на фотопомножувач типу ФЭУ-51, робочий діапазон якого становить 360-900 нм. Вхідні та вихідні світлові пучки фокусуються за допомогою кварцових лінз. Всі спектри свічення отримані при Х-променевому збудженні також коректувались на спектральну чутливість фотодетектора.

Для дослідження люмінесцентних властивостей плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb у ближній ІЧ ділянці спектра використовувалась установка на базі лазерної системи NT342 фірми “Ekspla”(Литва). Наносекундний люмінесцентний спектрометр розроблений для дослідження люмінесценції в діапазоні 220-2500 нм з часовим відгуком від 10 нс до 10 мкс при збудженні наносекундними імпульсами оптичного параметричного осцилятора довжиною хвилі 210-2300 нм.

Спектрометр складається з наносекундної переналаштовуваної Nd:YAG лазерної системи NT342/UV та камери зразків, яка містить оптику для скерування збуджуючого променя та збору сигналу люмінесценції, монохроматора MS3504i, модуля обробки даних (DAQ), цифрового перетворювача PICO ADC-212 і детекторів оптичного сигналу.

2.2.3. Методики дослідження низькотемпературної люмінесценції та кінетики загасання свічення.

Спектри фотолюмінесценції та збудження свічення за низьких температур були виміряні за допомогою спектрофлуорометра Horiba / Jobin-Yvon Fluorolog-3, в якому, для неперервного збудження, використовується ксенонова лампа потужністю 450 Вт, а для реєстрації оптичного сигналу від кристала – фотоелектронний помножувач Hamamatsu R928P, що працює у режимі підрахунку фотонів. Всі спектри свічення автоматично відкореговані на спектральну залежність чутливості фотопомножувача, а спектри збудження – на розподіл енергії в спектрі випромінювання лампи. Кінетики загасання фотолюмінесценції досліджені з використанням переривача світлового потоку з електронним керуванням.

2.2.4. Методика ТСЛ та ОСЛ досліджень

При дослідженні ТСЛ зразки опромінювались протягом 20 хв за кімнатної температури або в околі температури 85 К. Після опромінення зразки нагрівали зі швидкістю 0,2 К/с за лінійним законом із одночасною реєстрацією інтенсивності ТСЛ за допомогою ФЕП. Криві ТСЛ записувались при фіксованій довжині хвилі реєстрації спектрофотометра. Контроль температури зразка проводили за допомогою термопари мідь-константан, під'єднаної до терморегулятора RE-205.

Для дослідження часово-роздільної ОСЛ використовували вимірювальну систему, яка детально описана в [148]. Джерелом оптичної стимуляції був зелений світлодіод (λ_{max}=525 нм, густина потужності – 10 мВт/см^2). Електромеханічний затвор перед ФЕП використовували для того, щоб запобігти попаданню світла з довжиною хвилі стимуляції на ФЕП. Затвор тримався закритим під час імпульсу стимуляції. Сигнал часово-роздільної ОСЛ реєструвався з використанням інтервалів 0,655 с при запуску імпульсу стимуляції тривалістю 100 мс. Випромінювання ОСЛ було зареєстровано за допомогою ФЕП Hamamatsu R268P в режимі підрахунку фотонів із синьо-зеленим смуговим фільтром (490 нм, смуга пропускання 10 нм) розташованим перед зразком. Опромінення зразків проводили бета-джерелом Sr90 / Y90 зі швидкістю дози близько 27 мГр / с.

2.3. Результати структурних досліджень полі- та нанокристалічних зразків

2.3.1. Вивчення структури полікристалів $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ та твердих розчинів на їхній основі

Спектри Х-променевої дифракції полікристалів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} (x=0; 0,5; 1,0) представлені на рис. 2.3. Для порівняння наведена еталонна дифрактограма – ICSD №37359. Слід зазначити, що дифракційна лінія (311) при 2θ=35,95°, яка є основною у зразках шпінелей, домінує на всіх спектрах.

Існування структури шпінелі (просторова група Fd-3m) також підтверджено з використанням аналізу Рітвельда. Встановлено, що полікристали $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ та $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4:Mn^{2+}$ є однофазними, а в галаті магнію ($MgGa_2O_4:Mn^{2+}$) наявна незначна кількість залишкової фази оксиду галію β-Ga_2O_3 (~3%), який є одним з вихідних оксидів при синтезі полікристалів. Слабша інтенсивність дифракційного спектру полікристалів твердого розчину в діапазоні кутів 10-100° зумовлена спотворенням структури при заміщенні іонів Mg^{2+} на Zn^{2+} за рахунок різних іонних радіусів двовалентних катіонів та міжатомних відстаней в $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$.

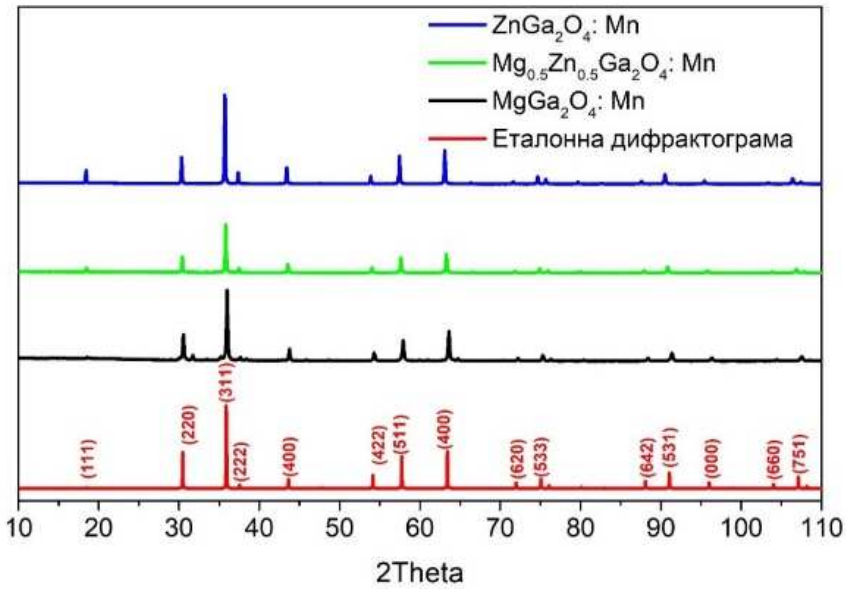


Рис. 2.3. Х-променеві дифракційні спектри полікристалів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ (для x=0, 0,5; 1,0), легованих 0,05 мол.% Mn^{2+}.

Значення періодів кристалічної ґратки для досліджуваних полікристалів, становлять 8,2704(1) Å ($MgGa_2O_4$), 8,3067(1) Å ($Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$), 8,3303(1) ($Zn_xGa_2O_4$). Отже, збільшення вмісту Zn (x=0-1) зумовлює зростання періоду кристалічної ґратки галатів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$.

Типові спектри Х-променевої дифракції полікристалів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ (x=0; 0,5; 1,0), одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} порівняно з еталонним спектром структури шпінелі показано на рис. 2.4. Окрім основної фази шпінелі, було знайдено невеликий вміст залишкової фази β-Ga_2O_3 у всіх зразках.

Наявність залишкової фази може бути результатом випаровування початкових сполук синтезу у процесі відпалу.

Отримані значення періодів (а) кристалічної ґратки для $MgGa_2O_4$, $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$ та $Zn_xGa_2O_4$ становлять 8,2726(1), 8,2905(1) 8,3307(1) Å, відповідно. Необхідно зазначити, що при введенні іонів Eu^{3+} у галати магнію та цинку, леговані марганцем, спостерігається зростання сталої ґратки. Це, в першу чергу, зумовлено різними іонними радіусами Eu^{3+} (0,95 Å) та Ga^{3+} (0,62 Å) [149].

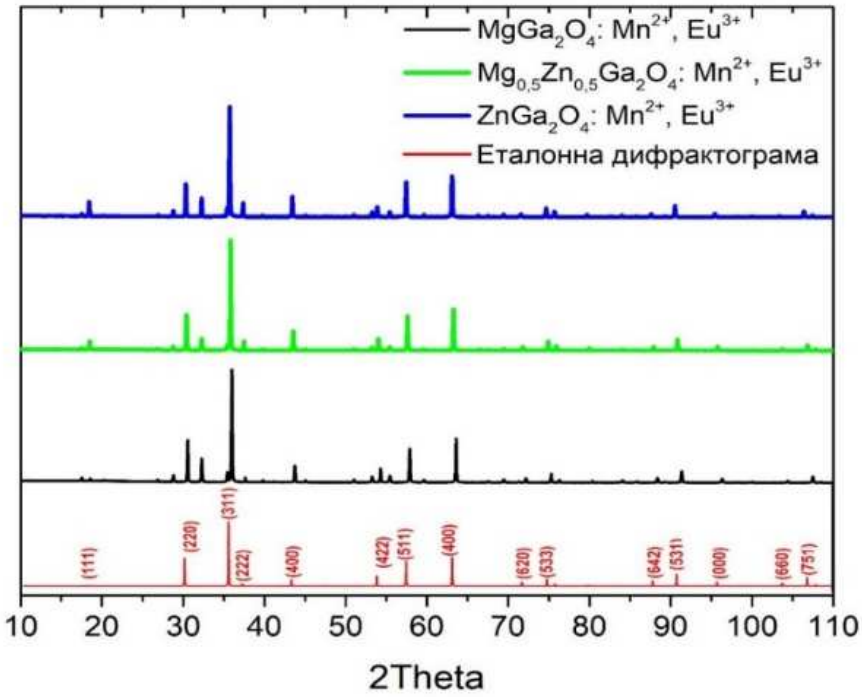


Рис. 2.4. Х-променеві дифракційні спектри полікристалів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ (для x=0, 0,5; 1,0), одночасно легованих 0,05 мол.% Mn^{2+} та 4 мол.% Eu^{3+}.

Стала кристалічної ґратки зростає зі зміною складу твердих розчинів від галату магнію до галату цинку, за лінійним законом, що підтверджує справедливість закону Веґарда для системи твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} [150].

На рис. 2.5 представлено результати дослідження елементного складу зразка $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$ активованого 0,05 мол.% Mn^{2+}. Встановлено, що склад усіх зразків містить відповідні компоненти, без домішок інших речовин та фаз. На спектрі елементного складу, спостерігаються смуги, що відповідають K електронним оболонкам елементів Mg^{2+}, Zn^{2+} та Ga^{3+}. Проте, виявлено невелике

відхилення від стехіометрії зразків, що становить 1…3%. Таке відхилення складу може відбуватися в результаті незначного випаровування летких оксидів під час відпалу керамік при 1200°C. Дослідження, які проводили для інших зразків показали аналогічний результат.

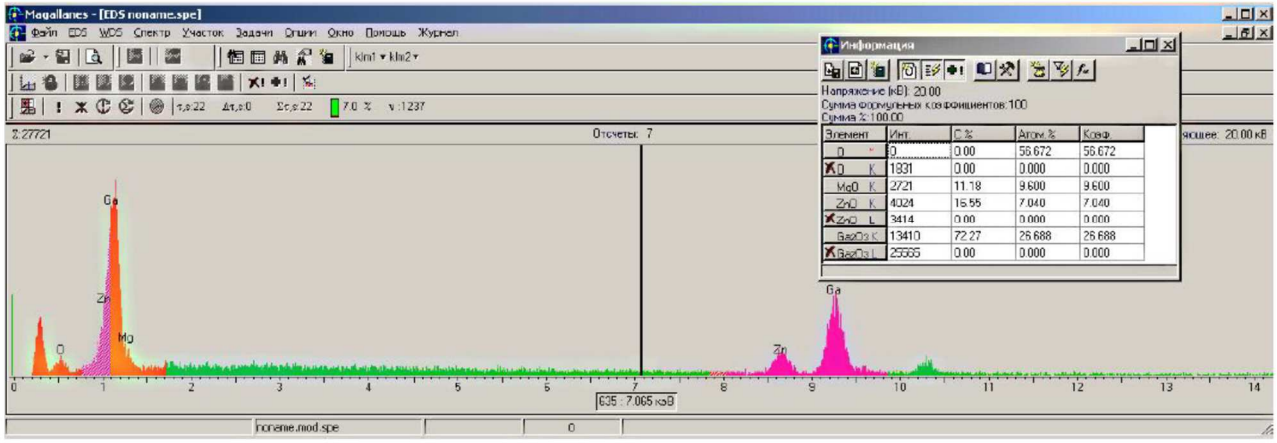


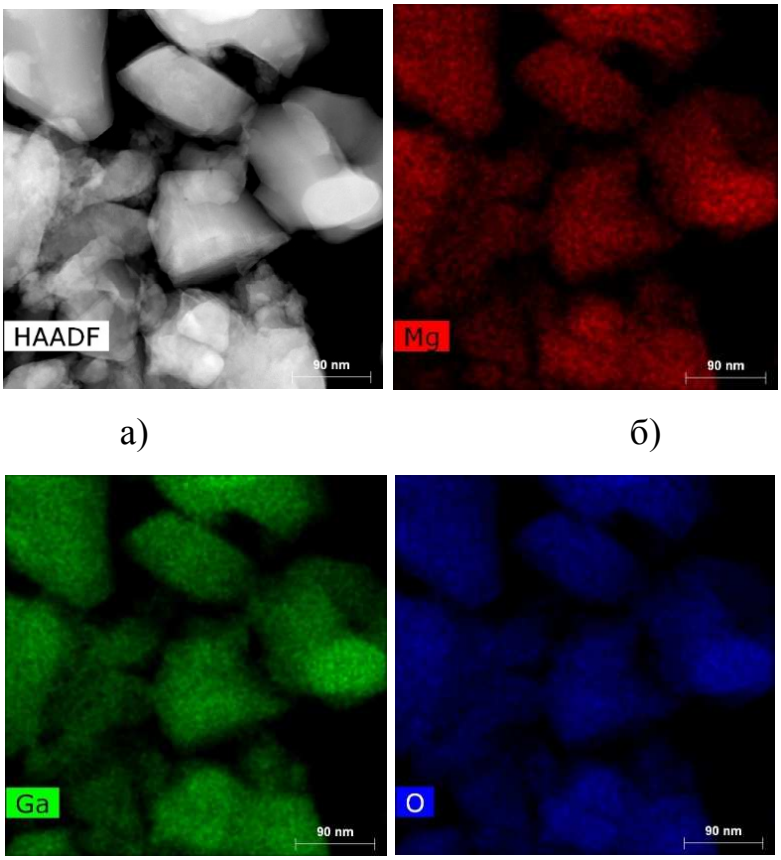
Рис. 2.5. Елементний склад керамічного зразка $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$ активованого іонами Mn^{2+}.

Зображення поверхні зразків показало, що вихідні матеріали добре спресовані у щільний керамічний матеріал. На поверхні спостерігаються дрібні кристаліти розміром 2-5 мкм.

Аналіз морфології поверхні досліджуваних полікристалів також проводився за зображеннями кристалітів отриманих з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ). Типове зображення полікристалічного зерна для $MgGa_2O_4$:0,05 мол.% Mn^{2+} представлено на рис. 2.6а. Слід зазначити, що розміри зерен полікристалів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ становлять понад 100 нм.

За допомогою методики енергетично-дисперсійної Х-променевої (ЕДХ) спектроскопії, визначено елементний склад кристалітів. Зображення розподілу елементів Mg, Ga, O у випадку $MgGa_2O_4$:0,05 мол.% Mn^{2+} відображено на рис. 2.6б,в,г. Як можна бачити, хімічні елементи, які формують галат магнію є рівномірно розподілені в межах кристалітів. Кількісний аналізу вмісту елементів, незначне відхилення між компонентами MgO і Ga_2O_3 (~3%). Для

$ZnGa_2O_4$ та $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+}, відхилення структури, з використанням цієї методики, не зафіксовано.

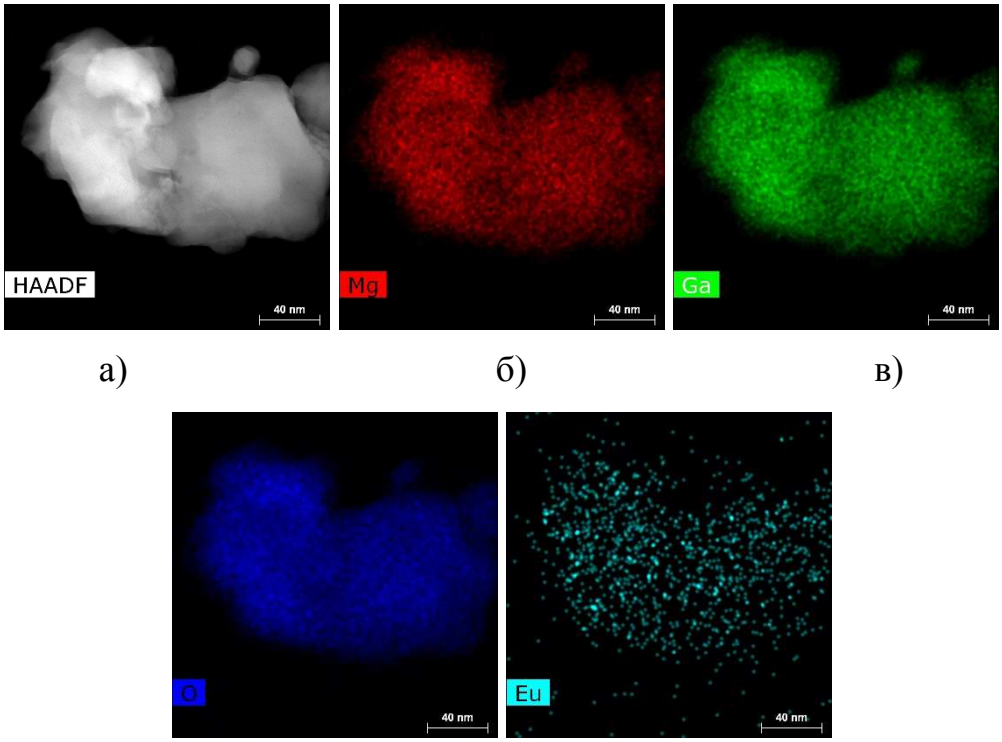


а) б)

в) г)

Рис. 2.6. Зображення, отримані з використанням трансмісійної електронної мікроскопії кристалітів $MgGa_2O_4$: 0,05мол.% Mn^{2+} (а) та ЕДХ-карти хімічних елементів, що формують ці полікристали (б-г).

ТЕМ зображення зерен полікристалів $MgGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05 мол.% Mn^{2+} і 4 мол.% Eu^{3+} показано на рис. 2.7а. Результати ЕДХ аналізу представлено на рис. 2.7б-д. Зі зображення 2.7д випливає, що іони європію рівномірний розподілені у межах кристалітів. Це підтверджує успішне входження іонів Eu^{3+} у матрицю $MgGa_2O_4$.



а) б) в)

г) д)

Рис. 2.7. Зображення, отримані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії кристалітів $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 4мол.% Eu^{3+} (а) та ЕДХ-карти хімічних елементів, що утворюють ці полікристали (б-д).

2.3.2. Структурні дослідження нанопорошків та нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$

На рис.2.8 представлено дифрактограми нанопорошків $Gd_3Ga_5O_{12}$:Tb^{3+}, отриманих нами методом співосадження, при температурах відпалу 700, 800 та 900°C та еталонний зразок (JCPDS Card No. 13-0493).

Аналіз дифрактограм показав, що за температури синтезу T≥750°C кристалізується гранатова фаза. Порівняння з еталоном (JCPDS Card No. 13-0493) підтверджує, що зразки є однофазні. При T≤ 750°C зразки аморфні.

Для оцінки розміру зерна використовувалась формула Дебая-Шеррера:

$$D = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta},$$

де: λ - довжина хвилі X-випромінювання (CuK_α- випромінювання, $\lambda = 0{,}154 нм$), θ – кут дифракції, β – півширина дифракційного максимуму, D – розмір зерна.

Для оцінки розміру зерна аналізувався найбільший за інтенсивністю максимум гранатової фази .

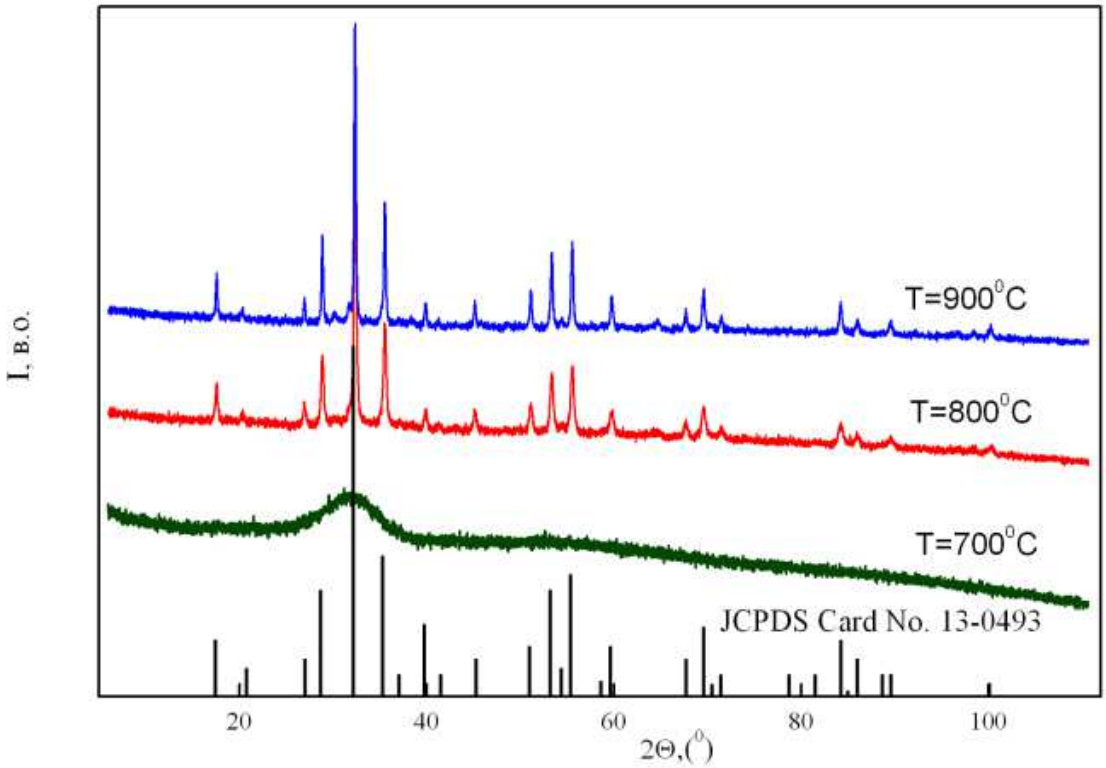


Рис. 2.8. Дифрактограми нанопорошків $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$, отриманих методом співосадження, при температурах відпалу 700, 800 та 900°C та еталонний зразок (JCPDS Card No. 13-0493).

Середній розмір частинок в зразках $Gd_3Ga_5O_{12}$, отриманих методом співосадження і відпалених за температури 800–1000°C, становить 24–37 нм, відповідно.

Дифрактограми нанопорошків $Gd_3Ga_5O_{12}$, отриманих при температурі відпалу 850°C показали, що зразки однофазні, наявні лише максимуми, що характеризують гранатову фазу. Дифрактограми не відрізняються при зміні методу додавання осаджувача, при отриманні зразків із використанням ПЕГ з різною молярною масою, та без додавання стабілізатора.

На рис. 2.9 показано 2D-та 3D зображення АСМ нанопорошку $Gd_3Ga_5O_{12}$ (ПЕГ з молекулярною масою 400 г/моль) прожарених при 850°C протягом 6 год. Аналіз зображення АСМ свідчить, що нанопорошки $Gd_3Ga_5O_{12}$ складаються з

агломератів з морфологією, характерною для багатогранників з середнім діаметром 100-160 нм.

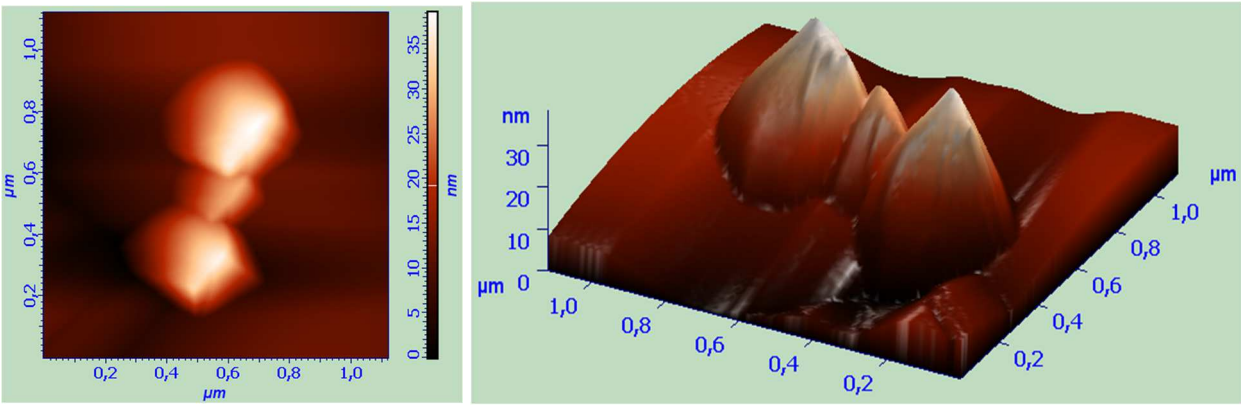


Рис. 2.9. 2D та 3D АСМ зображення нанокристалітів гадоліній-галієвого гранату, отриманого методом співосадження.

На рис.2.10 представлені Х-променеві дифракційні спектри зразків гадоліній-галієвого гранату, отримані різними методами. Мікрокристалічна кераміка $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$, а також нанокристалічна кераміка (Nano PEG-300, Nano PEG-400) демонструють дифракційні максимуми, що відповідають стандартній дифракційній карті JCPDS Card № 13-0493. Це підтверджує утворення структури гранату з кубічною просторовою групою O_h^{10} (Ia3d). Додаткових фаз не виявлено. Оцінка розміру кристалітів була проведена шляхом обчислення за допомогою рівнянням Шеррера для дифракційного максимуму на 32,35°: Таким чином, обчислені середні розміри кристалічних зерен складають 43,7 та 38,9 нм для кераміки Nano PEG-300 та Nano PEG-400 відповідно.

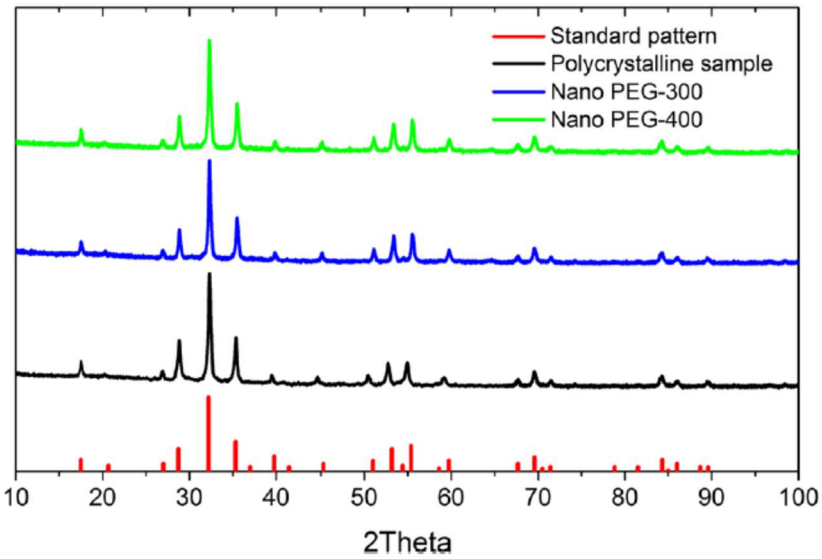


Рис. 2.10. Рентгенограми полікристалів та нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+}, синтезовані за допомогою методів твердофазного синтезу (чорна лінія) і співосадження з вмістом ПЕГ 300 та 400 г / моль (синя та зелена лінії відповідно). Вертикальні червоні лінії представляють еталонну дифракційну картину для гранату (JCPDS № 13-0493).

На рис.2.11 подано РЕМ зображення поверхні зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$, отриманого методом співосадження і відпаленого при T=1000°C 6 годин на повітрі. Також з використанням РЕМ вивчено елементний склад нанопорошків гадоліній-галієвого гранату, отриманих методом співосадження. Аналіз підтвердив наявність Gd, Ga та кисню в кількостях, що відповідає формулі $Gd_3Ga_5O_{12}$.

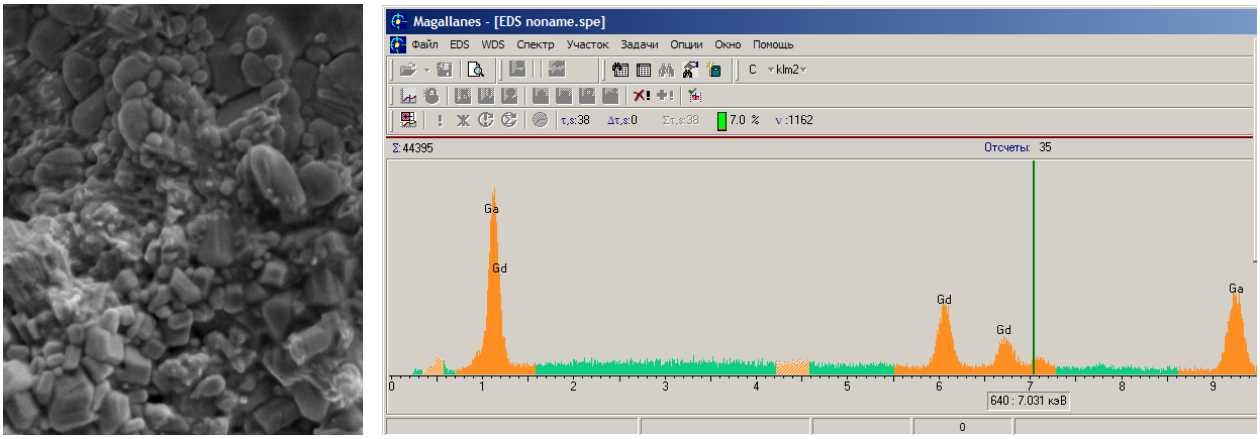


Рис. 2.11. РЕМ зображення поверхні елементний склад нанокристалічної кераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$, отриманої методом співосдження і відпаленої при 1000°C протягом 6 год на повітрі.

Тривимірний аналіз зображень атомно-силової мікроскопії (АСМ) зокрема діаграм поверхневого розподілу та розміру зерен нанорозмірного гадоліній галієвого гранату, синтезованого методом співосадження з різною концентрацією поліетиленгліколю (ПЕГ), показаний на рис. 2.12.

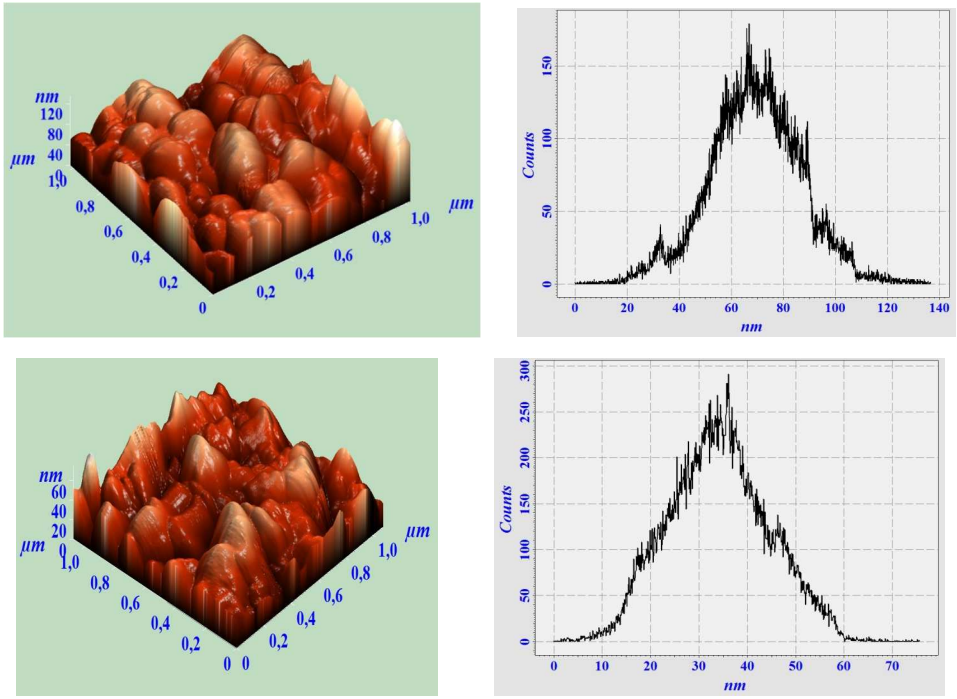


Рис. 2.12. АСМ зображення поверхні нанокераміки (а) та гістограма густини розподілу частинок за розмірами (б) нанокерамік $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1 мол.%Tb^{3+} отриманих методом співосадження з вмістом поліетиленгліколю ПЕГ-300 (вверху) та ПЕГ-400 (внизу).

Поверхня зразків є однорідною із вузьким розподілом розмірів зерен, що варіюються у діапазонах 45–85 та 25–45 нм для зразків Nano PEG-300 та Nano PEG-400 відповідно. Середній розмір зерен, отриманий в результаті АСМ досліджень, складає 69,2 та 34,1 нм для зразків Nano PEG-300 та PEG-400 відповідно. Слід зазначити, що діаграма розподілу розміру зерен Nano PEG-300 показує відхилення від симетричного розподілу Гаусса, що може спричинити переоцінку значення середнього розміру зерен у цьому зразку. Таким чином, оцінка розміру зерен за рівнянням Шеррера, а також за середнім розміром зерен, отриманих за допомогою АСМ досліджень, добре узгоджуються. Ці результати показують, що підвищення значення поліетиленгліколю призводить до зменшення розмірів нанокерамічних зерен.

2.4. Висновки до розділу 2

1. Описано технологію отримання полікристалічних зразків гранату $Gd_2Ga_5O_{12}$ легованих іонами Cr^{3+}, Tb^{3+}, галатів магнію і цинку, легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, а також твердих розчинів, на основі цих галатів.
2. Проведено рентгеноструктурні дослідження та аналіз дифрактограм полікристалічних зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$, отриманих високотемпературним твердофазним синтезом при 1200°C та хімічним синтезом з металів Gd і Ga, а також нанопорошків, отриманих методом співосадження. Аналіз дифрактограм нанопорошків показав, що при температурах відпалу T~600°C одночасно спостерігаються гранатова і аморфна фази, а при T>800°C кристалізується тільки гранатова фаза. За формулою Шеррера оцінено середній розмір наночастинок, який становить 20-37 нм.
3. За допомогою РЕМ та АСМ досліджено морфологію поверхні зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$. Вивчено вплив температури відпалу на морфологію та середній розмір частинок. Встановлено, що збільшення вмісту поліетиленгліколю при синтезі приводить до зменшення розмірів нанокристалічних зерен.
4. Підтверджено існування структури шпінелі полікристалів $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ і твердих розчинів на їхній основі. Визначено, що параметр гратки полікристалів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ лінійно зростає зі збільшенням ступеня заміщення (x) від 0 до 1, що добре узгоджується з правилом Вегарда, що свідчить про утворення твердих розчинів заміщення рішення.
5. Показано, що всі отримані полікристали володіють гомогенним розподілом зерен. Встановлено кореляцію між елементним складом та стехіометрією зразків зі структурою гранату та шпінелі. Методика енергетично-дисперсійної Х-променевої спектроскопії підтвердила елементний склад кристалітів структури шпінелі та рівномірний розподіл іонів у межах кристалітів.

РОЗДІЛ 3. ФОТО- ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ В КРИСТАЛАХ β-Ga_2O_3

Застосування оксиду галію в напівпровідниковій електроніці підвищує вимоги до якості та чистоти матеріалу, аналогічні тим, які прийняті для класичних напівпровідників. Нові підходи не тільки створили перспективи для використання β-Ga_2O_3 у напівпровідникових приладах, але й розширили область фундаментальних досліджень. Зокрема, зважаючи на успішне створення приладів на основі контакту метал-напівпровідник і метал-оксид, надзвичайно актуальними стають дослідження рівнів захоплення та рекомбінації, які утворені власними дефектами кристалічної ґратки і неконтрольованими домішками. Ці локальні рівні суттєво впливають на процеси перенесення заряду і визначають параметри електронних приладів, що створюються на їхній основі.

У цьому розділі представлено результати комплексного дослідження з використанням люмінесцентної спектроскопії кристалів β-Ga_2O_3, легованих іонами хрому та магнію. Основні результати опубліковані у роботах [151-160].

3.1. Спектроскопія іонів Cr^{3+} в кристалах β-Ga_2O_3

Дослідження спектрів оптичного поглинання, спектрів люмінесценції, спектрів збудження, кінетики загасання та температурних залежностей люмінесцентних характеристик іонів Cr^{3+} проводили на зразках кристалів β-Ga_2O_3, легованих домішкою хрому з концентрацією 0,05 % і додатково відпалених в атмосфері кисню. Такі кристали β-Ga_2O_3 мали зелене забарвлення, що зумовлене двома широкими смугами поглинання, розташованими у видимій ділянці спектра. Інтенсивність забарвлення кристалів, із збільшенням концентрації домішки хрому, змінювалася від блідо- до темно-зеленого.

На рис. 3.1 приведено спектр поглинання монокристалу β-Ga_2O_3:0,05% Cr, який отримано на зразку товщиною 0,23 см. При вимірюванні спектру поглинання, світло падало перпендикулярно до площини (100) кристалу. В отриманому спектрі спостерігаються дві широкі смуги поглинання, розташовані у видимій ділянці спектра, з максимумами поблизу 585 нм (17094 $см^{-1}$) і 425 нм

(23529 см$^{-1}$). Збільшення концентрації домішки хрому в кристалах β-Ga_2O_3 приводить до зростання коефіцієнта поглинання в широких смугах і, відповідно, до збільшення густини забарвлення кристалів. Коефіцієнт поглинання досягає 2 см$^{-1}$ для смуги 425 нм і 3,5 см$^{-1}$ у смузі 585 нм при концентрації домішки хрому рівній 0,05%. В УФ ділянці спектру для довжин хвиль менших, ніж 350 нм, в кристалах β-Ga_2O_3:0,05% Cr також спостерігається зростання коефіцієнта поглинання порівняно із нелегованими зразками (пунктирна крива). Стрімке зростання коефіцієнта поглинання, зумовлене міжзонними переходами [151], починається при 260 нм.

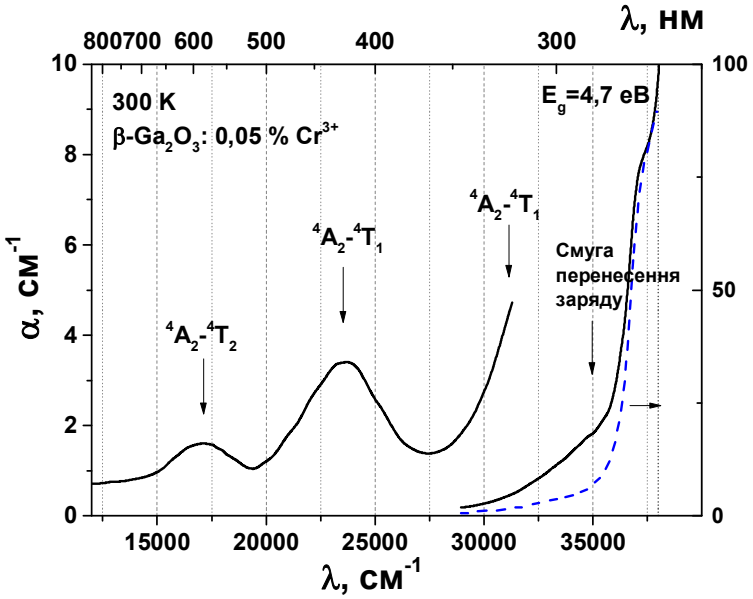


Рис. 3.1. Спектр поглинання монокристалів β-Ga_2O_3:0,05% Cr та нелегованих монокристалів β-Ga_2O_3 (пунктирна лінія) при 300 К.

Збудження кристалу β-Ga_2O_3:0,05% Cr світлом із ділянки широких смуг поглинання приводить до виникнення люмінесценції в червоній ділянці спектра. На рис. 3.2 приведені спектри збудження люмінесценції домішки хрому в кристалах оксиду галію при реєстрації свічення на 695 нм за різних температур. В спектрах збудження люмінесценції іонів Cr^{3+} чітко проявляються дві смуги у видимій ділянці спектру в околі 600 і 440 нм, положення яких корелює із смугами оптичного поглинання кристалів β-Ga_2O_3:Cr (рис.3.1). Ці смуги відповідають внутрішньоцентровим переходам з основного стану $^4A_2$ на збуджені рівні $^4T_2$ та $^4T_1$ іона Cr^{3+}. На довгохвильових “схилах” цих смуг збудження видно вузькі лінії,

які можна теж спостерігати у спектрах оптичного поглинання у вигляді перегинів при 470 та 650 нм. Ці малоінтенсивні вузькі смуги збудження особливо добре проявляються за низьких температур, зокрема при 4,5 К (чорна крива) та 100 К (червона крива) і пов'язані з переходами $^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$. В УФ ділянці спектра збудження також виявлена широка смуга, що простягається від 350 до 250 нм. Смуга є складною, і може бути розкладеною на кілька елементарних смуг [161]. Дві перші смуги при 31446 см$^{-1}$ (318 нм) та 35088 см$^{-1}$ (285 нм) зумовлені електронними переходами на вищі збуджені стани в іонах хрому (V-смуга) та перенесенням заряду від ґратки до іонів Cr^{3+} відповідно. При енергіях квантів світла більших, ніж 37736 см$^{-1}$ (265 нм), смуга збудження домішкової люмінесценції накладається на край фундаментального поглинання і люмінесценція збуджується за рахунок міжзонних переходів.

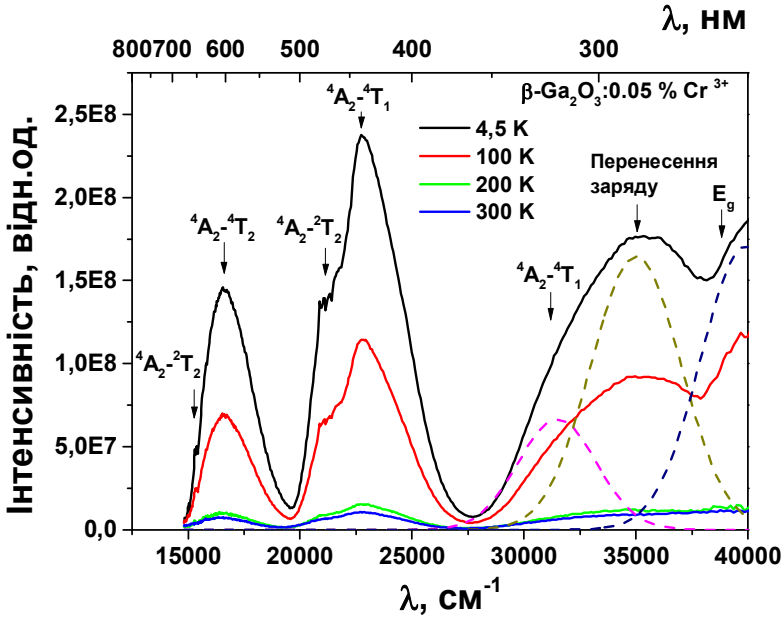


Рис. 3.2. Спектри збудження R-люмінесценції домішки Cr^{3+} в кристалах β-Ga_2O_3:0,05% Cr за різних температур.

На рис.3.3 показані спектри фотолюмінесценції (ФЛ) кристалу β-Ga_2O_3:0,05% Cr, зареєстровані за декількох температур. Збудження люмінесценції здійснювалося світлом з довжиною хвилі 440 нм із ділянки широкої смуги поглинання 380-500 нм домішкового іона Cr^{3+}. При низьких температурах T<150 K у спектрі люмінесценції спостерігаються, в основному,

дві вузькі інтенсивні R-лінії. Зокрема при температурі 4,5 К в спектрі люмінесценції помітна лише R_1-лінія при 695,3 нм. З довгохвильової сторони R_1-лінії наявний ряд малоінтенсивних вузьких ліній в області довжин хвиль 700-735 нм. Амплітуда цих ліній складає не більше ніж 5% від амплітуди R_1–лінії при температурі 4,5 К. Зі збільшенням температури кристалу амплітуди R_1-лінії і вузьких ліній із області 700-735 нм зменшуються. В той же час R_2-лінія з максимумом при 688,3, яка була відсутня в спектрі люмінесценції при 4,5 К стає помітною лише при температурах кристалу понад 30 К. Таким чином, в діапазоні температур 30-150 К в спектрі ФЛ спостерігаються R_1 та R_2-лінії та ряд вузьких ліній при енергіях, які менші, ніж енергія R–ліній. При температурах понад 200 К на низько-енергетичній стороні спектру люмінесценції стає помітною нова широка смуга випромінювання. R-лінії розташовуються на короткохвильовому “схилі” цієї широкої смуги, що простягається від 680 до 820 нм. Інтенсивність широкої смуги люмінесценції поступово зростає зі збільшенням температури. Як наслідок, спектр ФЛ за кімнатної температури складається із малоінтенсивних R-ліній (695,3 нм і 688,3 нм), які накладені на широку смугу люмінесценції з максимумом 730-740 нм. Півширина цієї смуги складає близько 2000 $см^{-1}$ за кімнатної температури. При температурах кристалу вищих ніж 350 К люмінесценція R-ліній повністю зникає, а все свічення іонів Cr^{3+} зосереджене в широкій смузі 680-820 нм. При температурах, що перевищують 400 К має місце температурне гасіння “червоної” люмінесценції хрому.

Малоінтенсивні вузькі лінії в спектральній ділянці 700-735 нм зумовлені переходами в іонах хрому за участі фононів. Подібні гострі лінії спостерігалися в багатьох інших активованих хромом кристалах, зокрема в рубіні. Частина із спостережуваних в цій області ліній добре пояснюється на основі моделі випромінювальних переходів з урахуванням взаємодії електронного переходу з коливаннями ґратки [162].

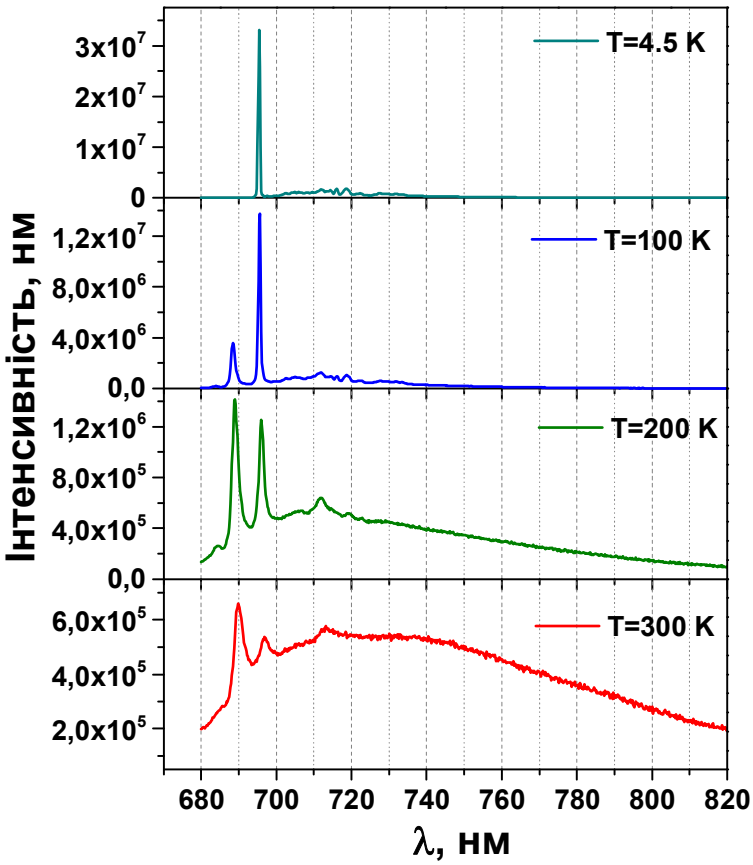


Рис.3.3. Спектри фотолюмінесценції кристалу β-Ga_2O_3:0,05% Cr за різних температур.

Проаналізуємо більш детально спектр ФЛ іона Cr^{3+} в області R-ліній. На рис.3.4 приведено детальний вигляд спектрів ФЛ кристалу β-Ga_2O_3:0,05% Cr в області R-ліній при різних температурах від 10 до 275 К. Оскільки інтенсивності R_1 і R_2 ліній за низьких температур сильно відрізняються, графіки приведені у масштабах, що відрізняються у 20 разів. Як видно із рис.3.4 (набір кривих справа) максимальний вихід люмінесценції R_1-лінії спостерігається за мінімальної температури (верхня червона крива). Зі збільшенням температури кристалу (криві від верхньої до нижньої) спостерігається зменшення інтенсивності R_1-лінії, зміщення максимуму її випромінювання в червону ділянку спектру та збільшення півширини лінії. R_2- лінія в спектрі фотолюмінесценції при 10 К не помітна (ліва сторона, червона крива). Вона виявляється в спектрі люмінесценції лише при температурі ~ 30-35 К. Причому, інтенсивність R_2-лінії поступово збільшується у разі зростання температури, досягаючи максимуму при

температурах близьких до 120 К. При подальшому збільшенні температури її інтенсивність починає зменшуватися. Максимум випромінювання R_2-лінії також зміщується у червону ділянку, а півширина R_2-лінії зростає.

На рис.3.5а приведені температурні залежності положення максимуму випромінювання R_1 і R_2 - ліній. При температурі 4,5 К максимум випромінювання R_1-лінії розташований при 14382 см$^{-1}$ (695,3 нм) і несуттєво зміщується при її підвищенні до 50 К. За вищих температура він зсувається в сторону менших енергій випромінювання, зокрема приблизно на 25 см$^{-1}$ (1,2 нм) до 14357 см$^{-1}$ (696,5 нм) при 275 К. В той же час максимум R_2-лінії при 35 К розташований при 14529 см$^{-1}$ (688,3 нм) і також зміщується в червону ділянку спектру на 25 см$^{-1}$ (~1,2 нм) до 14504 см$^{-1}$ (689,5 нм) при 250 К.

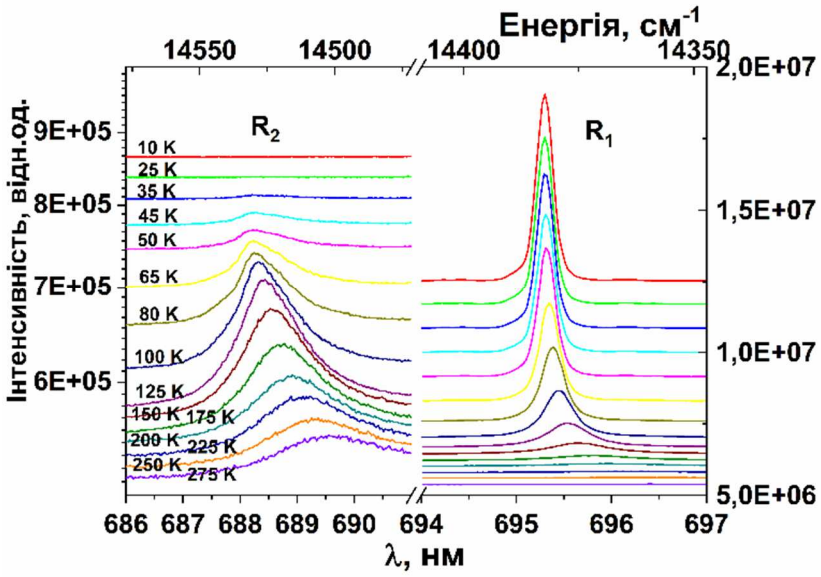


Рис. 3.4. Вигляд спектру люмінесценції кристалу β-Ga_2O_3:0,05% Cr в області R_1 і R_2 – ліній за різних температур.

Збільшення довжини хвилі, і відповідно зменшення енергії випромінювання в R-лініях з ростом температури кристала β-Ga_2O_3:Cr, може бути зумовлене сильною електрон-фононною взаємодією електронних рівнів домішкового іона Cr^{3+} із коливаннями кристалічної ґратки. Сила цієї взаємодії буде визначатися заселеністю фононних рівнів: $n_q(T)=1/(\exp(\hbar\overline{\omega}_q/kT)-1)$, де $\hbar=h/2\pi$ - постійна Планка, k - постійна Больцмана, а $\hbar\overline{\omega}_q$ - енергія залучених фононів з

модою q [28], а величина енергетичного зміщення у положенні максимумів R-ліній випромінювання буде пропорційною до заселеності $n_q(T)$.

Відповідно, значення енергетичного зсуву в положенні випромінювання R-ліній із збільшенням температури повинно бути пропорційним до $n_q(T)$ і може бути апроксимоване простою формулою:

$$E_R(T) = E_R(0) - \alpha / \left(\exp\left(\frac{\hbar\bar{\omega}_q}{kT}\right) - 1\right) \quad (3.1)$$

Як результат, отримуємо дуже добре співпадіння експериментальних даних на рис.3.5а (квадрат і коло) із теоретичною кривою (суцільна синя і червона лінії) при таких значеннях розрахованих параметрів: коефіцієнт пропорційності α =0,004 еВ, енергія задіяних фононів ($\hbar\bar{\omega}_q$)=0,023 еВ (~185 см$^{-1}$). Отриманий коефіцієнт α приблизно в 2 рази менший, а енергія фононів 0,023 еВ є приблизно в 1,4 рази меншою, порівняно з даними [28] для металоорганічних осаджених тонких плівок β-Ga_2O_3:Cr^{3+}.

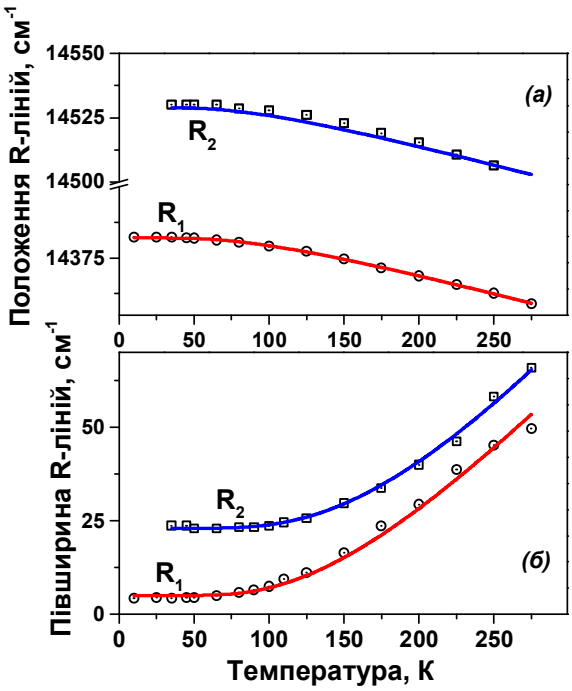


Рис. 3.5. Положення енергії випромінювання R-ліній (а) та півширини (б) в інтервалі температур від 4,5 до 300 K для монокристалів β-Ga_2O_3:0,05% Cr^{3+}. Суцільні лінії показують результати апроксимацій з використанням рівнянь (3.1) та (3.2) відповідно.

Залежність півширини R-ліній люмінесценції іонів Cr^{3+} в β-Ga_2O_3 від температури приведено на рис. 3.5б. Слід відзначити, що півширини R-ліній незначно змінюються при нагріві кристалу від 4,5 К до T~50-75 К, а потім суттєво зростають із збільшенням температури. З рис. 3.5б видно, що із підвищенням температури спостерігається збільшення півширини R_1-лінії від 0,25 нм (~5 $см^{-1}$) при 10 К до 2 нм (41 $см^{-1}$) при 250 К. Півширина R_2-лінії також збільшується з ростом температури від 1,1 нм (23 $см^{-1}$) при 35 К до 2,5 нм (52 $см^{-1}$) при 250 К. Слід зазначити, що півширина R_2–лінії є значно більшою, ніж півширина R_1–лінії. Температурна залежність півширини R-ліній (рис. 5б) добре апроксимується співвідношенням [28]:

$$\Delta E_R(T) = \Delta E_R(0) + \beta / \left(\exp\left(\frac{\hbar\bar{\omega}_q}{kT}\right) - 1\right) \qquad (3.2)$$

Найкраще співпадіння теоретичних кривих з експериментальними значеннями півширин R-ліній (R_1-кола, R_2-квадрати) отримано за умови використання таких параметрів: $\Delta E_{R1}(0)$=4,9 $см^{-1}$, β=213 $см^{-1}$ (R_1) та $\Delta E_{R2}(0)$=23$см^{-1}$ (R_2), β=170 $см^{-1}$ (R_2), $\hbar\bar{\omega}_q$=40 меВ (для R_1 та R_2).

Ефективну температуру Дебая можна розрахувати, використовуючи значення енергії фононів (40 меВ) і константи Больцмана (0,08625 меВ/К) за формулою $T_D=\hbar\bar{\omega}_q/k$. Отримане значення становить ~ 464 К.

Відповідно до [162], фононні коливальні моди при 319, 346, 353, 416 $см^{-1}$ пов'язані з деформацією октаедрів. Ці моди близькі до ефективної енергії фононів 40 меВ (~320 $см^{-1}$), отриманої з апроксимаційної залежності півширини R-ліній від температури. Виходячи з цього, можна припустити, що такі деформації октаедрів кисню приводять до збільшення півширини R-ліній. У той же час фононні коливальні моди на 114, 147, 169 та 200 $см^{-1}$ кристалів оксиду галію, які пов'язані зі зсувом подвійно з'єднаних прямих ланцюгів із загальним краєм октаедрів GaO_6, простягнутих вздовж осі b кристалу [162] корелюють із значенням ефективної енергії фононів 23 меВ (~185 $см^{-1}$), отриманою з апроксимації залежності положень R-ліній від температури.

Виходячи з аналізу цих результатів, можна припустити, що такі фононні коливання і деформації кисневих октаедрів з іонами хрому якраз і зумовлюють зростання півширини і зміщення положення R-ліній.

На рис.3.6 приведені залежності інтенсивності люмінесценції іонів Cr^{3+} від температури при реєстрації свічення на різних довжинах хвиль. Рис.3.6а ілюструє залежність виходу люмінесценції в R-лініях (688,5 і 695,3 нм) від температури. За низьких температур (T=4,5-10 К) інтенсивність R_1 лінії є максимальною. Зі збільшенням температури кристалу від 4 до 200 К інтенсивність R_1 лінії (кружечки) зменшується і при досягненні 150 К її інтенсивність складає тільки 10% від максимального значення. Дещо по іншому, при зміні температури, веде себе R_2-лінія (рис.3.6а, квадратики). За температури рідкого гелію лінія повністю відсутня і стає помітною в спектрі люмінесценції лише при температурах понад 20 К. Слід відзначити, що при 20 К інтенсивність випромінювання R_1-лінії на 2-3 порядки перевищує інтенсивність випромінювання R_2-лінії. При збільшенні температури від 20 до 280 К інтенсивність R_2 лінії поступово зростає, досягаючи максимуму при температурі 125 К, а далі її інтенсивність знову починає зменшуватися. За кімнатної температури її інтенсивність складає тільки 15-20% від максимального значення при T=125-150 К. В результаті таких відмінних температурних залежностей R_1 і R_2 ліній, R_2 лінія стає основною в спектрах люмінесценції кристалів β-Ga_2O_3:Cr^{3+} при температурах вищих, ніж 200 К.

Гасіння інтенсивності R_2-лінії, яке спостерігається при температурах вищих ніж 125 К, добре описується формулою:

$$I(T) = I_0 / \left(1 + \alpha \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right) \quad (3.3)$$

Найкраще співпадіння теоретичної кривої (суцільна синя крива) і експериментальних даних (сині квадрати) отримано для значень енергії активації ΔE=0,086 еВ та параметра пропорційності α~200. Гасіння R-люмінесценції іонів Cr^{3+} в цьому температурному діапазоні очевидно зумовлене термічною делокалізацією електрона із збудженого ^2E рівня на найближче розташований $^4T_2$ рівень. Розраховане значення енергії активації температурного гасіння 86 меВ

відповідає енергетичній відстані між верхнім підрівнем ^2E рівня і $^4T_2$ станом на конфігураційній діаграмі.

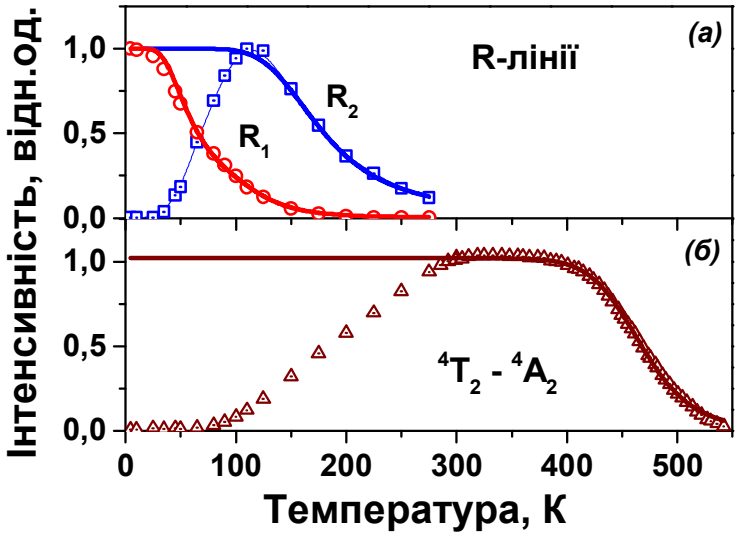


Рис.3.6. Залежність виходу "червоної" люмінесценції іонів Cr^{3+} в кристалах β-Ga_2O_3:0,05% Cr^{3+} від температури: а) R_1 і R_2 лінії; б) широка смуга люмінесценції з максимумом 740 нм.

Температурна залежність люмінесценції в R_1-лінії має більш складний характер і може бути умовно розбита на дві температурні ділянки. В діапазоні від 4,5 до ~100 К гасіння люмінесценції в R_1-лінії описується формулою (3.3) із значеннями параметрів: ΔE_1=0,017 еВ і коефіцієнта пропорційності α~15. Розраховане значення енергії активації досить добре корелює з енергетичною відстанню між розщепленими підрівнями метастабільного ^2E рівня (142 $см^{-1}$, або 0,0176 еВ). У цьому діапазоні температур відбувається просте термічне закидання електронів із нижнього на верхній підрівень ^2E стану. Для коректного опису температурної залежності виходу R_1 люмінесценції в діапазоні більш високих температур (від 100 до 300 К), необхідно додатково враховувати делокалізацію збудженого стану іона хрому із верхнього підрівня ^2E на більш високі збуджені стани, наприклад на $^4T_2$. Після врахування такої делокалізації збудженого стану з енергією активації 0,086 еВ, отримуємо хороше співпадіння розрахованої залежності (червона крива) і експериментальних даних (червоні кола).

На рис.3.6б (трикутники) приведена температурна залежність виходу свічення в широкій смузі випромінювання з максимумом в околі 730-740 нм, що відповідає переходам $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. На відміну від люмінесценції в R-лініях, люмінесценція в широкій смузі відсутня за низьких температур (4,5-50 К). Підвищення температури кристалу до 300 К супроводжується постійним зростанням виходу свічення у цій широкій смузі люмінесценції. В області температур 300-400 К вихід люмінесценції досягає максимуму, тобто спостерігається плато. При подальшому підвищенні температури кристалу понад 400 К інтенсивність люмінесценції в смузі з максимумом 740 нм швидко зменшується аж до повного гасіння при 550-600 К. Коричнева суцільна крива є апроксимацією температурної залежності цієї люмінесценції. При значенні енергії активації температурного гасіння 0,8 еВ, отримано добре співпадіння експериментальних даних із теоретичною кривою (суцільна коричнева крива).

Порівняльний аналіз люмінесцентних характеристик іонів Cr^{3+} для монокристалів β-Ga_2O_3:Cr^{3+}, отриманих вище, з результатами, представленими в [25, 28], наведено в таблиці 3.1. Слід зазначити, що положення та півширина R-ліній добре корелюють для кристалів, а ефективна енергія фононів мало відрізняється для кристалів і плівок. У той же час енергія активації гасіння люмінесценції R-ліній є набагато нижчою у кристалах, ніж у плівках, але енергія активації широкої смуги випромінювання $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ для кристалів є більшою. Відмінності можуть бути зумовлені кращою структурною досконалістю кристалів.

Кінетику загасання люмінесценції іонів Cr^{3+} вимірювали на довжині хвилі випромінювання R_1-лінії та в інтегральному режимі за різних температур. Всі отримані криві загасання люмінесценції описуються одинарною експонентою. На рис. 3.7 представлено криві загасання за різних температур. Зокрема, час життя ФЛ іонів Cr^{3+} становить 3,2 мс при 4,5 К і 0,18 мс при 300 К.

Як видно з рис. 3.8, час загасання люмінесценції іонів Cr^{3+} у R_1 лінії слабо змінюється зі збільшенням температури приблизно до 80 К, після чого він

починає досить різко зменшуватися і досягає 0,18 мс при кімнатній температурі. Зміна часу загасання ФЛ також незначна в діапазоні температур 300-550 К.

Таблиця 3.1

Характеристики люмінесценції іонів Cr^{3+} у β-Ga_2O_3:Cr

		β-Ga_2O_3:Cr^{3+} кристали, [отримані результати]	β-Ga_2O_3:Cr^{3+} кристали, [25]	β-Ga_2O_3:Cr^{3+} плівки, [28]
Положення R-ліній, нм	R_1	695,30 (4,5 K) 695,39 (80 K)	695,5 (4 K) 695,5 (77 K)	695,09 (20 K) 695,09 (80 K)
	R_2	688,25 (80 K)	688,3 (77 K)	687,61 (80 K)
Півширина R-ліній, нм	R_1	0,20 (4,5 K) 0,29 nm (80 K)	0,15 nm (4 K) 0,3 nm (77 K)	~1,1 (20 K) ~1,2 (80 K)
	R_2	1,08 nm (80 K)	1 nm (77 K)	~1,2 (80 K)
Ефективна енергія фононів, меВ	зі зсуву R-ліній	23	–	32
	З півширини R-ліній	40	–	32
Розщеплення рівня ^2E, меВ		17	–	19
Енергія температурного гасіння люмінесценції R-ліній, меВ	R_1	17	–	200
	R_2	86	–	200
Енергія температурного гасіння люмінесценції $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, еВ		0,8	–	0,3
Час життя ФЛ Cr^{3+}, мс		0,18 (300 K)	0,23 (300 K)	–

Залежність часу загасання, в інтервалі температур нижчих за 300 К, може бути апроксимована рівнянням, що описує скорочення часу загасання в результаті фонон-індукованих переходів з ефективною фононною енергією $\hbar\overline{\omega}$,

так і за рахунок ефекту термалізації між верхнім підрівнем метастабільного ^2E стану найближчими станами $^4T_2$ рівня, які розділені енергією (ΔE) [163]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \coth\left(\frac{\hbar\bar{\omega}}{2kT}\right) + \tau_1^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3.4)$$

тут τ_o^{-1} - початкова імовірність випромінювання ^2E рівня при T = 0 K, $\hbar\bar{\omega}$ - ефективна енергія задіяних фононів, τ_1^{-1}- ефективна імовірність випромінювальних переходів із збудженого $^4T_2$ в основний $^4A_2$ стан, ΔE - енергетична відстань між станами ^2E і $^4T_2$.

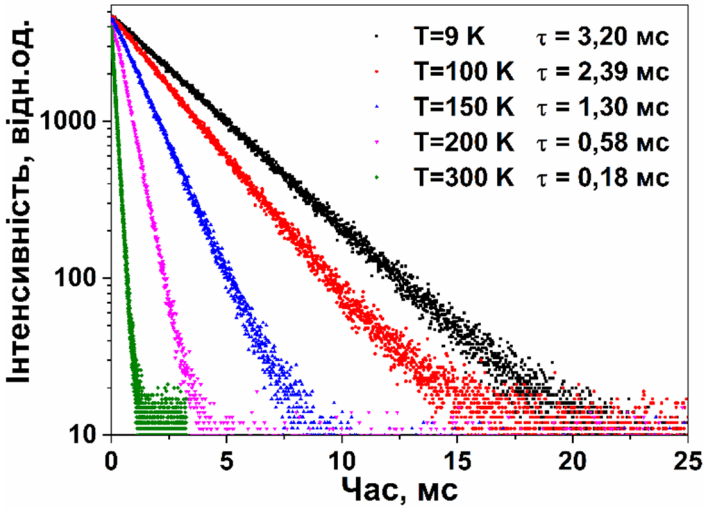


Рис 3.7. Криві загасання ФЛ іонів Cr^{3+} за різних температур при збудженні на 440 нм та реєстрації в області свічення R_1-лінії (в околі 695,5 нм).

На вставці до рис.3.8 приведена експериментально отримана залежність (чорні квадрати) імовірності переходів із збудженого ^2E стану в основний стан $^4A_2$. На цьому ж рисунку суцільна червона крива ілюструє розраховану за формулою (3.4) залежність імовірності випромінювального розпаду ^2E рівня від температури. Також спостерігається, добре співпадіння експериментальних значень із розрахованою кривою для таких параметрів: τ_o^{-1}=323 c^{-1}, τ_1^{-1}=93896 c^{-1}, $\hbar\bar{\omega}$=0.018 еВ (~145 $см^{-1}$) і ΔE=0,078 еВ (~625 $см^{-1}$).

Розраховане за формулою (3.4) значення енергії ефективних фононів $\hbar\bar{\omega}$=0.018 еВ є таким самим як і для фононів, що беруть участь у температурному гасінні люмінесценції R_1-лінії. Ця величина може бути інтерпретована як ефективна енергія фононів, що відповідають як за закидання на верхній підрівень, так і за скорочення часу загасання люмінесценції при температурах

вищих, ніж 80 К. Отримане із апроксимації температурної залежності часу життя значення ΔE=0,078 еВ є близьким до величини, отриманої із апроксимації температурної залежності R_2-ліній (86 меВ). Таке співпадіння вказує на ідентичні механізми гасіння люмінесценції і скорочення часу життя стану ^2E іонів Cr^{3+}. Порівняно невелике значення цієї енергії, яке є значно меншим, ніж енергетична щілина між рівнями ^2E (14500 см$^{-1}$) та $^4T_2$ (17100 см$^{-1}$), що становить близько 2600 см$^{-1}$ (0,32 еВ), вказує на сильну електрон-фононну взаємодію рівня $^4T_2$ іонів Cr^{3+} в β-Ga_2O_3.

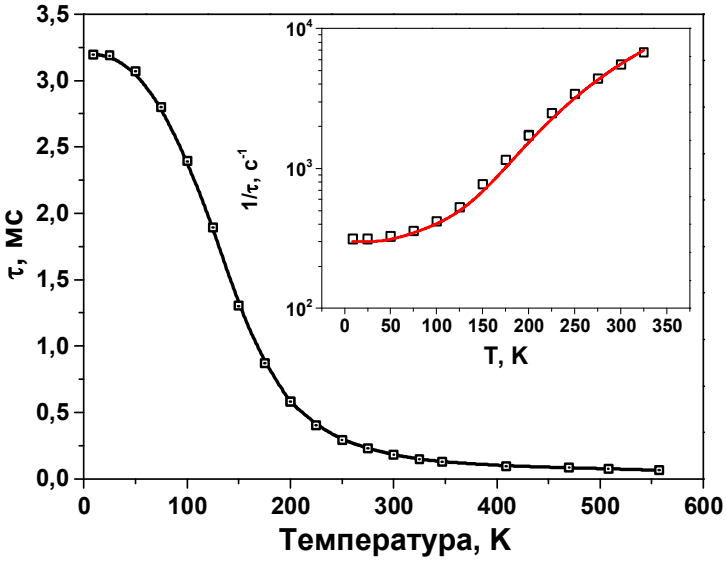


Рис. 3.8. Температурні залежності часу життя ФЛ Cr^{3+} в околі R_1 лінії для монокристалів β-Ga_2O_3:0,05% Cr^{3+}. Вставка представляє імовірність переходу електронів з цього збудженого стану в основний стан. Суцільною лінією показано апроксимацію за рівнянням (3.4).

Температурна залежність часу загасання люмінесценції R-ліній іонів Cr^{3+} у β-Ga_2O_3:Cr з максимальним температурним коефіцієнтом $\Delta\tau/\Delta T$= −0.023 мс/К при 120 К (максимальна питома чутливість $(\Delta\tau/\Delta T)\tau^{-1}$= −0,017 К$^{-1}$ при 160 К) може бути використана для флуоресцентної термометрії в інтервалі температур 80-200 К. Відомо, що відповідні температурні коефіцієнти $\Delta\tau/\Delta T$, однак із значно меншою питомою чутливістю, для інших матеріалів, легованих Cr^{3+} або Mn^{4+}, становлять: -0,01 мс/К (270–340 К) для Al_2O_3:Cr^{3+}, -0,037 мс/К (270–340 К) для $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}, -0,075 мс/К (270–340 К) для $YAlO_3$:Cr^{3+} [164] та −0,01 мс/К

(90–400 K) для $YAlO_3:Mn^{4+}$ [165]. Можлива перевага β-$Ga_2O_3:Cr^{3+}$ порівняно з іншими матеріалами для низькотемпературної флуоресцентної термометрії заслуговує додаткової уваги.

3.2. Дефекти та термостимульовані процеси в нелегованих монокристалах β-Ga_2O_3

У спектрах свічення вихідних нелегованих кристалів β-Ga_2O_3 домінує власна люмінесценція. Зокрема, при збудженні Х-променями за кімнатної температури, спостерігається широка смуга випромінювання матриці з максимумом в околі 405 нм, а також “червона” люмінесценція з максимумом при 715 нм, що відповідає неконтрольованій домішці Cr^{3+} (рис. 3.9). Цю широку смугу можна розкласти на три елементарні смуги свічення у вигляді гаусіан, зокрема, на УФ (380 нм), “блакитну” (430 нм) та “зелену” (520 нм). Відпал нелегованих кристалів приводить до незначного перерозподілу інтенсивностей смуг власної люмінесценції на користь “зеленої” смуги свічення та зростання виходу “червоного” свічення неконтрольованої домішки хрому. Концентрація домішки хрому в спеціально нелегованих кристалах оксиду галію складала ~0,0005 % (~5 ppm).

В термостимульованій люмінесценції (ТСЛ) досліджуваних кристалів β-Ga_2O_3 проявляється власне “блакитне” (430 нм) та “зелене” (520 нм) свічення, а також “червона” (~700 нм) люмінесценція неконтрольованої домішки Cr^{3+}. У той же час довжина хвилі реєстрації ТСЛ, встановлена на монохроматорі, не змінює кількість і положення максимумів. Різниця полягає лише у їхній відносній інтенсивності. Люмінесценція домішки Cr^{3+} спостерігається в найширшому температурному інтервалі від 80 до 550 K. Тому, наступні криві ТСЛ показані лише для червоного спектрального діапазону люмінесценції неконтрольованої домішки Cr^{3+}.

В ТСЛ нелегованих кристалів β-Ga_2O_3 виявлені рівні захоплення, що проявляються у максимумах ТСЛ в інтервалах температур 85-250 K і 300-450 K.

На рис.3.10 (а-г) представлені криві ТСЛ спеціально нелегованих кристалів β-Ga_2O_3 після Х-променевого збудження при температурі 85 К.

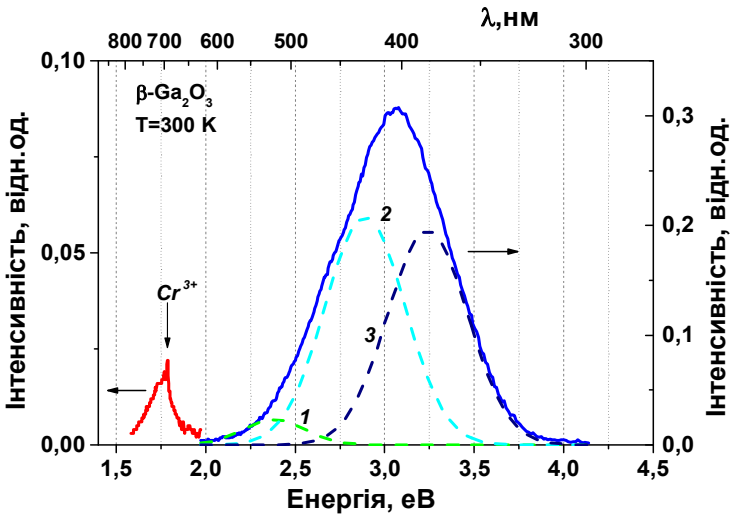


Рис. 3.9. Спектр випромінювання вихідного кристала β-Ga_2O_3 (UID), отриманого при збудженні Х-променями при кімнатній температурі.

Крива на рис.3.10а ілюструє ТСЛ свіжовирощеного кристалу β-Ga_2O_3, в області температур 85-500 К. ТСЛ в області низьких температур 85-170 К є результатом накладання кількох близько розташованих максимумів. Розклад кривої ТСЛ з використанням методу температурної очистки дає елементарні максимуми при 116, 146, 165 і 205 К. Найбільш інтенсивні максимуми ТСЛ спостерігаються при температурах 116 і 146 К. В області температур 165, 205 та поблизу 290 К спостерігаються більш слабкі максимуми ТСЛ. При температурах вищих за 300 К помітних максимумів ТСЛ у вихідних кристалів не виявлено.

Після короткочасного відпалу (~10 год.) в атмосфері кисню (рис. 3.10б) спостерігається незначна зміна у вигляді кривої ТСЛ, зокрема зменшення у два рази амплітуди низькотемпературного максимуму ТСЛ 116 К порівняно із максимумом 146 К та незначне зменшення інтенсивності максимуму 165 К. Інтенсивність максимуму ТСЛ в області температур 205 К та поблизу 285 К практично не змінилася. Проте, в області більш високих температур 350–430 К, проявляються мало інтенсивні максимуми ТСЛ.

Суттєвіші зміни у вигляді кривих ТСЛ спостерігаються після відпалу кристалу в атмосфері кисню впродовж 100 год. (рис.3.10в). Спостерігається

значне зменшення амплітуди низькотемпературного максимуму ТСЛ 116 К. Його інтенсивність складає лише 10 % від інтенсивності максимуму 146 К. Інтенсивність максимуму ТСЛ при 167 К та слабкого максимуму ТСЛ в області температури 205 К практично не змінилася. Однак, амплітуда максимуму ТСЛ поблизу 285 К дещо зросла. З іншої сторони, після такого відпалу, зростає амплітуда високотемпературних максимумів ТСЛ 300-450 К, які є результатом накладання кількох елементарних максимумів. Розклад на елементарні криві вказує на те, що в цій області температур спостерігаються принаймні три максимуми при 354, 385 і 430 К.

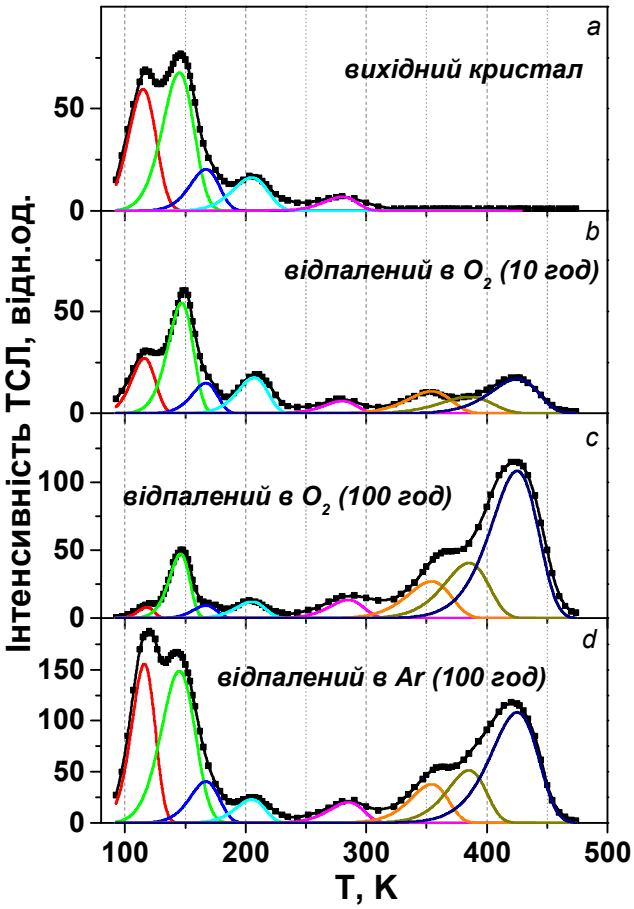


Рис.3.10. Криві термостимульованої люмінесценції кристалів спеціально нелегованого оксиду галію при реєстрації свічення в червоній ділянці спектра.
а – вихідний кристал β-Ga_2O_3; б – кристал β-Ga_2O_3, відпалений в атмосфері кисню протягом 10 год при температурі 1300°C; в – кристал β-Ga_2O_3, відпалений в атмосфері кисню протягом 100 год при температурі 1300°C; 1г – кристал β-Ga_2O_3, відпалений в інертній атмосфері аргону протягом 100 год при температурі 1300°C.

Високотемпературний відпал спеціально нелегованих кристалів β-Ga_2O_3 в інертній атмосфері аргону (рис 3.10г) приводить до якісно інших змін у вигляді кривих ТСЛ в низькотемпературній області 85-250 К. Зокрема, після відпалу в інертній атмосфері аргону зростає відносна інтенсивність найбільш низькотемпературного максимуму ТСЛ при 116 К і він стає домінуючим, а максимум при 146 К спостерігається у вигляді перегину на його високотемпературному схилі. Інтенсивність ТСЛ при температурах 167 та 205 К практично не змінилися порівняно із вихідним кристалом. В області високих температур найбільш інтенсивним є максимум при 430 К.

Слід відзначити, що максимуми 116 і 146 К проявляються у ТСЛ при реєстрації по "блакитній" і "зеленій" смугах власного свічення, а також "червоній" люмінесценції неконтрольованої домішки хрому. Слабкий максимум ТСЛ в області 167 К проявляється, в основному, у "червоній" люмінесценції хрому, а максимум при 205 К домінує в "блакитній" люмінесценції. ТСЛ в максимумах 116 і 385 К є найбільш інтенсивною за реєстрації по "зеленому" свіченню.

Вирощені нелеговані кристали β-Ga_2O_3 є досить низькоомними. Питома провідність цих кристалів за кімнатної температури змінювалася в межах 10^{-4}–10^{-3} $ом^{-1}см^{-1}$, а розрахована концентрація вільних електронів досягала 10^{15}-10^{16} $см^{-3}$. Для розрахунку провідності використовували середні значення рухливості, наведені в [18]. Крім того, енергія термічної активації електропровідності в кристалах є малою і складає 0,02-0,15 еВ. Після відпалу нелегованих кристалів в інертній атмосфері аргону провідність кристалів β-Ga_2O_3 несуттєво змінювалася порівняно із провідністю свіжовирощених зразків. На фоні високого темнового струму не вдалося зареєструвати слабкі струми ТСП для свіжовирощених та відпалених в інертній атмосфері кристалів β-Ga_2O_3. Подальші дослідження ТСП проводили на більш високоомних кристалах.

Короткочасний відпал вихідних низькоомних кристалів товщиною ~0,5 мм в атмосфері кисню протягом 10 год приводить до зменшення провідності до 10^{-6}-10^{-5} $Ом^{-1}см^{-1}$. В той же час, після довготривалого (~100 годин) відпалу провідність кристалів зменшилася до 10^{-12}-10^{-10} $Ом^{-1}см^{-1}$.

На рис.3.11 представлені криві ТСП кристалів β-Ga_2O_3, відпалених в атмосфері кисню протягом 10 год (крива 1, синя) і 100 год (крива 2, червона). Для обох зразків в області низьких температур від 85 до 250 К спостерігаються чіткі максимуми ТСП при 116, 146 і 165 К. Крім того, для зразка, відпаленого протягом 100 год в O_2, спостерігається перегин в області 205-210 К і різке зростання струму при T>250 К. З порівняння кривих ТСП випливає, що більш тривалий відпал в атмосфері кисню призводить до зменшення загальної амплітуди низькотемпературних максимумів, а також до зміни відносної інтенсивності максимуму ТСП при 116 К. Слід зазначити, що положення максимумів ТСП досить добре співпадає з описаними вище максимумами ТСЛ спеціально нелегованих кристалів β-Ga_2O_3.

В правій частині рис. 3.11 представлені криві ТСП при температурах вищих, ніж 250 К. Зелені криві (1’ та 2’) ілюструють залежність темнового струму від температури. Як видно з рисунка, в області температур T>250 К спостерігається експоненціальне зростання темнового струму, який при T>350-380 К за амплітудою стає рівним струму ТСП. Представлені на рис.3.11 криві є різницею між струмами ТСП опроміненого і неопроміненого зразка. Отже, похибка реєстрації ТСП збільшується у діапазоні вищих температур. Відповідно, положення максимумів ТСП не можна точно визначити. В області температур більших за 250 К, для обох кристалів спостерігається досить широка смуга ТСП, що простягається від 275 до 380 К, і яка добре корелює з розташуванням високотемпературних максимумів ТСЛ. Отже, широку смугу ТСП у високотемпературному діапазоні також можна розкласти принаймні на три максимуми приблизно при 285, 354 і 385 К.

Враховуючи, що на початкових ділянках струм ТСП експоненційно зростає зі збільшенням температури, можна розрахувати глибину залягання

пасток, що дають струми ТСП в цій області температур. У координатах lgσ=f(1/T) температурна залежність провідності досить добре апроксимується прямою. Розрахована за її нахилом глибина залягання центрів захоплення, що проявляються у максимумі ТСП поблизу 285 К, дорівнює 0,5 еВ, для максимуму ТСП 354 К складає 0,6 еВ (рис.3.12). У той же час енергія теплової активації провідності, обчислена з температурної залежності «темнового» струму, становить 0,84 еВ.

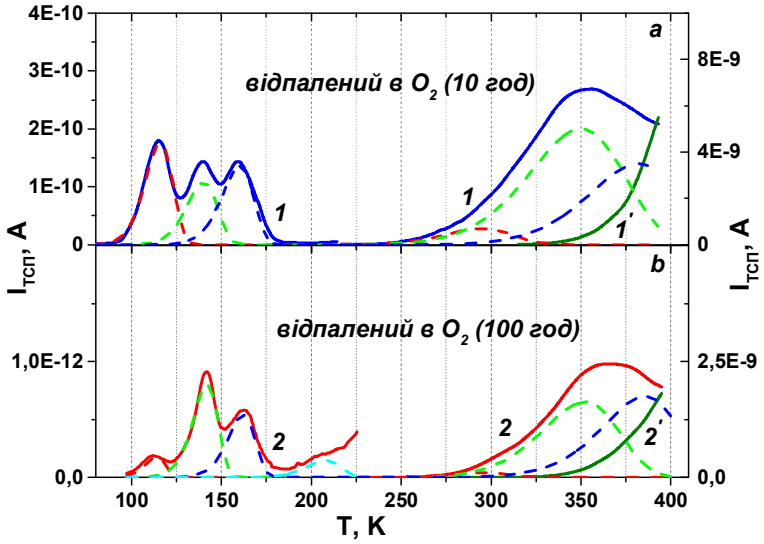


Рис 3.11. Криві термостимульованої провідності відпаленого в атмосфері кисню протягом 10 (а) і 100 (б) год кристалу β-Ga_2O_3 після оптичного збудження в області фундаментального поглинання за температури рідкого азоту.

В таблиці 3.2 представлені енергії активації та концентрації пасток для кристалів β-Ga_2O_3, відпалених у кисні впродовж 10 та 100 год, що розраховані на основі кривих ТСЛ та ТСП. Концентрації пасток, які відповідають за максимуми ТСП, розраховано використовуючи геометричні розміри зразків, рухливість електронів та інтегральні значення струму ТСП для елементарних максимумів.

Як показали дослідження ТСЛ і ТСП, в нелегованих кристалах оксиду галію присутні дефекти і домішки, які створюють плиткі та глибокі рівні захоплення носіїв заряду. Інтенсивність максимумів ТСЛ і ТСП, а отже і концентрація відповідних рівнів захоплення залежать від умов вирощування або термообробки кристалів та наявності легуючих домішок. Оскільки в ТСЛ і ТСП

(85-400 К) спостерігаються подібні максимуми, то можна припустити, що вони зумовлені термічним звільненням електронів з пасток.

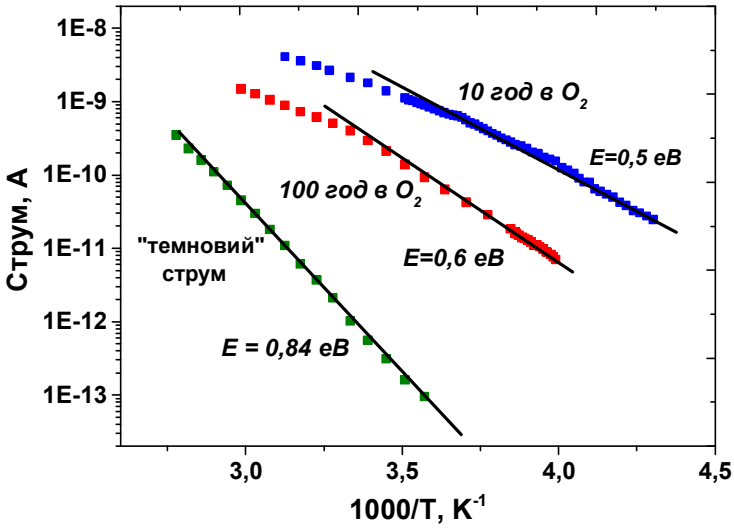


Рис 3.12. Залежність струму ТСП (червона і голуба крива) і “темнового” струму (зелена крива) від інверсної температури.

Таблиця 3.2

Енергії активації та концентрації пасток, розраховані на основі даних ТСЛ та ТСП для нелегованих кристалів β-Ga_2O_3.

№	Температура максимуму ($T_м$), К	Енергія активації ТСЛ, еВ	Енергія активації ТСП, еВ	N_t для зразків відпалених в O_2 (t=10 год), $см^{-3}$	N_t для зразків відпалених в O_2 (t=100 год), $см^{-3}$
1	116	0,20	0,15	$\sim3{,}0\cdot10^{15}$	$\sim2{,}0\cdot10^{13}$
2	145	0,25	0,18	$\sim1{,}9\cdot10^{15}$	$\sim9{,}4\cdot10^{13}$
3	165	0,37	0,35	$\sim2{,}1\cdot10^{15}$	$\sim4{,}6\cdot10^{13}$
4	205	0,52	0,45	$<10^{13}$	$<10^{13}$
5	285	0,57	~0,5	$\sim1{,}2\cdot10^{16}$	$\sim1{,}7\cdot10^{15}$
6	354	0,78	~0,6	$\sim1{,}5\cdot10^{17}$	$\sim0{,}8\cdot10^{17}$
7	385	1,0	~0,8	$\sim1{,}1\cdot10^{17}$	$\sim0{,}9\cdot10^{17}$
8	430	1,1	-	-	-

Не применшуючи ролі неконтрольованих домішок (зокрема Si, Sn та інших) у створенні плитких донорних рівнів в оксиді галію, спробуємо проаналізувати, які власні точкові дефекти можуть бути відповідальними за створення плитких та глибоких рівнів захоплення і впливати на провідність, а також рекомбінаційні процеси в кристалах β-Ga_2O_3. Відомо з [6, 20, 166], що

висока електропровідність β-Ga_2O_3 може бути отримана вирощуванням кристалів в умовах дефіциту кисню, або ж легуванням домішками (Sn, Si, Ge).

Простими власними точковими дефектами, які можуть виникати при вирощуванні кристалів β-Ga_2O_3, є позитивно заряджені кисневі вакансії V_O^{**}, негативно заряджені вакансії галію $V_{Ga}^{\prime\prime\prime}$, міжвузлові атоми галію Ga_i^{***} та міжвузловий кисень $O_i^{\prime\prime}$. Оскільки процес вирощування кристалів β-Ga_2O_3 практично завжди відбувається в умовах дефіциту кисню, то існування у них міжвузлового кисню $O_i^{\prime\prime}$ є малоімовірним.

Джерелами електронів провідності в спеціально нелегованих кристалах β-Ga_2O_3 можуть виступати два типи власних точкових дефектів кристалічної ґратки, а саме міжвузловий галій Ga_i, або кисневі вакансії V_O, які захопили два електрони. Характерною особливістю оксиду галію є те, що при нагріванні до високої температури у атмосфері з низьким парціальним тиском кисню спостерігається його дисоціація на летючий Ga_2O і кисень O_2. Останній мігрує до поверхні і залишає кристал, утворюючи кисневу вакансію. Сильно летючий (при температурах росту) Ga_2O сублімує і також залишає кристал. В усіх роботах, присвячених вирощуванню кристалів β-Ga_2O_3, наголошують, що в процесі росту кристалів спостерігається інтенсивне випаровування [6] і елементи установки покриваються шаром порошку сірого кольору (Ga_2O). Тобто, нестача кисню в навколишній атмосфері приводить не тільки до виникнення ізольованих кисневих вакансій V_O (що спостерігається і в інших оксидах), але також створює сприятливі умови для одночасного утворення великої кількості вакансій галію $V_{Ga}^{\prime\prime\prime}$ та міжвузлового галію Ga_i.

При високих температурах росту кристалів (~1800˚C) утворені точкові дефекти володіють високою рухливістю і можуть створювати більш стабільні дефекти типу $(V_{Ga}V_O)^{\prime}$ і, тим самим, частково компенсують свій електричний заряд. Не можна виключати, що сублімація (випаровування) Ga_2O з кристалу і розплаву відбувається таким чином, що кристал одразу залишають сусідні атоми галію і кисню, автоматично утворюючи асоціат точкових дефектів.

Негативно заряджені асоціати вакансій галію і кисню $(V_{Ga}V_O)$` створюють глибокі рівні захоплення для дірок. Вони можуть відігравати роль природніх акцепторів в оксиді галію, що компенсують заряд 4-х валентних домішок (наприклад кремнію) і сприяють їх проникненню в кристал. Крім того, вони виступають центрами рекомбінаційної люмінесценції [167], а також проявляються в широкій смузі поглинання і фотопровідності в УФ області [151]. У роботі [168] також відзначається, що асоціати $(V_{Ga}V_O)$` можуть виступати компенсуючими акцепторами в кристалах, вирощених за малих парціальних тисків кисню. Зменшення питомої густини оксиду галію, яке спостерігали автори [169] після відпалу у вакуумі, також може служити підтвердженням того, що процес утворення точкових дефектів в оксиді галію протікає з утворенням великої концентрації вакансій галію V_{Ga} і кисню V_O. Хоча немає прямих експериментальних доказів існування таких асоціатів, але є непрямі дані, що свідчать про їх існування. Зокрема, на фото, отриманому з використанням електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю [7], спостерігаються точкові дефекти, ідентифіковані авторами як вакансії галію та кисню. Слід зазначити, що на приведеному фото вакансії галію і кисню розташовані достатньо близько одна від другої і повинні електрично взаємодіяти між собою.

Під час відпалу кристалів β-Ga_2O_3 за високих температур відбувається дифузія дефектів. Атоми кисню дифундують від поверхні в глибину кристалу і можуть займати місця ізольованих кисневих вакансій, або місця в асоціатах вакансій $(V_{Ga}V_O)$`. Якщо атоми кисню займають місця ізольованих вакансій кисню, то зменшується концентрація вакансій кисню. Якщо ж атоми кисню займають вакантні місця в асоціатах вакансій $(V_{Ga}V_O)$`, то зростає концентрація вакансій галію. “Новоутворені” вакансії галію створюють глибокі рівні захоплення для нерівноважних дірок. Так само, атоми міжвузлового галію дифундують до найближчих вакансій галію, або до поверхні кристалу, де, після приєднання атома кисню із навколишнього газового середовища, відбувається процес добудови кристала. У процесі дифузії атоми галію можуть займати місця ізольованих галієвих вакансій, або місця в асоціатах вакансій $(V_{Ga}V_O)$`. Якщо

атоми галію займають місця ізольованих вакансій галію, то спостерігається зменшення концентрації міжвузлового галію (плитких донорів) і вакансій галію. Якщо ж атоми міжвузлового галію займають вакантні місця в асоціатах вакансій, то одночасно зі зменшенням концентрації міжвузольного галію повинна зростати концентрація ізольованих кисневих вакансій V_O^{**}. "Новоутворені" кисневі вакансії є "акцепторами", які захоплюють електрони та іонізують плиткі донори, що залишилися в кристалі (Ga_i^{***}, Si та інші). Таким чином, після відпалу кристалу в інертній атмосфері, окрім зменшення концентрації міжвузольного галію (плитких донорів) в кристалі повинно спостерігатися зростання концентрації кисневих вакансій. Після відпалу кристалів в атмосфері кисню результуюча концентрація кисневих вакансій буде залежати від співвідношення між процесами дифузії галію і кисню. Якщо дифузія галію перевищує дифузію кисню, то спостерігається зростання концентрації кисневих вакансій.

З літератури [6] відомо, що відпал нелегованих кристалів β-Ga_2O_3 в атмосфері кисню призводить, в першу чергу, до "заліковування" ізольованих кисневих вакансій V_O^{**} на поверхні кристалу. Іншими словами, коефіцієнт дифузії кисню в монокристалах β-Ga_2O_3 за високих температур відпалу, є досить малим, тому відпал в атмосфері кисню, перш за все, дає поверхневий ефект. Отримані експериментальні результати узгоджуються із цими даними, оскільки тільки довготривалий відпал (~100 год) тонких кристалів (<1 мм) дозволив отримати високоомні зразки $\sigma \sim 10^{-12}$-10^{-10} ом$^{-1}$см$^{-1}$ і зареєструвати суттєві зміни у формі кривих ТСЛ і ТСП.

Враховуючи це, можна очікувати, що при відпалі кристалів в атмосфері кисню, поряд із дифузією атомів міжвузлового галію, має місце досить слабка дифузія атомів кисню в об'єм кристалу і "заліковування" незначної частини кисневих вакансій. Оскільки концентрація міжвузлового галію і асоціатів вакансій $(V_{Ga}V_O)$` у вирощених нелегованих кристалах оксиду галію є великою, то після відпалу в атмосфері кисню може відбуватися навіть деяке зростання концентрації ізольованих кисневих вакансій.

Таким чином, після відпалу кристалів в атмосфері інертного газу можна очікувати як зменшення концентрації міжвузлового галію, так і зростання концентрації центрів захоплення, утворених кисневими вакансіями (F і F^+). Після відпалу кристалів в атмосфері кисню повинна спостерігатися подібна картина. Однак, у цьому випадку додатковий внесок дифузії кисню, приводить до меншого зростання інтенсивності максимумів ТСЛ і ТСП, пов'язаних із глибокими рівнями кисневих вакансій. Іншими словами, в досліджуваних спектрах ТСЛ і ТСП слід очікувати зростання інтенсивності максимумів ТСЛ і ТСП, які утворені плиткими іонізованими донорами Ga_i^{***}, глибокими рівнями кисневих вакансій і глибоких рівнів, утворених неконтрольованими домішками.

Виявлені плиткі рівні захоплення, що проявляються в максимумі ТСЛ і ТСП при 116 К, спостерігаються в усіх кристалах і є чутливими до проведених термообробок. Цей максимум є домінуючим в ТСЛ і ТСП свіжовирощених кристалів. Крім того, його інтенсивність зростає в кристалах після відпалу в інертній атмосфері і корелює з очікуваною зміною концентрації рівнів захоплення, утворених іонізованими донорами. Найбільш відповідним точковим власним дефектом, що створює такі донорні рівні, є міжвузловий галій. На вже згаданому вище фото, приведеному в роботі [7], добре видно дефект у міжвузлі, який, на думку авторів, якраз і створений атомом галію. Слід зауважити, що у свіжовирощених кристалах β-Ga_2O_3 концентрація міжвузлового галію, що створює плиткі донорні рівні, є високою. За даними електропровідності концентрація електронів, а значить і донорних рівнів, у досліджуваних кристалах, досягала ~10^{16} $см^{-3}$. Однак, у свіжовирощених кристалах в рівноважних умовах, за низьких температур, усі донорні рівні заповнені електронами. Для того, щоб донорні рівні могли проявитися в ТСЛ і ТСП, їх необхідно іонізувати. Така іонізація плитких донорів відбувається шляхом створення в кристалі глибоких акцепторних або донорних рівнів захоплення. Зокрема, такими глибокими рівнями виступають позитивно заряджені кисневі вакансії. Як випливає із наведеного вище аналізу, в кристалах, що пройшли термообробку в інертній атмосфері аргону, а також частково після відпалу в

атмосфері кисню, концентрація міжвузлового галію зменшується, а кисневих вакансій зростає, що і приводить до іонізації донорів, які залишились в кристалі після термообробки. Так, в результаті відпалу, концентрація пасток, створених іонізованими донорами, які дають максимум ТСЛ та ТСП при 116 К зменшилась від ~10^{16} $см^{-3}$ для свіжовирощених кристалів до $7 \cdot 10^{13}$ $см^{-3}$ для кристалів, відпалених протягом 10 год, і до 10^{12} $см^{-3}$ після відпалу кристалів β-Ga_2O_3 впродовж 100 год в атмосфері кисню.

Глибина залягання рівнів захоплення, відповідальних за максимум ТСЛ і ТСП 116 К, складає ~0,15 еВ за розрахунками на основі ТСП і ~0,2 еВ за даними розрахунків ТСЛ. Ця величина є значно більшою, ніж глибина залягання домішкових донорів Si (0,02-0,05 еВ) [18, 20], що також додатково свідчить про іншу природу цих рівнів захоплення.

Інші низькотемпературні максимуми ТСЛ і ТСП при 146 К і 205 К мало змінюються за зміни умов термообробки кристалів. Їх інтенсивність практично однакова в усіх досліджуваних нами кристалах. Тому можна припустити, що вони утворені неконтрольованими домішками.

Глибокі рівні захоплення, що проявляються у високотемпературних максимумах ТСЛ, також є чутливими до проведених термообробок. Інтенсивність ТСЛ в області температур 300-430 К зростає після відпалу кристалів. Як випливає із приведеного вище аналізу, високотемпературний відпал повинен приводити до зменшення концентрації власних донорів (зменшення провідності) і зростання концентрації кисневих вакансій. Поява і збільшення інтенсивності високотемпературних максимумів ТСЛ є наслідком як створення нових дефектів (пасток), так і результатом зменшення концентрації донорів. Тому нові глибокі пастки в кристалах можуть створюватися кисневими вакансіями.

Про подібні глибокі (0,74-1,04 еВ) рівні захоплення електронів в кристалах β-Ga_2O_3 повідомляли в [18, 154, 170, 171]. Авторами різних робіт встановлено, що рівень захоплення електронів з глибиною залягання 0,74 еВ [18], 0,78 еВ [171], 0,82 еВ [170] і 0,8 [172] та концентрацією до 10^{17} $см^3$ присутній в усіх

досліджуваних спеціально нелегованих кристалах. Оцінка глибини пасток за результатами, представленими на рис.3.10, дає значення ~0,84 та 1 еВ для максимумів ТСЛ при 354К та 385К. Крім того, рівні захоплення з глибиною 0,84 і 1 еВ є основними в активованих магнієм кристалах [154]. Той факт, що подібні пастки виявлені в кристалах, отриманих у різних лабораторіях, із різної сировини та різними методами, додатково вказує на те, що вони утворені власними дефектами кристалічної ґратки. Аналіз впливу умов вирощування, термообробок та легування, а також якісний аналіз поведінки різних власних точкових дефектів в процесі вирощування і термообробок за високих температур, дозволяє пояснити появу цих рівнів захоплення вакансіями кисню.

Дослідження впливу термічної обробки на максимуми ТСЛ при 354 та 385 К, а також вищезазначений аналіз і літературні дані про вплив умов вирощування на дефектну структуру β-Ga_2O_3 [7, 21] та легування іонами Mg^{2+} [154] дозволяють з великою вірогідністю припустити, що ці рівні формуються вакансіями кисню. Відомо, що у кристалічній структурі β-Ga_2O_3 є три нееквівалентні положення кисню, тому можуть існувати три типи вакансій кисню. Згідно з [173], кисневі вакансії з чотирикратною координацією мають найменшу енергію утворення. Це дозволяє припустити, що максимум ТСЛ при 354 К відповідає звільненню електрона з F-центра (кисневої вакансії, що захопила два електрони), за схемою $(V_O^{**}+2e^-)\rightarrow(V_O^{**}+e^-)+e^-$. Близько розташовані рівні захоплення, що проявляються в максимумі ТСЛ 385 К можуть бути наслідком існування кисневих вакансій іншого типу. Високотемпературний максимум ТСЛ 430 К може бути створений шляхом звільнення електронів чи дірок з власного дефекту, або неконтрольованої домішки.

3.3. Фотопровідність, плиткі та глибокі пастки в монокристалах β-Ga_2O_3, легованих іонами Mg^{2+}

Свіжовирощені неактивовані кристали оксиду галію є низькоомними. При збудженні в області краю фундаментального поглинання та його довгохвильового крила на фоні великого темнового струму виявлена незначна

фотопровідність, однак зареєструвати спектральну залежність фотоструму не вдалося. Відпал кристалів β-Ga_2O_3 в атмосфері O_2 спричиняє зростання питомого опору у 10^3-10^4 разів, що дозволило зареєструвати спектри ФП при 290 та 90 К.

Оскільки величина фотоструму змінюється на 5-6 порядків при зміні енергій опромінюючого світла від 1 до 5,5 еВ, нормований графік ФП представлений в логарифмічному масштабі (рис 3.13 та 3.14). Стрілка на цих рисунках вказує краєм фундаментального поглинання кристалів β-Ga_2O_3. В спектрі збудження ФП кристалів β-Ga_2O_3, відпалених в атмосфері O_2 (крива 1), домінуючою є широка смуга з максимумом в околі 5,2 еВ для E‖b (рис. 3.13) і 4,8 еВ для E⊥b (рис. 3.14) при 290 К. Положення цієї смуги ФП добре корелює з положенням краю фундаментального поглинання і відповідає прямим переходам зона-зона. Для відпалених в кисні кристалах в області енергій 4,4-4,8 еВ перед краєм поглинання можна виділити слабку малоструктуровану смугу ФП, яка накладається на смуги зона-зонних переходів.

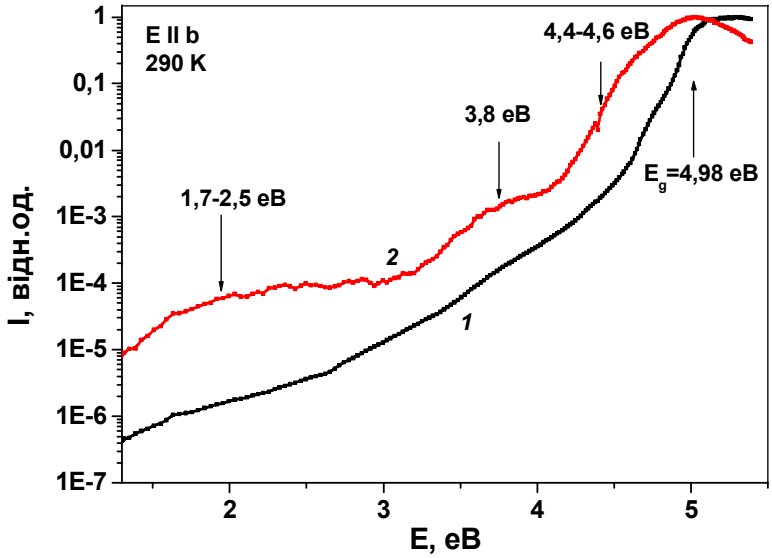


Рис 3.13. Спектри фотопровідності монокристалів β-Ga_2O_3 відпалених в O_2 та монокристалів β-Ga_2O_3:Mg^{2+} при 290 К для орієнтації E‖b.

У спектрах збудження ФП монокристалів β-Ga_2O_3, легованих домішкою магнію (крива 2 на рис. 3.13 та 3.14), основні максимуми ФП також спостерігаються в околі 5,2 для E‖b та 4,8 еВ для E⊥b, в області зона-зонних переходів. Порівняно з нелегованими зразками при введенні іонів Mg^{2+} зростає

вихід фотоструму в інтервалі 4,4-4,8 еВ. Крім того зростає відносна інтенсивність смуги 3,8 еВ та з'являється слабка ФП при збудженні у червоній ділянці спектру 1,5-2,5 еВ. Слід зазначити, що за пониження температури інтенсивність довгохвильової смуги ФП зростає.

Охолодження кристалів β-Ga_2O_3 до температури рідкого азоту приводить до збільшення виходу фотоструму та до короткохвильового зсуву максимумів ФП, що відповідають зона-зонним переходам 5,1 еВ для E‖b та 4,8 еВ для E⊥b. Положення широких смуг ФП перед краєм не змінюється при охолодженні.

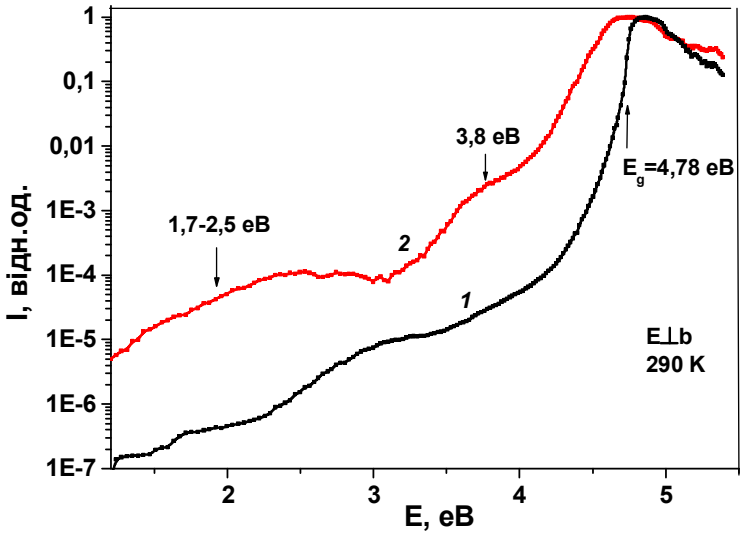


Рис 3.14. Спектри фотопровідності монокристалів β-Ga_2O_3, відпалених в O_2, та монокристалів β-Ga_2O_3:Mg^{2+} при 290 К для орієнтації E⊥b.

На рис.3.15 представлені спектри фотопровідності для однієї орієнтації електричного вектору світлової хвилі відносно осі b кристалу (E‖b) в іншому масштабі при 300 К. Напрям поширення світлової хвилі був перпендикулярний до площини сколювання (100). Слід зауважити, що спектри ФП представлені без урахування поправок на розподіл енергії в спектрі ксенонової лампи. В спектрі фотопровідності β-Ga_2O_3:Mg (синя крива) при 295 К, крім основного максимуму в області краю фундаментального поглинання, спостерігаються додаткові смуги фотопровідності в ІЧ та в УФ областях спектра.

Для наглядності, на вставці приведено залежність $(I_{Mg}-I_{нел})=f(\varepsilon)$ різниці між фотострумами легованого і нелегованого кристалів від енергії квантів

збуджуючого світла. Як добре видно з рис.3.15, в кристалах, легованих домішкою магнію, з'являються три додаткові смуги ФП з максимумами поблизу 2 еВ, 3,8 еВ і 4,6 еВ. Край фундаментального поглинання для приведеної орієнтації (E‖b) розташований при ~5,2 еВ. Для орієнтації електричного вектора світлової хвилі і осі кристалу E⊥b також спостерігаються аналогічні додаткові смуги фотопровідності в кристалах легованих магнієм. Оскільки для цієї орієнтації ширина забороненої зони є меншою, то додаткова смуга 4,6 нм сильніше накладається на край фундаментального поглинання.

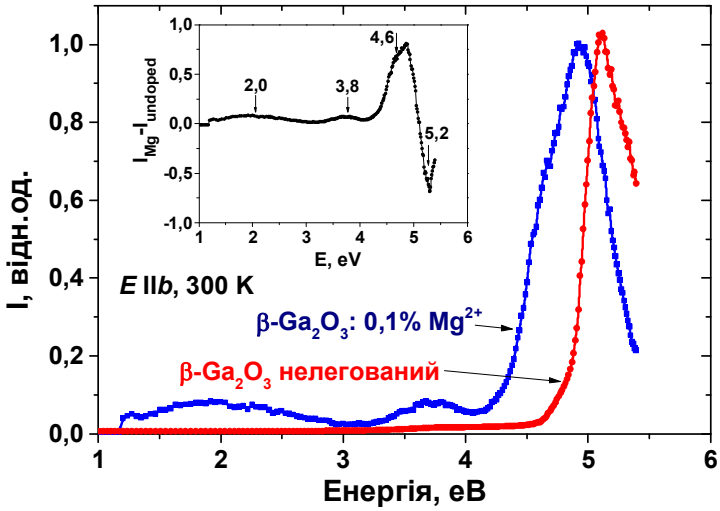


Рис. 3.15. Спектри ФП нелегованих (червона крива) і легованих магнієм (синя крива) кристалів β-Ga_2O_3. На вставці подано різницевий спектр ФП легованого і нелегованого зразка.

Зазначимо, що положення додаткових смуг ФП корелює з УФ та ІЧ смугами оптичного поглинання, виявленими раніше в кристалах β-Ga_2O_3:Mg для орієнтації E‖b [151].

Як відомо, відносна інтенсивність та положення окремих максимумів ТСЛ залежить від умов вирощування, термообробки кристалів та від наявності домішок. Криві ТСЛ монокристалів β-Ga_2O_3, легованих домішкою магнію (рис. 3.13), суттєво відрізняються від ТСЛ нелегованих зразків (рис. 3.10). На кривій ТСЛ монокристалів β-Ga_2O_3:0,1% Mg після збудження X- променями при 80 К наявні дуже слабкі низькотемпературні максимуми при 120 і 146 К та більш помітні при 170 і 205 К. Ці максимуми ТСЛ подібні до тих, що спостерігали на

кривих ТСЛ нелегованих зразків (рис.3.10). Однак, загальна інтенсивність низькотемпературних максимумів в монокристалах, легованих магнієм, є суттєво меншою. Змінилися також і відносні інтенсивності окремих низькотемпературних максимумів. Зокрема, в області температур вищих, ніж 290 К, в легованих кристалах β-Ga_2O_3:Mg спостерігається інтенсивна ТСЛ. Слід зауважити, що крива ТСЛ в області 250-500 К є складною і утворена перекриттям кількох максимумів. Розклад кривої ТСЛ на елементарні смуги дає два основних максимуми при 320 та 385 К і менш інтенсивні – при 285, 354 та 430 К. При опроміненні кристалу β-Ga_2O_3:Mg за кімнатної температури відбувається перерозподіл інтенсивностей ТСЛ між високотемпературними максимумами (рис.3.13). В цьому випадку інтенсивність максимумів ТСЛ при 280 та 320 К зменшується практично до нуля, а основними є максимуми 350 та 385 К.

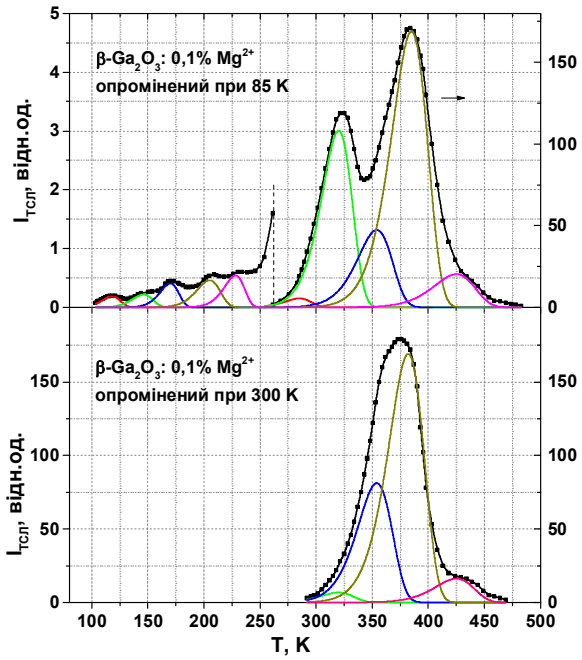


Рис.3.13. Криві ТСЛ монокристалів β-Ga_2O_3 :0,1% Mg після X- збудження при 80 К (а) та 300 К (б).

На рис.3.14 представлені криві ТСЛ кристалів β-Ga_2O_3, у які домішку магнію вводили методом високотемпературної твердофазної дифузії в низькоомні нелеговані кристали. Крива ТСЛ зразка, отриманого з об’єму кристалу (на глибині 0,6 мм) з низькою концентрацією магнію (рис.3.14а), подібна до кривої ТСЛ нелегованого оксиду галію. Спостерігаються максимуми

ТСЛ при 116, 146 і 165 К. Відносна інтенсивність максимуму 116 К по відношенню до максимуму 146 К є більшою порівняно з вихідним кристалом. В той же час відносна інтенсивність максимумів при 146 і 165 К практично не змінилася при введенні магнію. Більш суттєві зміни форми кривої ТСЛ спостерігаються для зразка, отриманого з приповерхневого шару кристалу (на глибині 0,1 мм), тобто з більшою концентрацією домішки Mg^{2+}. Для даного зразка характерним є подальше зростання інтенсивності низькотемпературного максимуму ТСЛ при 116 К. Інтенсивність максимумів при 146 і 165 К практично не змінилася. Крім того, після такої термообробки проявляються максимуми ТСЛ в області більш високих температур. Максимуми ТСЛ виявлені при 320, 350 та 385 К і подібні до максимумів ТСЛ кристалів, у які домішка магнію вводилася під час вирощування.

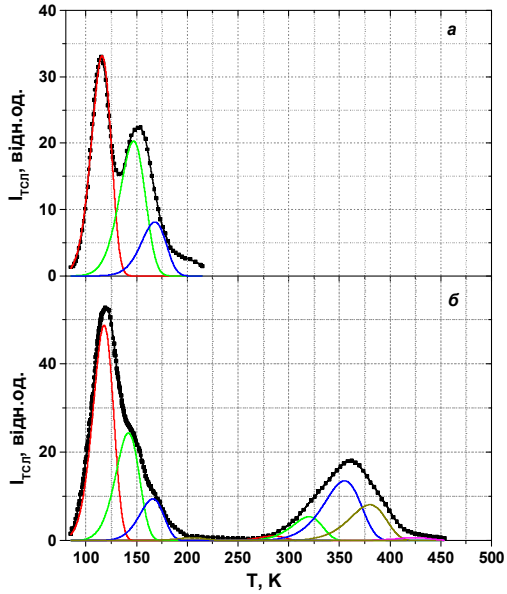


Рис.3.14. Криві ТСЛ кристалу β-Ga_2O_3, легованого іонами Mg^{2+} методом високотемпературної твердофазної дифузії: а – внутрішній об'єм кристалу на глибині ~0,6 мм, б - приповерхнева область кристалу на глибині 0,1мм.

Вивчення впливу концентрації домішки магнію на інтенсивність та співвідношення інтенсивностей окремих максимумів ТСЛ в області високих температур проводили на полікристалічних зразках β-Ga_2O_3:Mg. На кривих ТСЛ полікристалічних зразків β-Ga_2O_3:Mg спостерігаються ті ж максимуми, що і на монокристалічних зразках. За допомогою методу термічної "очистки" криві ТСЛ

розкладено на елементарні максимуми. Розраховані значення енергії активації пасток, що відповідають за максимуми ТСЛ при 285, 320, 354, 385 і 430 К становлять 0,55, 0,7, 0,84, 1,0 і 1,1еВ, відповідно. У таблиці 3.3 представлені значення світлосуми, що запасаються в окремих максимумах ТСЛ для зразків з різною концентрацією домішки. З таблиці видно, що збільшення концентрації домішки приводить до загального зростання світлосуми, що запасається і до перерозподілу інтенсивності ТСЛ між окремими максимумами. Найбільш чутливими до зміни концентрації домішки магнію виявилися максимуми ТСЛ при 354 і 385 К, відносна інтенсивність яких зростає на порядок. Інтенсивність слабкого максимуму при 285 К не залежала від концентрації іонів магнію. Згідно з [153] він пов'язаний з неконтрольованою домішкою Cr^{3+}. Інтенсивність максимумів 320 та 430 К також мало залежить від концентрації домішки.

Таблиця 3.3

Залежність світлосуми, що накопичена в максимумах ТСЛ, від концентрації домішки магнію.

Концентрація MgO, %	Загальна світлосума, в.о.	Світлосума накопичена в окремих максимумах ТСЛ				
		285 К E_a=0,55 еВ	320 К E_a=0,7 еВ	354 К E_a=0,84 еВ	385 К E_a=1,0 еВ	430 К E_a=1,1 еВ
0	1	0,22	0,52	0,2	0,06	-
0,01	1,46	0,25	0,56	0,48	0,14	-
0,05	2,07	0,21	0,62	0,87	0,27	0,1
0,2	3,09	0,22	0,65	1,24	0,83	0,15

Дослідження кривих ТСЛ і ФП, як чистих, так і легованих магнієм кристалів β-Ga_2O_3, свідчать, що більшість виявлених рівнів захоплення присутні в усіх досліджених зразках. Їх концентрація і рівноважна заселеність, відповідно й інтенсивність окремих максимумів ТСЛ, змінюється залежно від умов отримання оксиду галію та від присутності домішки магнію. Кореляція між умовами отримання кристалів, легуванням іонами Mg^{2+} та інтенсивністю ТСЛ, а також наявність додаткових смуг в спектрах фотопровідності кристалів β-Ga_2O_3:Mg, дозволяє зробити припущення, що деякі з цих рівнів захоплення

утворені власними структурними дефектами, а інші - домішкою магнію та неконтрольованими домішками.

Вирощування кристалів β-Ga_2O_3 з домішкою магнію, за тих самих умов зовнішнього середовища, відбувається більш стабільно, ніж ріст нелегованих кристалів. Суттєво меншою є дисоціація оксиду галію і випаровування з розплаву. Про подібну поведінку розплаву β-Ga_2O_3 з домішкою магнію повідомляють й інші автори [6]. Зменшення випаровування Ga_2O сприяє зменшенню концентрації вакансій V_{Ga}``` і міжвузлових іонів Ga_i^{***} у вирощених кристалах. А зменшення концентрації міжвузлового галію означає зменшення концентрації власних донорів (Ga_i^{***}) і, відповідно, зростання питомого опору кристалів. Слід зауважити, що входження іонів Mg^{2+} в кристали β-Ga_2O_3 на місце Ga^{3+} потребує компенсації заряду. Така компенсація забезпечується кисневими вакансіями, які у великій кількості утворюються в кристалі в процесі вирощування. З іншої сторони, кисневі вакансії створюють глибокі рівні захоплення електронів, що також призводить до зростання опору кристалів.

Дещо іншу картину можна очікувати, якщо домішку магнію вводити методом високотемпературної твердофазної дифузії в низькоомні кристали β-Ga_2O_3. У вихідних низькоомних кристалах β-Ga_2O_3 вже існує велика кількість міжвузлових іонів галію, кисневих та галієвих вакансій і більш складних асоціатів вакансій ($V_{Ga}V_O$)`. При високотемпературному відпалі у порошку MgO відбувається дифузія домішкових атомів магнію в кристал. Хорошій дифузії домішки магнію сприяє наявність пустот вздовж осі b [14] в кристалічній структурі β-$Ga_2O_3$. Атоми магнію дифундують до найближчих вакансій галію або до асоціатів ($V_{Ga}V_O$)`. Якщо іони Mg^{2+} займають місце в такому асоціаті, то буде зростати концентрація ізольованих вакансій кисню V_O^{**}. Дифузія магнію є процесом, що конкурує з дифузією міжвузлового галію. З [6] випливає, що коефіцієнт дифузії кисню в кристалах β-Ga_2O_3 достатньо малий, бо відпал в атмосфері кисню при 1200°C дає, в основному, поверхневий ефект. Тобто, дифузія магнію в низькоомні кристали β-Ga_2O_3 є домінуючою і може також спричиняти утворення додаткових кисневих вакансій. Такі процеси дифузії

домішки магнію призводять до утворення нових центрів і зміни рівноважної заселеності рівнів захоплення. Ці зміни проявляються у збільшенні інтенсивності максимумів ТСЛ, що пов'язані зі звільненням електронів з іонізованих плитких донорів та кисневих вакансій.

Відносні інтенсивності максимумів ТСЛ 146, 170, 205, 285 та 320 К, що наявні в усіх досліджуваних кристалах β-Ga_2O_3:Mg^{2+}, є слабо чутливими до легування іонами магнію. Інтенсивність максимуму 116 К змінюється синхронно із очікуваною зміною концентрації міжвузлового галію. Глибокі рівні захоплення, що зумовлюють виникнення максимумів ТСЛ при 354 та 385 К з енергіями активації 0,84 та 1,0 еВ, є сильно чутливими до легування домішкою магнію.

Електрони з плитких донорів та частини більш глибших F-центрів в кристалах з двовалентними домішками перезахоплюються на акцептори, що приводить до зменшення концентрації електронів на донорах. Залежно від співвідношення концентрації донорів і акцепторів вклад в електронну провідність дають електрони з плитких, або з більш глибоких рівнів. В нелегованих зразках провідність контролюється плиткими донорами, тоді як із зростанням концентрації акцепторів провідність контролюється більш глибокими рівнями з енергією активації 0,84-1,2 еВ. Це проявляється в тому, що питомий опір кристалів і енергія активації провідності зростають при збільшенні концентрації домішки магнію.

Як згадувалось вище, легування кристалів β-Ga_2O_3 іонами Mg^{2+} потребує компенсації заряду, яка забезпечується кисневими вакансіями. Інтенсивність високотемпературних максимумів ТСЛ 354 і 385 К відповідає очікуваній зміні концентрації кисневих вакансій. Оскільки в структурі оксиду галію можливі три типи кисневих вакансій, то в ТСЛ можуть проявлятися і три типи рівнів захоплення, створених різними кисневими вакансіями. Більш низькотемпературний максимум при 354 К може бути пов'язаний з іншим типом кисневих вакансій, або з вакансіями, що розташовуються у найближчій координаційній сфері домішкового іона. Розташований поблизу вакансії іон

Mg^{2+} може приводити до зменшення енергії зв'язку електрона і появи низькотемпературного максимуму ТСЛ.

Оптичні переходи електронів з рівнів кисневих вакансій у зону провідності проявляються у додаткових смугах фотопровідності ~2 і 3,8 еВ. Смуга фотопровідності в УФ області поблизу 3,8 еВ, може бути зумовлена переходом електрона з F^+ центру (V_O+e^-) в зону провідності, а перехід електронів із F-центрів (V_O+2e^-) в зону провідності дає смугу ФП ~2еВ.

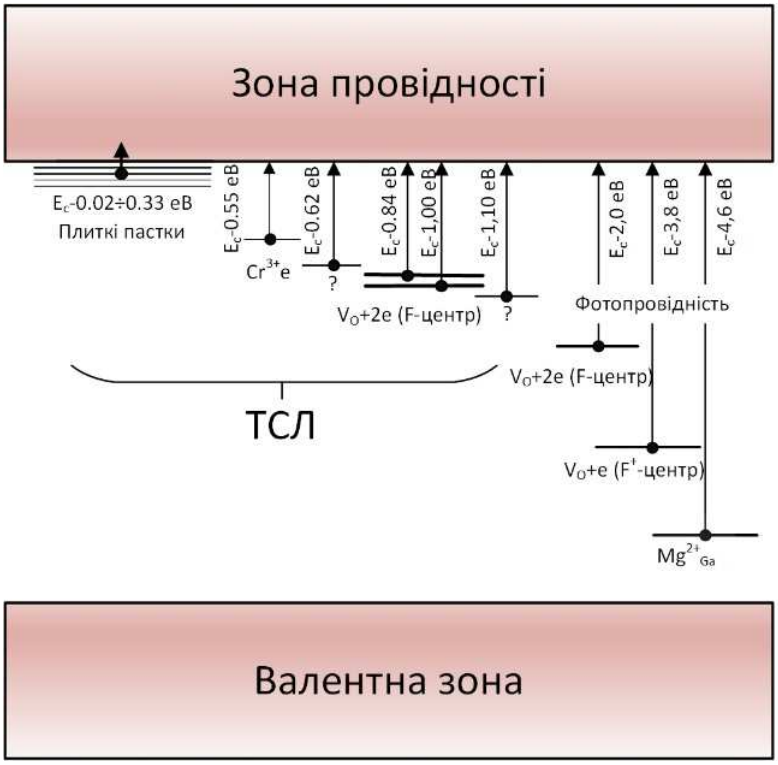


Рис. 3.15. Принципова схема рівнів пасток, виявлених в ТСЛ та фотопровідності β-Ga_2O_3:Mg^{2+}.

Іон Mg^{2+}, який заміщує Ga^{3+}, створює акцепторний глибокий рівень біля валентної зони. Перехід електрона з цього рівня в зону провідності призводить до появи смуги фотопровідності 4,6 еВ. Положення цієї смуги досить добре корелює із результатами роботи [174], у якій виявлено, що домішка магнію в октаедричному оточенні створює дірковий рівень захоплення, розташований на глибині 0,55 еВ над валентною зоною. На думку авторів він відповідає локалізації дірки на найближчому до домішки кисневому іоні.

3.4. Взаємозвязок між оптико-люмінесцентними властивостями та провідністю кристалів β-Ga_2O_3:Cr^{3+}

Оптично активні іони, такі як перехідні метали, часто використовують як домішки для отримання ефективної люмінесценції в β-Ga_2O_3. Оксид галію активований хромом, має діапазон люмінесценції 680-840 нм [25, 26, 28]. Значна увага приділяється детальному вивченню тривалого післясвічення в ближній ІЧ ділянці спектра у зв'язку із великим потенціалом для медичних застосувань [175]. Однак, навіть у перших роботах [25, 26] було відзначено, що квантовий вихід люмінесценції домішки Cr^{3+} в оксиді галію був різним у кристалах, вирощених з однакової сировини. У той же час, дослідження люмінесцентних властивостей іонів хрому в інших оксидах при високоенергетичному збудженні показують, що іони хрому легко змінюють валентний стан. Вони можуть захоплювати електрони і утворювати Cr^{2+} центри, або віддавати один електрон та утворювати Cr^{4+} [176].

На відміну від кристалів рубіну або гранату, оксид галію, за певних умов вирощування, може бути хорошим провідником [4]. Електричні і оптичні властивості оксиду галію можна легко змінювати за допомогою відповідного легування, що дозволяє контролювати як концентрацію носіїв, так і розташування смуг люмінесценції [177]. Змінивши умови вирощування кристалів або легування, можна досягти зміщення рівня Фермі, яке визначається рівновагою між концентрацією плитких донорів, глибокими пастками електронів у верхній частині забороненої зони та глибокими дірковими пастками в нижній частині зони.

Глибоке розуміння взаємозв'язку між оптико-люмінесцентними та електричними властивостями, зрештою, необхідне для керованої розробки матеріалів та пристроїв на основі β-Ga_2O_3.

Дослідження проводили на зразках монокристалів β-Ga_2O_3 легованих іонами хрому або хромом та магнієм. Концентрація домішки хрому становила 0,05 ат.%, а домішки магнію – 0,1 ат.%. Згідно із специфікацією, сировина, що

використана для вирощування кристалів оксиду галію (Ga_2O_3 чистотою 99,99%), містить такі домішки в ppm: Si = 8, Ge < 5, Fe = 5, Cr =5, Mn < 10, Co < 4.

Після вирощування кристалів додатково проведено аналіз зразків з використанням вторинної іонної масової спектроскопії, який дозволив встановити, що у вирощених кристалах присутні домішки Si, Fe, Cr, Mn та Co з концентраціями 33, 16, 4, 12 та 2 ppm, відповідно. Дещо вищі концентрації певних домішок у вирощених кристалах порівняно із вихідною сировиною вказують на те, що вони могли потрапити у сировину в процесі технологічних операцій підготовки і вирощування.

З метою збільшення виходу домішкової люмінесценції іонів Cr^{3+} деякі кристали β-Ga_2O_3 після вирощування додатково відпалювали в атмосфері кисню.

“Червона” люмінесценція при 650-750 нм (R-лінії, фононні повторення і широка смуга переходу $^4T_2$-$^4A_2$) іонів Cr^{3+} ефективно збуджується в двох широких смугах розташованих у видимій ділянці спектра (420-470, 580-620 нм), УФ смугах (290 і 320 нм) та в області фундаментального поглинання (250-260 нм). Смуги збудження люмінесценції у видимій області співпадають із смугами оптичного поглинання. Найбільша інтенсивність свічення іонів Cr^{3+} у вихідних кристалах спостерігається при збудженні в області фундаментального поглинання. УФ смуги в області 280-320 нм і смуги 580-600 та 420-450 нм у видимій області є малоінтенсивними. Інтенсипність смуги 250-260 нм приблизно в 10 разів перевищує смуги збудження, що відповідають внутрішньоцентровим переходам в іонах хрому.

Після відпалу кристалів β-Ga_2O_3:Cr в атмосфері кисню (рис.3.16б) спектр збудження кардинально змінюється. Найбільший вихід свічення іонів Cr^{3+} у відпалених кристалах спостерігається при збудженні в смугах поглинання іона хрому. Зростає абсолютна і відносна інтенсивності смуги 430 нм, яка стає домінуючою в спектрі збудження. УФ-смуги в області 280-320 нм також зросли порівняно з вихідними кристалами, однак залишилися меншими, ніж смуги у видимій області. Ефективність збудження в області краю поглинання в цих кристалах складає не більше~0,4 від інтенсивності смуги 430 нм.

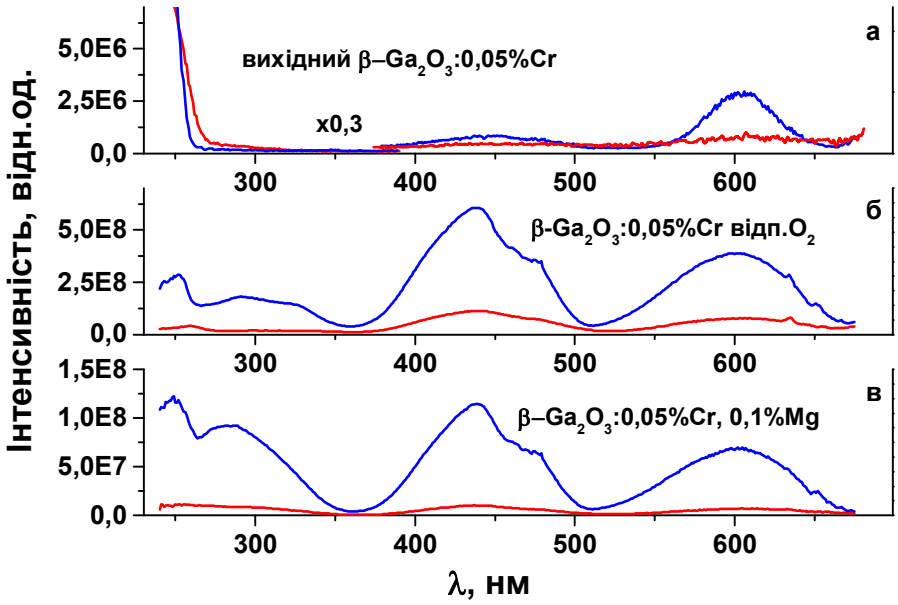


Рис.3.16. Спектри збудження “червоної” (650-750 нм) люмінесценції іонів Cr^{3+} вихідного (а), відпаленого в атмосфері кисню (б) і співлегованого домішками хрому та магнію (в) кристалів β-Ga_2O_3 при 300 К (червона крива) та 100 К (синя крива).

Спектр збудження співлегованих кристалів β-Ga_2O_3:Cr,Mg і спектр збудження кристалів β-Ga_2O_3:Cr, відпалених в атмосфері кисню, подібні між собою (рис.3.16в). Варто зазначити, що в цих кристалах зросла відносна інтенсивність короткохвильової 290 нм смуги збудження у порівнянні із смугою 320 нм.

На рис 3.17 приведені спектри люмінесценції вихідного (а), відпаленого в атмосфері кисню (б) і співлегованого домішками хрому та магнію (в) кристалу β-Ga_2O_3:Cr. Збудження проводили світлом із області фундаментального поглинання. У спектрі свічення усіх кристалів спостерігається широка смуга власної люмінесценції, яка складається із відомих УФ, “голубої” і “зеленої” смуг люмінесценції та свічення домішки хрому в червоній ділянці спектра [167]. У спектрі люмінесценції вихідних кристалів β-Ga_2O_3:Cr (рис.3.17а) домінує власне свічення (УФ смуга~ 380 нм). Слабка люмінесценція у червоній спектральній ділянці 680-800 нм є результатом внутрішньоцентрових випромінювальних переходів в домішці Cr^{3+}. Інтенсивність люмінесценції Cr^{3+} у вихідних монокристалах β-Ga_2O_3:Cr є малою і становить не більше ніж 0,1 від

інтенсивності УФ свічення. За кімнатної температури вихід УФ люмінесценції зменшується, а вихід “червоної” люмінесценції хрому зростає. При збудженні кристалів в області домішкових смуг поглинання (430 і 600 нм) іона Cr^{3+} спостерігається тільки “червона” люмінесценція хрому.

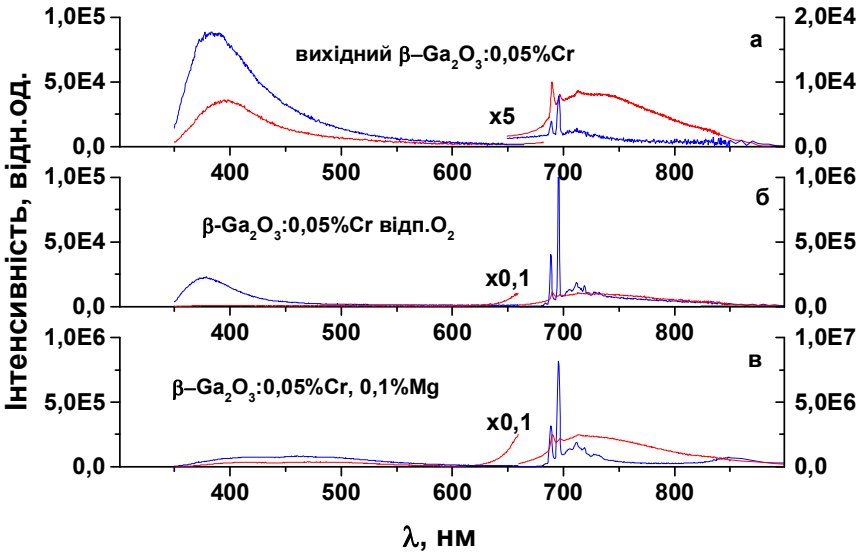


Рис 3.18. Спектри люмінесценції вихідного (а), відпаленого в атмосфері кисню (в) і співлегованого домішками хрому та магнію (б) кристалу β-Ga_2O_3:Cr при кімнатній температурі 300 К (червона крива), температурі 100 К (синя крива) при збудженні в околі краю фундаментального поглинання (250-260 нм).

Інтенсивність “червоної” люмінесценції домішки хрому, в результаті відпалу в атмосфері O_2, зросла більше ніж у 50 разів. В спектрі люмінесценції при збудженні в околі 250-260 нм спостерігається інтенсивна домішкова люмінесценція іонів Cr^{3+}, та слабка власна люмінесценція (рис.3.17б). Спектр свічення відпаленого кристалу є типовим для домішки хрому в октаедричному кристалічному полі. Він складається з вузьких R-ліній, розташованих при 689,7 нм і 696,6 нм, широкої смуги з максимумом поблизу 740 нм та фононних повторень R–ліній на її фоні (червона крива). Охолодження кристала до температури рідкого азоту призводить до різкого зменшення виходу свічення в широкій смузі з максимумом 720-740 нм та до суттєвого збільшення інтенсивності R_1-лінії при 695,5 нм і чіткішого прояву фононних повторень R-ліній в ділянці 700-730 нм (синя крива).

Спектр люмінесценції співлегованих кристалів β-Ga_2O_3:Cr,Mg подібний до спектру свічення кристалів β-Ga_2O_3:Cr, відпалених у кисні. В спектрі люмінесценції домінуючою є люмінесценція домішки хрому в червоній області спектру. У співлегованих кристалах β-Ga_2O_3:Cr,Mg зменшився вихід УФ і збільшився вихід "зеленої" смуги власної люмінесценції.

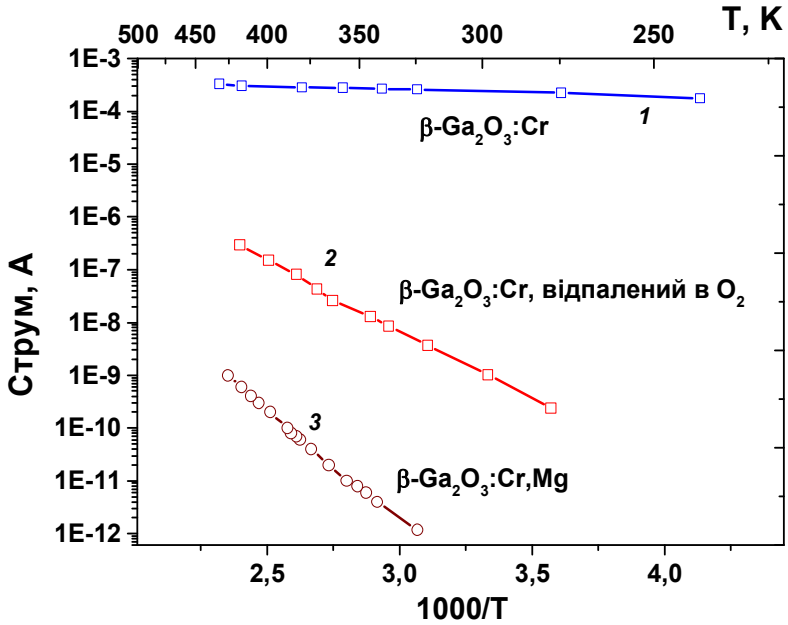


Рис 3.18. Температурні залежності провідності вихідних кристалів β-Ga_2O_3:Cr (1), кристалів β-Ga_2O_3:Cr, відпалених у кисні (2) та кристалів β-Ga_2O_3:Cr,Mg (3).

На рис.3.18 показано залежності провідності кристалів β-Ga_2O_3 від температури. Провідність вихідних кристалів β-Ga_2O_3:Cr за кімнатної температури є високою і досягає 10^{-3}-10^{-2} $Ом^{-1}см^{-1}$. Концентрація електронів провідності становить 10^{17}-10^{18} $см^{-3}$. Для розрахунку концентрації електронів використовувалось середнє значення рухливості при кімнатній температурі 100 $см^2В/с$ [18]. Енергія активації провідності, чи глибина залягання донорних центрів, знаходилася в межах від 0.03 до 0.12 еВ. Провідність досліджених кристалів зменшувалася після відпалу кристалів β-Ga_2O_3:Cr в атмосфері O_2. Зокрема, після відпалу зразків протягом 100 год провідність зменшилась до 10^{-9}-10^{-8} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$, а енергія активації провідності зросла до ~ 0,5-0,6 еВ. Ще суттєвіше зменшення провідності спостерігали у співлегованих кристалах. В цих

кристалах вона зменшилась до 10^{-12}-10^{-11} $Ом^{-1}см^{-1}$, а енергія активації провідності зросла до ~0,84 еВ.

Вихідні кристали β-Ga_2O_3:Cr^{3+} мають не тільки малий вихід люмінесценції домішки хрому, а і дуже слабку ТСЛ, яка зростає після відпалу цих кристалів в атмосфері кисню, а також в кристалах співлегованих домішкою магнію. Як і спектри люмінесценції, спектри ТСЛ в β-Ga_2O_3:Cr^{3+} характеризуються активаторною смугою свічення іонів хрому в околі 720 нм за кімнатної температури. Це вказує на те, що рекомбінація при звільненні носіїв з центрів захоплення приводить до збудження тих самих центрів Cr^{3+}, що й у випадку стаціонарної люмінесценції. В термовисвічуванні кристалів β-Ga_2O_3:Cr^{3+}, відпалених в атмосфері кисню, спостерігали один потужний максимум при 285 К і кілька малоінтенсивних максимумів, що розташовані за вищих температур. Як показано в роботі [153] інтенсивність максимуму 285 К майже лінійно зростає зі збільшенням концентрації хрому. Цей максимум відповідає випромінюванню, яке виникає внаслідок рекомбінації термічно звільнених електронів з центру Cr^{2+} через центри Cr^{4+}.

Характерна “червона” люмінесценція, смуги поглинання в УФ і видимій областях спектру, а також зелений колір кристалу вказують на те, що домішка хрому увійшла в кристал і займає октаедричні місця в кристалічній гратці β-Ga_2O_3. Однак, низький вихід фотолюмінесценції іонів Cr^{3+} у вихідних кристалах може свідчити про те, що частина іонів хрому перебуває в іншому, ніж 3+ зарядовому стані. Відомо, що домішка хрому може легко змінювати свій валентний стан, а зміна валентності в кристалі може відбуватися як за рахунок компенсації заряду власними дефектами, так і внаслідок співлегування двовалентними домішками, наприклад Mg^{2+}.

Як видно із спектрів збудження, внутрішньоцентрова люмінесценція домішки Cr^{3+} в оксиді галію спостерігається як при збудженні в смугах поглинання іона Cr^{3+} (600нм, 430 нм і 320 нм), так і при опроміненні в області краю фундаментального поглинання (250-260 нм). Тобто, крім безпосереднього

внутрішньоцентрового збудження іонів Cr^{3+}, в β-Ga_2O_3:Cr додатково існують ефективні шляхи рекомбінаційного збудження свічення іонів Cr^{3+}.

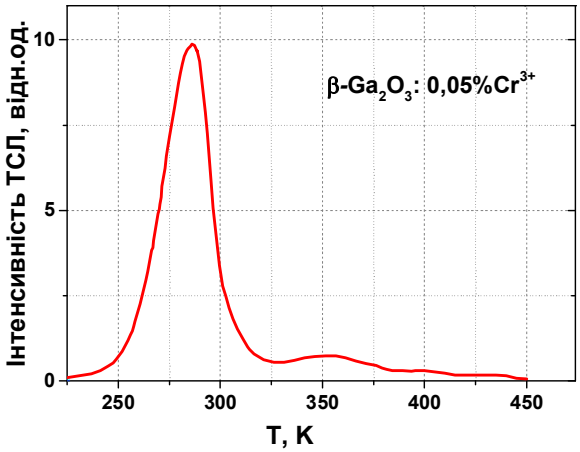


Рис.3.19. Крива ТСЛ кристалів β-Ga_2O_3:Cr^{3+}, відпалених в атмосфері кисню. На вставці: залежність світлосуми, яка запасається в максимумах 285 К (червона крива) і 354 К (синя крива) від довжини хвилі збуджуючого світла.

Співвідношення між інтенсивностями окремих смуг збудження відрізняється для вихідних, відпалених в атмосфері кисню, або співлегованих кристалів. Так, у вихідних кристалах, свічення Cr^{3+} збуджується, в основному, в області фундаментального поглинання, тоді як у відпалених в атмосфері кисню і у співлегованих магнієм кристалах, подібно до інших оксидних кристалів [163], люмінесценція іонів Cr^{3+} найефективніше збуджується у смугах поглинання іона хрому. Такі відмінності у спектрах збудження люмінесценції Cr^{3+} у вихідних і відпалених у атмосфері кисню кристалів можуть вказувати як на різні (відмінні) концентрації центрів свічення у цих кристалах, так і на різні домінуючі механізми передачі енергії збудження до центрів свічення. Малий вихід домішкової люмінесценції іонів Cr^{3+} у вихідних кристалах, при збудженні у смугах поглинання іонів хрому, вказує на низьку концентрацію іонів хрому в стані Cr^{3+} . Разом з тим, значно більший вихід свічення іонів Cr^{3+} при збудженні в області краю фундаментального поглинання, вказує на домінуючу роль в цих кристалах рекомбінаційного механізму збудження домішкової люмінесценції.

Вихідні кристали β-Ga_2O_3:Cr є низькоомними. Висока електропровідність кристалів зумовлена домішками чотиривалентних металів Si, Ge, які присутні у

вихідній сировині і утворюють плиткі E~0,02-0,05 еВ донорні рівні [4], та плиткими донорами міжвузольного галію E~0,12еВ [152]. Розрахована концентрація вільних електронів (нескомпенсованих донорів) у вирощених кристалах β-Ga_2O_3:Cr досягала ~10^{17}-10^{18} $см^{-3}$. Тобто концентрація нескомпенсованих донорів у вихідних кристалах β-Ga_2O_3:Cr є співмірною із концентрацією домішки хрому (0,05 %). Вона несуттєво перевищує концентрацію неконтрольованих домішок Si, Ge (<0,01 %), тому можна вважати, що в досліджуваних вихідних кристалах β-Ga_2O_3:Cr висока провідність зумовлена, в першу чергу, власними донорами. Висока концентрація нескомпенсованих донорів в кристалі приводить до того, що рівень Фермі знаходиться близько до дна зони провідності. Як показано в роботі [153], домішка хрому створює в кристалах β-Ga_2O_3:Cr пастки для електронів на глибині Ec-0,55 еВ нижче від дна зони провідності. Оскільки у вихідних кристалах рівень Фермі знаходиться біля дна зони провідності, то ці пастки заповнені електронами, а більшість іонів хрому знаходяться у зарядовому стані Cr^{2+}. Малий вихід фотолюмінесценції Cr^{3+} вихідних кристалів β-Ga_2O_3:Cr при внутрішньоцентровому збудженні є наслідком малої кількості центрів свічення Cr^{3+}. В той же час при опроміненні таких кристалів у ділянці краю поглинання має місце рекомбінаційний механізм збудження люмінесценції іонів Cr^{3+}. За такого збудження утворюються електрон-діркові пари. Нерівноважні дірки рекомбінують через центри Cr^{2+}, число яких є великим у вихідних кристалах. Енергія, яка виділяється при рекомбінації нерівноважних дірок із центрами Cr^{2+}, призводить до переведення іонів Cr^{3+} у збуджений стан з наступним випромінювальним переходом іону Cr^{3+} в основний стан.

Оскільки іони хрому в кристалі можуть легко змінювати валентний стан, то при опроміненні в області краю поглинання вони можуть також захопити дірку (віддати ще один електрон), утворюючи Cr^{4+}. Термовисвічування в смузі люмінесценції хрому є результатом рекомбінації електронів звільнених з пасток із центрами Cr^{4+}. Енергія, яка виділяється під час рекомбінації нерівноважних

електронів із центрами Cr^{4+}, також призводить до переведення іонів Cr^{3+} у збуджений стан і до наступного випромінювального переходу в основний стан.

Суттєвий вплив відпалу в атмосфері O_2 на вихід домішкової фотолюмінесценції іонів Cr^{3+} та на коефіцієнт оптичного поглинання вказують на визначальний вплив власних донорних дефектів кристалу як на концентрацію донорів, так і на положення рівня Фермі і зарядовий стан домішки хрому. Після такого відпалу, концентрація кисневих вакансій та міжвузлового галію Ga_i в кристалах β-Ga_2O_3:Cr зменшується. Зменшення концентрації плитких донорів приводить до зменшення провідності до 10^{-8}-10^{-7} $Ом^{-1}см^{-1}$. В свою чергу енергія активації провідності у відпалених кристалах β-Ga_2O_3:Cr зростає до величини ~0,5 еВ, а це добре узгоджується із глибиною залягання рівнів Cr^{2+} (Ec-0,59еВ), що отримана із розрахунку ТСЛ в максимумі 285 К. Очевидно, що після відпалу значний внесок в провідність кристалів вже дають електрони, які звільняються з іонів Cr^{2+}. Переміщення рівня Фермі до середини забороненої зони супроводжується зменшенням рівноважної заселеності глибоких рівнів, і відповідно зростанням концентрації Cr^{3+}. У свою чергу, збільшення концентрації Cr^{3+} відображається у збільшенні коефіцієнта поглинання у домішкових смугах 470 і 600 нм після відпалу, а також у зростанні виходу домішкової люмінесценції Cr^{3+} при внутрішньоцентровому збудженні приблизно в 50 разів. За умови міжзонного збудження в основному працюють канали збудження іонів Cr^{3+} люмінесценції через рекомбінації електронів на Cr^{4+} і дірок на Cr^{2+}. У β-Ga_2O_3:Cr^{3+}, як і в інших оксидних кристалах [176], переважає електронний механізм рекомбінаційного збудження домішкової люмінесценції.

На відміну від кристалів β-Ga_2O_3:Cr, кристали β-Ga_2O_3:Cr,Mg одразу після вирощування є високоомними, а значення провідності становить ~10^{-12}-10^{-11} $Ом^{-1}см^{-1}$. Рівень Фермі в цих кристалах розташований поблизу рівня Ec-0,84еВ, який і визначає енергію термічної активації провідності. Відповідно у співлегованих кристалах β-Ga_2O_3:Cr,Mg маємо ще більшу концентрацію іонів хрому в зарядовому стані Cr^{3+} і високий вихід люмінесценції.

Оскільки домішка хрому легко змінює валентність, то для співлегованих кристалів потрібно врахувати можливість існування хрому в зарядовому стані 4+ і, відповідно, ще один можливий механізм компенсації заряду іонів Mg^{2+}. При вирощуванні кристалів β-Ga_2O_3:Cr,Mg частина іонів хрому може переходити в зарядовий стан Cr^{4+} і разом із неконтрольованими домішками (Si^{4+}, Ge^{4+}) та кисневими вакансіями компенсувати надлишковий заряд іонів Mg^{2+}. Як і у вихідних кристалах β-Ga_2O_3:Cr, в кристалах β-Ga_2O_3:Cr,Mg спостерігається накладання смуг поглинання в іонах Cr^{3+} і Cr^{4+}, що приводить до їх розширення. Подібні центри Cr^{4+} раніше були зареєстровані в кристалах гранату [176]. Однак потрібні детальні додаткові дослідження для отримання нових аргументів на користь існування в кристалі β-Ga_2O_3:Cr,Mg іонів хрому в зарядовому стані Cr^{4+}.

3.5. Вплив домішок Cr^{3+} та Mg^{2+} на термолюмінесценцію та глибокі пастки в кристалах β -Ga_2O_3

Для того, щоб встановити які рівні захоплення носіїв заряду в оксиді галію виникають в результаті легування домішкою хрому, та розрахувати енергію активації рівнів захоплення, проведено дослідження кривих термовисвічування серії кристалів з різною концентрацією домішки хрому. Концентрація домішки Cr^{3+} змінювалася від величини ~ 0,0005 %, що була присутня у вихідній сировині, як неконтрольована домішка, до 0,05%. Оскільки вихід свічення залежав і від умов вирощування кристалів, то з метою дослідження впливу концентрації хрому, кристали з різною концентрацією домішки піддавали відпалу в атмосфері кисню за однакових умов (100 год., 1300°C).

Після відпалу в атмосфері кисню протягом 100 год при 1300ºC кристали з домішкою хрому набували яскраво-зеленого забарвлення і володіли інтенсивною люмінесценцією в червоній області спектру. Вихід свічення Cr^{3+} після такого відпалу зростав більше ніж у 100 разів, порівняно із вихідними кристалами. Кристали β-Ga_2O_3, леговані одночасно домішками Cr^{3+} і Mg^{2+}, одразу після вирощування, мали яскраво зелене забарвлення та володіли інтенсивною люмінесценцією домішки хрому.

На рис.3.20 представлені криві ТСЛ кристалів β-Ga_2O_3 з різною концентрацією домішки хрому. Так, на кривій ТСЛ номінально чистого нелегованого зразка (у якому хром входить як неконтрольована домішка в кількості ~0,0005%) в області температур 250-500 К спостерігаються кілька максимумів (рис.3.20а). Найбільш інтенсивним є максимум поблизу 300 К, а дещо слабші максимуми поблизу 320 і 354 К. В температурах поблизу 285 К також помітний дуже слабкий максимум, інтенсивність якого складає приблизно 0,05 від амплітуди найбільш інтенсивного максимуму 300 К. Зауважимо, що максимум при 300 К спостерігається в усіх кристалах, а його інтенсивність практично не змінюється при зміні концентрації домішки. Тому в подальшому, для аналізу залежності інтенсивності ТСЛ від концентрації домішки, будемо порівнювати інтенсивності інших максимумів відносно нього.

Незначне збільшення концентрації хрому призводить до змін вигляду кривої ТСЛ. У кристалах з концентрацією домішки хрому на рівні 0,005% (рис. 3.20б) спостерігається зростання інтенсивності максимуму при 285 К який досягає значення 0,5 від інтенсивності максимуму 300 К. Інтенсивність максимумів поблизу 320 та 354 К в цих кристалах практично не змінилася порівняно із нелегованими кристалами. Подальше збільшення концентрації домішки хрому до 0,05ат.% приводить до значного зростання інтенсивності максимуму 285 К, який стає домінуючим в ТСЛ кристалу (рис. 3.20в). В ньому висвічується практично вся світлосума, що запасається кристалом. Максимум поблизу 300 К в таких кристалах складає тільки ~ 0,1 від інтенсивності максимуму при 285 К. Високотемпературні максимуми 320 та 354 К в кристалах β-Ga_2O_3:0,05%Cr також мало змінилися відносно максимуму 300 К. Подальше збільшення концентрації домішки хрому до 0,1% приводить до зростання інтенсивності і півширини максимуму при 285 К.

На рис 3.28г представлені криві ТСЛ монокристалу β-Ga_2O_3:0,05%Cr, відпаленого в атмосфері інертного газу аргону. Як видно із порівняння кривих, вихід свічення є значно меншим, ніж у кристала відпаленого в атмосфері кисню. Крім того, відпал в інертній атмосфері аргону приводить до розширення

максимуму і появи низькотемпературного сателіта при 265 К. На основі дослідження ТСЛ проведено розрахунок глибини залягання пасток, що відповідають за максимуми при 265, 285, 320, 354 і 385 К і становлять 0,6, 0,65, 0,7, 0,84 і 1 еВ відповідно.

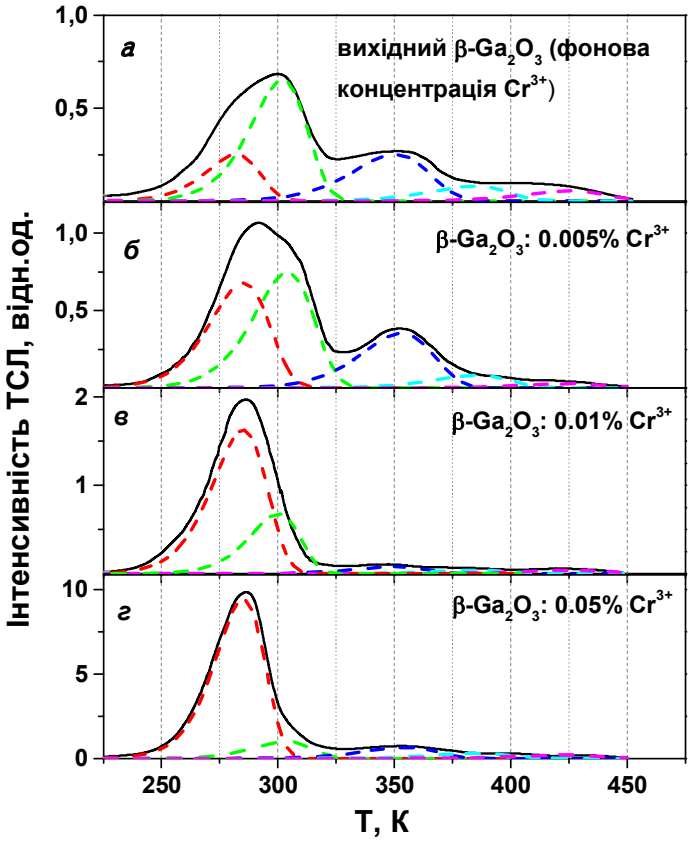


Рис.3.20. Криві термовисвічування кристалів β-Ga_2O_3 з різною концентрацією домішки хрому, відпалених в атмосфері кисню (а-в) та в атмосфері інертного газу аргону (г).

Слід зазначити, що інтенсивність максимуму ТСЛ при 285 К збільшується від 0,3 до 15 довільних одиниць (див. Рис. 3.20) із збільшенням концентрації хрому з фонового рівня до 0,05%. Цей максимум пов'язаний з електронними пастками, що утворені іонами хрому. У цьому разі електрони локалізуються на лігандах в околі першої координаційної сфери домішкового іона (центр типу $Cr^{3+}e^{-}$) .

Результати дослідження залежності величини світлосуми, що запасається окремими максимумами ТСЛ, від концентрації домішки хрому в кристалі β-Ga_2O_3 представлені в таблиці 3.4. Інтенсивність максимуму 300 К, в межах

точності експерименту, практично однакова в усіх кристалах і не змінюється зі збільшенням концентрації домішки хрому. Очевидно, що рівні захоплення, відповідальні за максимум при 300 К, утворюються неконтрольованою домішкою або дефектом кристалічної ґратки.

Максимум ТСЛ 320 К в кристалах β-Ga_2O_3:Cr також є чутливим до концентрації домішки хрому, проте його інтенсивність при збільшенні концентрації домішки хрому, зростає значно менше, ніж максимуму 285 К, а саме приблизно у 5 разів. Високотемпературні максимуми при 354 і 385 К також мало змінюються при зростанні концентрації домішки хрому.

Таблиця 3.4.

Залежність інтенсивності окремих максимумів ТСЛ від концентрації домішки хрому.

Концентрація іонів Cr^{3+}, %	Світлосума накопичена в окремих максимумах ТСЛ				
	285 К E_a=0,55 еВ	300 К E_a=0,62 еВ	354 К E_a=0,78 еВ	385 К E_a=0,94 еВ	430 К E_a=1,1 еВ
фоновий вміст	7,4	20,4	10,5	3,3	2,3
0,005%	22,3	24,9	14,1	3,4	1,2
0,01%	49,4	19,1	8,6	2,1	1,7
0,05%	260	31	26	12	9

На рис.3.21 представлені криві ТСЛ кристалів оксиду галію легованих одночасно домішками хрому і магнію. Для монокристалів β-Ga_2O_3 з концентрацією домішки Mg (0,1%) і хрому як неконтрольованої домішки (~0,0005%), після Х-променевого збудження при температурі 90 К спостерігається слабка ТСЛ в області температур 100-250 К та інтенсивні максимуми в інтервалі 250-450 К. Крива ТСЛ в області температур 250-450 К є складною і є результатом накладання кількох близько розташованих максимумів ТСЛ. Розклад на елементарні смуги дає прості максимуми при 285, 300, 320, 354,

385 і 430 К. Найбільш інтенсивним є максимум поблизу 385 К, а дещо менш інтенсивними є максимуми 320 і 354 К. Крім того, наявні два малоінтенсивні максимуми при 285 і 300 К та ще один слабкий високотемпературний - поблизу 430 К.

Збільшення концентрації домішки хрому до 0,05% в кристалах з домішкою магнію 0,1% приводить до зміни форми кривої ТСЛ. Зокрема, на кривих ТСЛ кристалів β-Ga_2O_3 :0,1% Mg, 0,01% Cr після Х-променевого збудження при 90 К також спостерігалася дуже слабка ТСЛ в області 100-250 К і потужні смуги термовисвічування в області температур 250-450 К. В області високих температур спостерігаються ті самі максимуми ТСЛ, що і в кристалах з малою концентрацією хрому. Проте, в кристалах з більшою концентрацією домішки хрому спостерігається зростання інтенсивності максимуму при 320 К. Цей максимум, за інтенсивністю, у три рази перевищує максимум при 385 К, що домінував у кристалах, легованих магнієм. Також слід відзначити зростання амплітуди максимуму при 285 К. Однак, слід зауважити, що в кристалах легованих хромом і магнієм, домінуючим є максимум 320, а не 285 К, який домінує в кристалах, легованих лише хромом. Інтенсивності максимумів ТСЛ при 300 та 354 К фактично залишалися незмінними в цих кристалах.

Отже, за криві ТСЛ кристалів β-Ga_2O_3, легованих хромом і спільно легованих хромом і магнієм, відповідальні такі ж глибокі пастки, що й в номінально чистих та легованих магнієм кристалах.

Слід зауважити, що рівень Фермі у досліджуваних кристалах повинен знаходитись далеко від мінімуму зони провідності, зокрема, нижче глибини всіх доступних електронних пасток, які проявляються в ТСЛ. За такого розташування рівня Фермі більшість цих пасток є вільними і можуть захоплювати електрони при зона-зонному збудженні. У той же час, нагрівання опромінених кристалів приводить до вивільнення електронів з подальшою рекомбінацією на іонах Cr^{4+} та утворення збуджених станів $(Cr^{3+})^*$. В результаті спостерігається ТСЛ в червоній спектральній області.

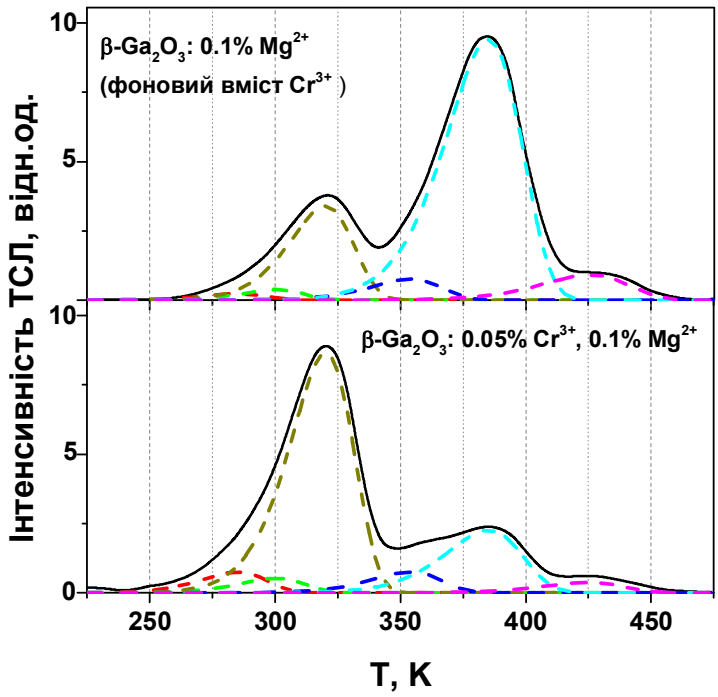


Рис.3.21. Криві ТСЛ кристалів оксиду галію, легованого домішкою хрому та магнію.

Максимум ТСЛ поблизу 300 К з енергією активації ~ Ec-0,62 еВ найбільш помітний у нелегованих кристалах β-Ga_2O_3, проте він був виявлений у всіх кристалах β-Ga_2O_3, легованих Cr^{3+}. Його інтенсивність є слабкою і практично не залежить від концентрації домішок Cr^{3+} та Mg^{2+}. Отже, можна припустити, що пастки, відповідальні за максимум при 300 К, утворені однією з фонових домішок, які надходять у кристал із сировини для вирощування кристалів. Положення та енергія активації цього максимуму ТСЛ добре узгоджуються з розташуванням та енергією основного максимуму ТСЛ у кристалах β-Ga_2O_3: Fe [178]. Незначна розбіжність між максимумами може бути зумовлена різною швидкістю нагрівання кристалів під час дослідження ТСЛ. Можна припустити, що слабкий максимум ТСЛ при 300 К є аналогом максимуму 310 К, зареєстрованого авторами [178].

Отже, якщо одночасно з домішкою магнію в кристали β-Ga_2O_3 вводиться домішка хрому, то крім характерних для хрому максимуму 285 К і для магнію максимумів 354 і 385 К виникає потужний максимум ТСЛ поблизу 320 К. При цьому варто зауважити, що зростання інтенсивності максимуму 320 К

супроводжується зменшенням інтенсивності максимумів при 285 і 385 К. Очевидно, що утворення нових центрів захоплення, які проявляються при 320 К відбувається за рахунок тих самих дефектів, що є відповідальними за максимуми 285 і 385 К. Логічним поясненням цього факту є центри захоплення, які утворюються домішковим іоном хрому, що розташований біля кисневої вакансії. Очевидно, що в процесі росту кристалу домішкові іони хрому, в першу чергу, займають місця поблизу кисневих вакансій (або кисневі вакансії утворюються, перш за все, біля домішкових іонів). В межах такої моделі можна пояснити низький вихід домішкової люмінесценції хрому в кристалах оксиду галію. Присутність кисневої вакансій поблизу домішкового іона створює сприятливі умови для безвипромінювальної релаксації іона Cr^{3+}.

Подібний рівень, але з дещо вищим значенням енергії ~0,75 еВ, в оксиді галію, опроміненому протонами, теж спостерігався авторами [179], які припускають, що походження цих рівнів найімовірніше пов'язане з дефектним комплексом, ніж з ізольованим точковим дефектом.

На рис. 3.22 показана енергетична схема основних пасток у кристалах β-Ga_2O_3, легованих Cr^{3+} (а) та одночасно легованих домішками Cr^{3+} та Mg^{2+} (б). Хром створює глибокі пастки для електронів в оксиді галію з енергією активації E_C-0,55 еВ, що проявляється в максимумі ТСЛ при 285 К (рис. 3.22а, червона колонка). Нові пастки з енергією E_C-0,7 еВ утворюються дефектами асоціацій Cr^{3+}–V_O у кристалах β-Ga_2O_3:Cr^{3+}, Mg^{2+}. Глибокі пастки E_C-0,94 еВ пов'язані з вакансіями кисню.

3.6. Двоканальний приймач УФ-випромінювання на основі β-Ga_2O_3

Оксид галію є одним із перспективних широкозонних матеріалів для виготовлення "сонячно сліпих" приймачів (детекторів) УФ радіації. Область чутливості β-Ga_2O_3 перекриває важливу технологічну смугу, яка знаходиться в діапазоні довжин хвиль 230-280 нм, де поглинання озону роблять земну атмосферу практично непрозорою. Оксид галію дозволяє використати прямі міжзонні переходи і, тим самим, досягти максимальної селективності і

нечутливості до світла видимого і ІЧ діапазону. На основі оксиду галію вже створені фотоприймачі у вигляді діодів Шотткі і більш складних структур [180-182].

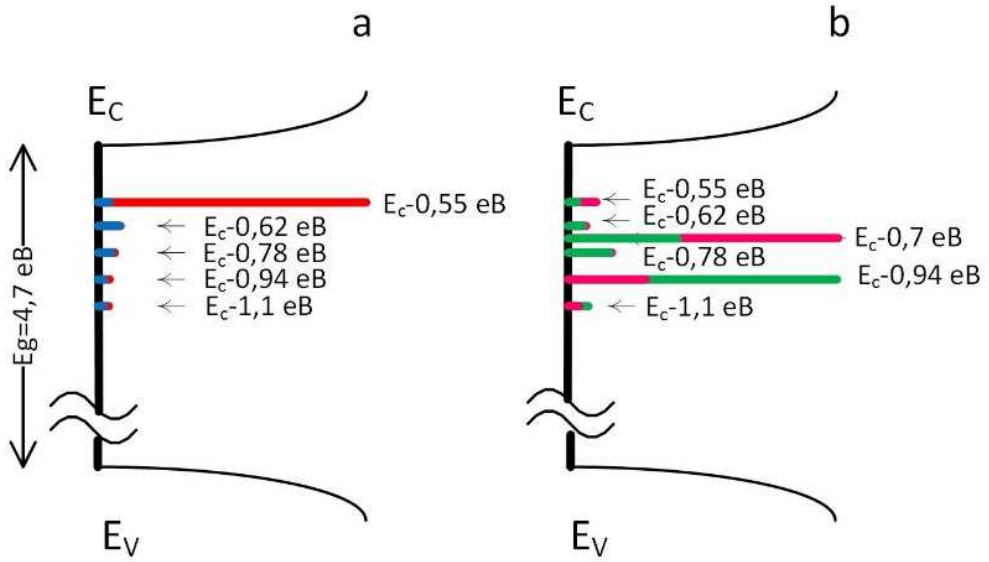


Рис. 3.22. Енергетична діаграма та рівні пасток у кристалах оксиду галію: а) вихідний β-Ga_2O_3 – сині лінії та β-Ga_2O_3:0,05% Cr^{3+} – червоні лінії; б) β-Ga_2O_3:0,1% Mg^{2+} – зелені лінії та β-Ga_2O_3:0,05%Cr^{3+}, 0,1%Mg^{2+} – пурпурові лінії.

Прилади для реєстрації випромінювання часто будуються за двоканальною схемою. Один із каналів є еталонним, а реєстрація змін інтенсивності світла здійснюється на іншій, близько розташованій, довжині хвилі. Для збільшення точності реєстрації еталонний і реєструючий детектори повинні розташовуватися на одній оптичній осі і мати близькі характеристики. Тому, найбільш придатними є приймачі з каналами, виготовленими з того самого матеріалу.

На рис.3.23 представлено типову спектральну залежність фотоструму від довжини хвилі для фоточутливого монокристалу β-Ga_2O_3. Збудження фотопровідності проводилося неполяризованим світлом. При зміні довжини хвилі збудження від 800 нм до 230 нм величина фотоструму змінюється на 7 порядків, тому фотострум представлений у логарифмічній шкалі. Максимальний вихід фотоструму спостерігається в УФ області при опроміненні світлом 230-270

нм. Область максимальної фоточутливості співпадає із положенням краю фундаментального поглинання і відповідає міжзонним переходам в β-Ga_2O_3 [21]. На кривій залежності фотоструму від довжини хвилі виявлено також слабкий перегин в околі 300-350 нм та широку малоінтенсивну смугу у діапазоні довжин хвиль 400-500 нм. Однак фотопровідність у цих спектральних діапазонах є дуже малою. Так, відношення величини фотоструму в максимумі чутливості (область 230-270 нм) до фотоструму при збудженні у видимій області (400-500 нм) становить $5\cdot10^4$ разів. Для ІЧ області 700-800 нм ця величина зростає до 10^7. Якщо взяти до уваги розподіл енергії в спектрі сонячного світла [183], то можна стверджувати, що фоторезистор на основі β-Ga_2O_3 є "сонячно сліпим" і його можна успішно використовувати для реєстрації УФ-випромінювання 230-270 нм на фоні підсвічування видимим та ІЧ-світлом.

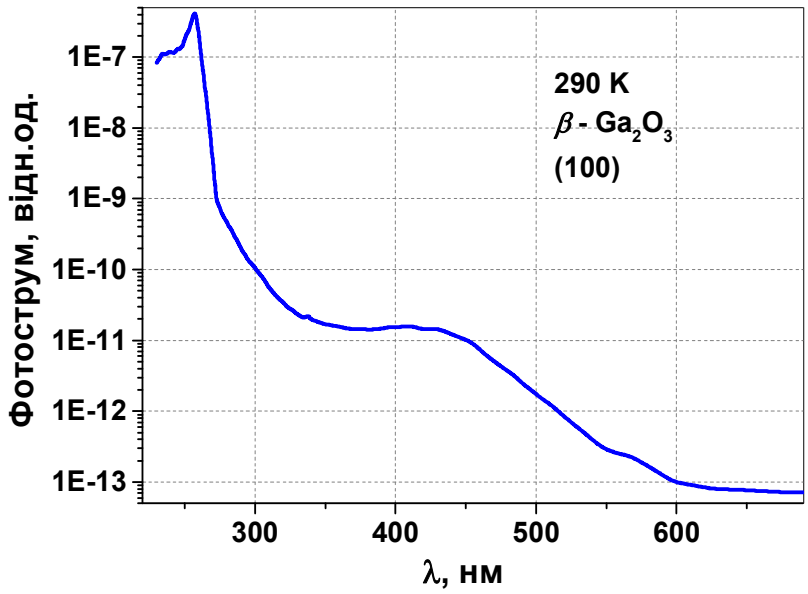


Рис.3.23. Спектр фотопровідності монокристалічної пластинки оксиду галію в неполяризованому світлі при 290 К.

На рис. 3.24 представлено спектри фотопровідності фоторезистора на основі монокристалу оксиду галію в поляризованому світлі. Хвильовий вектор збуджуючого світла був перпендикулярним до площини (100) кристалу, а електричний вектор світлової хвилі *E* орієнтований в площині (100) кристалу. Його положення відносно осі *b* кристалу β-Ga_2O_3 змінювали від 0 до 90°. Як видно із рис.3.24, вигляд спектру фотопровідності суттєво залежить від

орієнтації електричного вектора E світлової хвилі відносно осі b кристалу. У випадку, коли електричний вектор $E \perp b$ (червона крива 1), значне зростання фотоструму спостерігається при довжинах хвиль близько 270 нм. Максимальний вихід фотоструму досягається при довжині хвилі 262 нм. При подальшому зменшенні довжини хвилі збуджуючого світла спостерігається суттєве зменшення виходу фотоструму і для довжини хвилі збуджуючого світла 255 нм фотострум зменшується приблизно на порядок порівняно з максимумом. Таким чином для орієнтації $E \perp b$ спостерігається досить вузька смуга фоточутливості з максимумом поблизу 262 нм.

За умови, коли $E \parallel b$ (синя крива 2), зростання фотоструму починається при значно коротших довжинах хвиль і фотострум досягає максимального значення при довжині хвилі збуджуючого світла 245 нм.

На вставці до рис.3.24 приведені нормовані залежності величини фотоструму від кута між віссю b кристалу та електричним вектором падаючої світлової хвилі E для двох довжин хвиль 262 нм та 240 нм. Максимальний вихід фотоструму для довжини хвилі збуджуючого світла 240 нм спостерігається при значенні кута 0° ($E \parallel$b). Збільшення кута від 0° до 90° супроводжується зменшенням фотоструму. Для довжини хвилі збуджуючого світла 262 нм, навпаки, спостерігається збільшення фотоструму від мінімального значення при куті 0° до максимального при куті між E та b рівним 90°.

Порівняння отриманих спектрів фотопровідності і оптичного поглинання кристалів оксиду галію в поляризованому світлі [184] дозволяє стверджувати, що фотопровідність в області 230-270 нм зумовлена зона-зонними переходами. Анізотропія спектрів фотопровідності добре корелює із анізотропією оптичного поглинання [21] і, очевидно, зумовлена особливостями зонної структури оксиду галію. Досить різке зменшення фотопровідності при $E \perp b$ для довжин хвиль менших за 260 нм може бути викликане особливостями зонної структури матеріалу, або ж великою швидкістю поверхневої рекомбінації.

Виявлену анізотропію спектрів фотопровідності β-Ga_2O_3 можна використати для створення двоканального (дводіапазонного) приймача УФ

випромінювання з довжинами хвиль реєстрації в діапазонах 255-270 та 230-250 нм. Схематична модель такого двоканального приймача приведена на рис.3.25. Двоканальний приймач побудований на основі монокристалічної пластинки оксиду галію та поляризатора УФ випромінювання, що розташований перед кристалом. Збуджуюче світло проходить через поляризатор і попадає на монокристал β-Ga_2O_3 перпендикулярно до площини (100). Спеціальний привід, керований системою збору даних, обертає поляризатор навколо осі, що збігається з напрямком світлової хвилі, між двома фіксованими положеннями (1- E⊥b, 2- E‖b). Коли поляризатор знаходиться в положенні 1 (E⊥b), система збору даних реєструє інтенсивність світла в смузі 255-270 нм (канал 262 нм), тоді як поляризатор знаходиться в положенні 2 (E‖b), система записує інтенсивність сигналу у смузі 230-250 нм (канал 240 нм). Поляризатор залишається в положенні 1 або 2 протягом 0,5 сек.

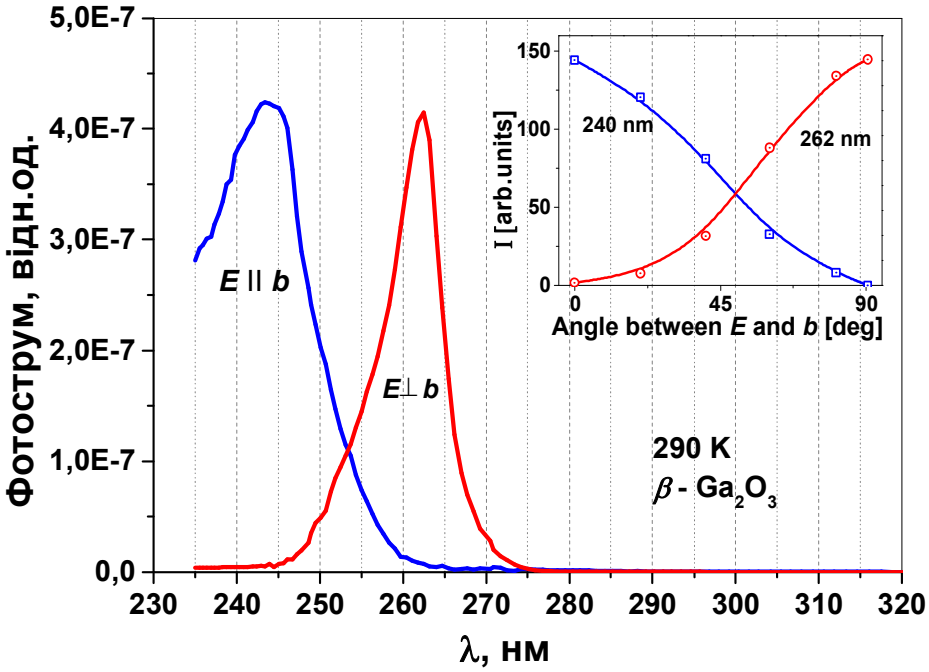


Рис. 3.24. Спектри фотопровідності монокристалічної пластинки оксиду галію в поляризованому світлі для орієнтації *E‖b* та *E⊥b* при температурі 290 К. На вставці - залежність фотоструму I від кута між віссю *b* кристалу та електричним вектором світлової хвилі E для двох енергій падаючого світла 4,7 еВ (262 нм) та 5,2 еВ (240 нм).

Слід зазначити, що діапазон спектральної чутливості такого двоканального детектора на основі β-Ga_2O_3 можна змінювати в невеликих межах змінюючи температуру кристалу.

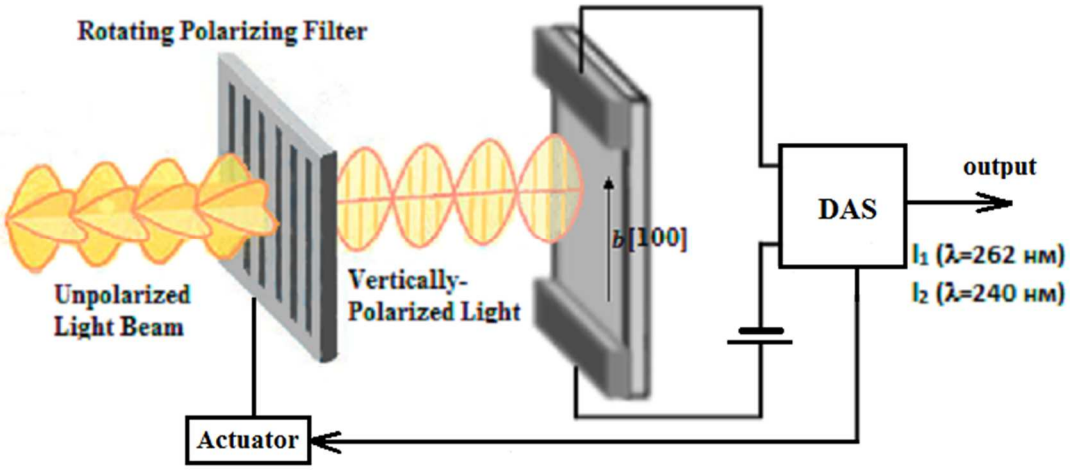


Рис.3.25. Схема і принцип роботи двоканального фоторезистивного приймача на основі β-Ga_2O_3.

3.7. Висновки до розділу 3

Легування оксиду галію домішкою хрому, яка заміщує іони галію, призводить до зеленого забарвлення вирощених кристалів. Рівень Фермі у свіжовирощених кристалах розташований біля дна зони провідності і більшість іонів хрому знаходиться в зарядовому стані Cr^{2+}. Відпал свіжовирощених кристалів в атмосфері кисню зменшує концентрацію плитких донорів, зсуває рівень Фермі до середини забороненої зони і спричиняє збільшення концентрації іонів Cr^{3+}.

Елементарні смуги збудження при 3,75, 4,2 та 4,78 еВ в монокристалах β-Ga_2O_3:Cr^{3+} пов'язуються з електронними переходами на вищі збуджені стани $^4T_1$ іонів Cr^{3+}, перенесенню заряду $O^{2-}\rightarrow Cr^{3+}$ та краю фундаментального поглинання оксиду галію, відповідно.

Велике тригональне спотворення октаедричних ділянок призводить до більшого, ніж для інших матеріалів, розщеплення метастабільного рівня ^2E. Для β-Ga_2O_3 це розщеплення дорівнює 142 $см^{-1}$. Вузькі лінії люмінесценції низької інтенсивності в області 700-735 нм, які спостерігаються за низьких температур,

пов'язані з переходами $^2E \rightarrow {}^4A_2$ в іонах Cr^{3+} із залученням фононів. Розраховано значення ефективної енергії фонона ($\hbar\varpi$= 0,017 еВ), а також енергетичної відстані між верхнім підрівнем рівня ^2E та станом $^4T_2$ (ΔE = 0,086 еВ). Температурна залежність часу загасання люмінесценції R_1 лінії в β-Ga_2O_3:Cr^{3+} вказує на перспективу застосування цього люмінофора для флуоресцентної термометрії в діапазоні низьких температур.

Відпал кристалів β-Ga_2O_3:Cr^{3+} в атмосфері кисню приводить до зростання загальної інтенсивності ТСЛ. Основна світлосума накопичується в максимумі при 285 К. Встановлено кореляцію між легуванням іонами Mg^{2+} і локальними енергетичними рівнями власних дефектів β-Ga_2O_3, що проявляються в ТСЛ і ФП. Встановлено природу максимумів ТСЛ та смуг ФП, а також запропоновано механізми електронно-діркової рекомбінації носіїв заряду. Встановлено, що перенесення електронів з акцепторних рівнів, створених домішковими іонами Mg^{2+}, в зону провідності, спричиняє виникнення фотопровідності перед краєм фундаментального поглинання в околі 4,6-4,7 еВ.

Основними власними точковими дефектами, які створюють рівні захоплення в нелегованих кристалах оксиду галію, є кисневі вакансії, міжвузловий галій та асоціати вакансій галію і кисню.

У низькоомних нелегованих кристалах виявлено енергетичні рівні 0,15-0,2 еВ, що можна віднести до міжвузлового галію. Звільнення нерівноважних електронів з рівнів захоплення, утворених іонізованими донорами міжвузлового галію, приводить до ТСЛ і ТСП в максимумі 116 К. Глибокі рівні захоплення 0,8-1,0 еВ, в основному, створюють кисневі вакансії. Звільнення нерівноважних електронів з центрів захоплення, пов'язаних з кисневими вакансіями, проявляється у високотемпературних максимумах ТСЛ при 354 і 385 К.

Одночасне легування кристалів β-Ga_2O_3 домішками Cr^{3+} та Mg^{2+} приводить до появи нових пасток з глибиною E_C-0,7 еВ, що утворені асоціатами хрому та кисневих вакансій. Звільнення електронів з таких центрів зумовлює виникнення максимуму ТСЛ при 320 К.

РОЗДІЛ 4. ФОТО ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ ОКСИДАХ З СТРУКТУРОЮ ГРАНАТУ, АКТИВОВАНИХ ІОНАМИ ХРОМУ, ТЕРБІЮ ТА ІТЕРБІЮ

Відомо, що кристали гадоліній-галієвого ($Gd_3Ga_5O_{12}$) та ітрій-алюмінієвого ($Y_3Al_5O_{12}$) гранатів широко використовуються в різних областях науки і техніки. Можливість отримання більш високоякісних монокристалів (МК) $Gd_3Ga_5O_{12}$, порівняно з МК $Y_3Al_5O_{12}$, забезпечує їх застосування як підкладок для нарощування епітаксійних плівок. Кристали гранатів термічно та хімічно стабільні, радіаційно-стійкі. Зокрема, $Gd_3Ga_5O_{12}$ та $Y_3Al_5O_{12}$ активовані іонами рідкісноземельних (РЗ) металів, відомі як ефективні матеріали для твердотільних лазерів, сцинтиляторів та дозиметрів.

Люмінесцентні параметри таких матеріалів значною мірою визначаються наявністю глибоких рівнів захоплення та центрів рекомбінації. Глибокі пастки можуть бути вивільнені термічно та/або оптично, спричиняючи зміну інтенсивності світлового випромінювання, відомого як ТСЛ чи ОСЛ.

Незважаючи на велику кількість робіт присвячених дослідженню кристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ та $Y_3Al_5O_{12}$, активованих іонами перехідних та РЗ металів, зокрема іонами Cr^{3+}, Tb^{3+}, Yb^{3+} [185], природа рекомбінаційної люмінесценції та механізми термоактиваційних процесів в цих матеріалах вивчені недостатньо.

Результати досліджень, представлені у цьому розділі, опубліковано у наукових статтях [146, 147, 186-196] та у тезах доповідей і матеріалах конференцій [197-218].

4.1. Люмінесценція та центри захоплення в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$

Спектри збудження, люмінесценції при оптичному збудженні та кінетики загасання свічення кристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ реєстрували за допомогою спектрографа 2501I (Bruker Optics, USA) з використанням, як джерела збудження, лазерної системи EKSPLA (Lithuania), яка складається з лазера PL 2143 A/SS. Методика цих вимірювань детально описана в [219].

На рис. 4.1 зображено спектр збудження люмінесценції іонів Cr^{3+} в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ в УФ і видимій ділянках спектру при 85 К. Люмінесценція іонів Cr^{3+} збуджується в широких інтенсивних смугах з максимумами поблизу 460 і 637 нм та в УФ смузі в околі 290 нм. Така структура спектру збудження люмінесценції є типовою для іонів Cr^{3+} в монокристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ [220]. Смуги збудження люмінесценції з максимумами при 15709 $см^{-1}$ (637 нм) та 21526 $см^{-1}$ (460 нм) добре узгоджуються з відомими смугами оптичного поглинання (переходи $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2, {}^4T_1$) іонів Cr^{3+}, що входять в монокристали $Gd_3Ga_5O_{12}$ займаючи октаедричні вузли в кристалічній структурі гранату. УФ смуга збудження, що знаходиться поблизу краю фундаментального поглинання, відповідає перенесенню заряду між лігандом (O^{2-}) і домішковим іоном (Cr^{3+}). Аналогічну УФ смугу збудження люмінесценції спостерігали і в монокристалах β-Ga_2O_3:Cr.

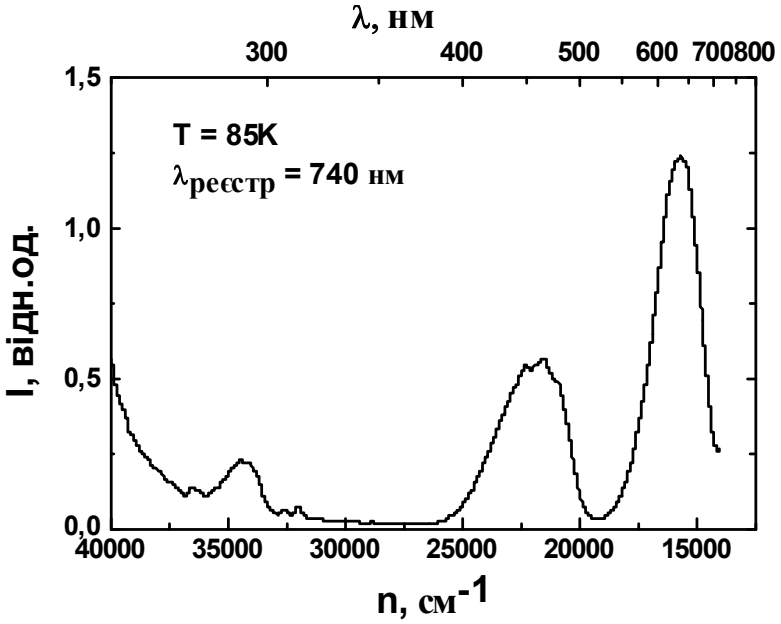


Рис. 4.1. Спектр збудження полікристалічних зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$, активованих іонами Cr^{3+} з концентрацією 0,1 мол.% при 85 К.

За кімнатної температури у спектрах люмінесценції зразків, з концентрацією Cr^{3+} 0,01 та 0,1 мол.%, при оптичному збудженні 470 нм, спостерігається широка смуга в спектральній ділянці 650-800 нм з максимумом при $\lambda_м$=716 нм, інтенсивність якої зростає зі збільшенням вмісту домішки хрому

в полікристалах (рис. 4.2). При пониженні температури до 85 К, форма спектру люмінесценції змінюється. За температури рідкого азоту в спектрі фотолюмінесценції на фоні широкої смуги з максимумом в околі $\lambda_м$=716 нм проявляється тонка структура, з інтенсивною вузькою лінією при $\lambda_м$=697 нм на короткохвильовому краю смуги випромінювання.

Спектри свічення при збудженні Х-променями корелюють зі спектрами ФЛ іонів Cr^{3+} в $Gd_3Ga_5O_{12}$. В номінально "чистих" зразках, поряд з відносно інтенсивною широкою смугою в червоній ділянці спектра з максимумом поблизу 716 нм, спостерігається слабке свічення (рис. 4.3) в області 400-600 нм, яке пов'язане з власними дефектами [221]. Інтенсивність смуги 716 нм при збудженні Х-променями також корелює з вмістом домішки хрому в полікристалах. В зразках, активованих іонами Cr^{3+} з концентрацією 0,01 мол.%, інтенсивність цієї смуги зростає, а свічення в області 400-600 нм зменшується, тоді як при концентрації 0,1 мол.% спостерігається тільки свічення з максимумом при $\lambda_м$=716 нм, інтенсивність якого на порядок більша порівняно з номінально "чистими" зразками. Концентрація неконтрольованої домішки хрому в номінально "чистих" зразках (~ 10^{-4} ваг.%) пов'язана з наявністю "слідів" хрому у вихідній сировині.

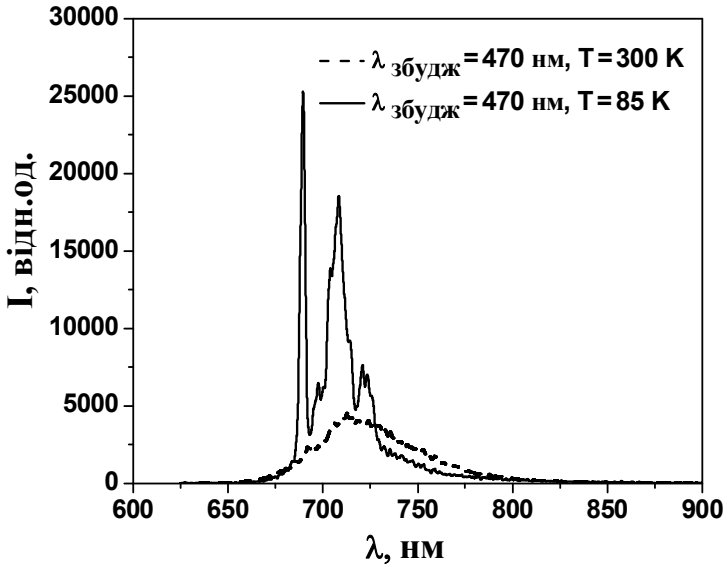


Рис. 4.2. Спектри свічення $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1мол.% Cr^{3+} при 85 та 300 К.

Широка смуга люмінесценції з максимумом при з λ_m =716 нм за кімнатної температури, яка виникає як при оптичному так і при Х-променевому збудженнях, і корелює з вмістом домішки хрому в кристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$, належить до випромінювальних переходів ($^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$) в іонах активатора Cr^{3+}. За кімнатної температури та при температурах вищих за 300 К, структура рівня ^2E не проявляється на фоні інтенсивного свічення в широкій смузі $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. При пониженні температури до 77 К, у спектрах полікристалічних зразків $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ при оптичному збудженні, крім слабкої широкої смуги ($\lambda_м$=716 нм) спостерігається вузька інтенсивна лінія при $\lambda_м$=697 нм, яка відповідає нерозділеному R – дублету (перехід $^2E \rightarrow {}^4A_2$) і його фононним повторенням у довгохвильовій ділянці спектра. Півширина R-лінії становить ~60 $см^{-1}$.

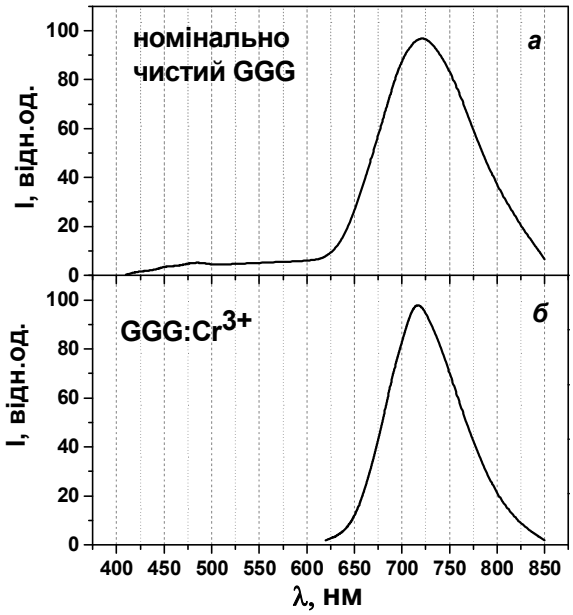


Рис. 4.3. Спектри свічення полікристалічних зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$ при збудженні Х-променями при температурі 295 К (а – номінально чисті, б - активовані іонами Cr^{3+} з концентрацією 0,1 мол.%).

Виникнення люмінесценції в “червоній” ділянці спектру з $\lambda_м$=716 нм у номінально “чистих” кристалах, пов’язана з наявністю слідів хрому у вихідній сировині. Входження неконтрольованої домішки Cr^{3+} в неактивовані зразки,

зумовлене великим значенням ефективного коефіцієнта розподілу Cr^{3+} в $Gd_3Ga_5O_{12}$, який становить ~3,3.

Кінетика загасання ФЛ іонів активатора в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$, характеризується неелементарним експоненційним загасанням за кімнатної температури та температури рідкого азоту, зображена на рис. 4.4. Розклад відповідної кривої загасання при 300 К на елементарні компоненти свідчить про існування двох складових люмінесценції іонів Cr^{3+}, з часами загасання ~ 80 та 180 мкс. Зменшення температури до 85 К приводить до суттєвого зростання часів загасання люмінесценції (~ 1070 та 280 мкс) при реєстрації люмінесценції на довжині хвилі 740 нм.

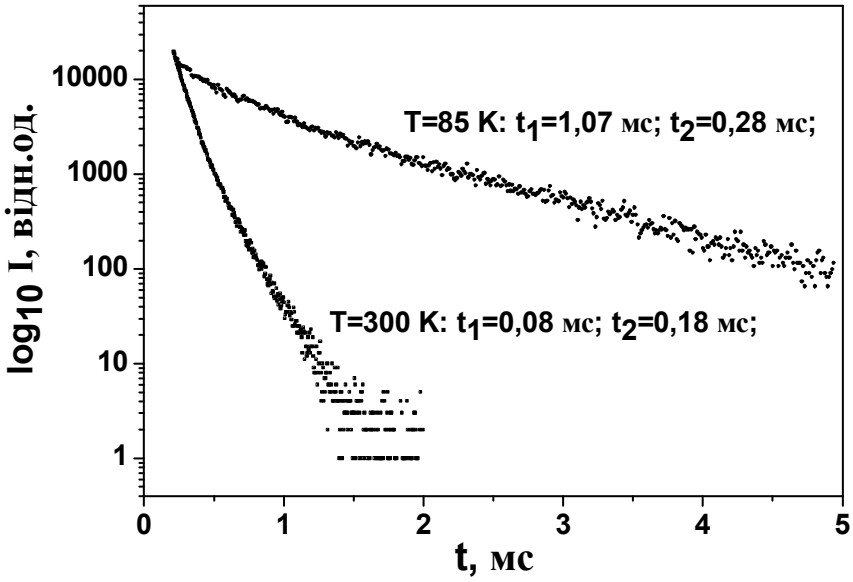


Рис. 4.4. Кінетика загасання ФЛ полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1мол.% Cr^{3+} при реєстрації люмінесценції на довжині хвилі 740 нм для температур 85 та 300 К.

У $Gd_3Ga_5O_{12}$, як і в інших галієвих гранатах, різниця енергій між рівнями $^4T_2$ і ^2E є малою, що приводить до термалізації цих двох рівнів. Тому, випромінювальні переходи виникають в результаті змішування станів $^4T_2$ і ^2E [220]. Цей ефект може пояснити спостережувані температурні залежності спектрів люмінесценції і кінетики загасання (рис. 4.2, 4.4). Проте, отримані експериментальні результати, зокрема, неоднорідне розширення R-лінії (півширина якої складає ~ 60 $см^{-1}$) дозволяють стверджувати, що частина іонів Cr^{3+} може бути розташована в злегка спотворених позиціях структури гранату.

Таке спотворення може бути приписане наявності структурних дефектів (наприклад, киснева вакансія) у ближній кисневій координаційній сфері або в наступних сусідніх місцях. Локальне кристалічне поле, як і ступінь змішування рівнів, змінюється для різних центрів Cr^{3+}, що приводить до розширення R-лінії і неекспоненційної поведінки загасання люмінесценції.

Таким чином, дві компоненти загасання активаторного свічення зумовлені наявністю випромінювальних переходів у двох різних типах центрів, пов'язаних з іонами Cr^{3+}.

Метод кривих ТСЛ дає можливість отримати інформацію про природу максимумів ТСЛ, параметри пасток тощо [222]. Нижче представлено результати дослідження глибоких центрів захоплення носіїв заряду в полікристалічних зразках $Gd_3Ga_5O_{12}$, активованих домішкою хрому, з метою отримання додаткової інформації для встановлення природи локальних рівнів захоплення носіїв заряду і особливостей рекомбінаційних процесів у цих матеріалах.

На рис. 4.5 наведено криві ТСЛ номінально чистих зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$ після опромінення Х-променями протягом 20 хв при Т=295 К. Криві ТСЛ записувались з виділенням спектральної ділянки в області свічення іонів Cr^{3+}. При інтегральному режимі реєстрації спостерігаються максимуми поблизу 366 К та слабші за інтенсивністю максимуми 455 і 490 К (рис. 4.5, крива 1). При реєстрації свічення по смузі на λ_m=716 нм на кривих ТСЛ неактивованих зразків спостерігаються два основні максимуми ~360 і 490 К, а максимум при 455 К відсутній (рис. 4.5, крива 2).

Криві ТСЛ номінально чистого зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$ (1) і зразків з 0,01мол.% Cr^{3+} (2) та 0,1мол.% Cr^{3+} (3) після опромінення Х-променями протягом 20 хв при Т=295 К при реєстрації свічення на λ_m=716 нм представлені на рис.4.6. На кривих ТСЛ неактивованих зразків виділяються два основні максимуми ~360 і 490 К. В зразках з концентрацією домішки 0,01мол.% на кривій ТСЛ крім високотемпературного максимуму 490 К виникає додатковий максимум при 384 К (крива 2). Із збільшенням концентрації домішки від 0,01 до 0,1 мол.% пропорційно зростає відносна інтенсивність максимуму 384 К порівняно з

інтенсивністю високотемпературного максимуму. Зсув максимумів в область вищих температур свідчить про те, що криві ТСЛ зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr^{3+} складні і представляють собою суперпозицію декількох елементарних максимумів. Слід зазначити, що спектральний склад всіх максимумів ТСЛ, які спостерігали як в номінально чистих зразках, так і в зразках з домішкою хрому, відповідає переходам в іонах Cr^{3+}.

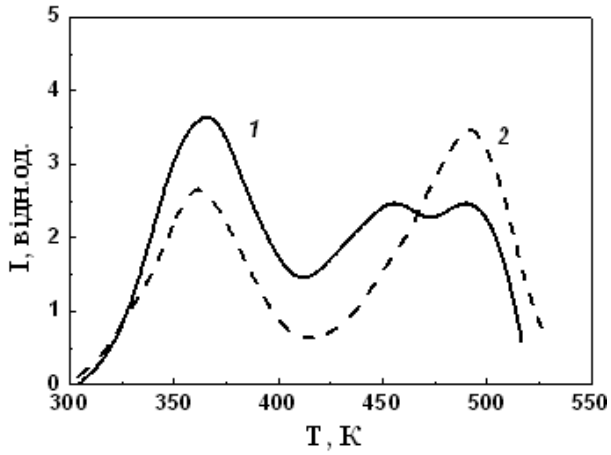


Рис. 4.5. Криві ТСЛ неактивованих зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$ при інтегральному режимі реєстрації (1) та по смузі свічення іонів Cr^{3+} (2).

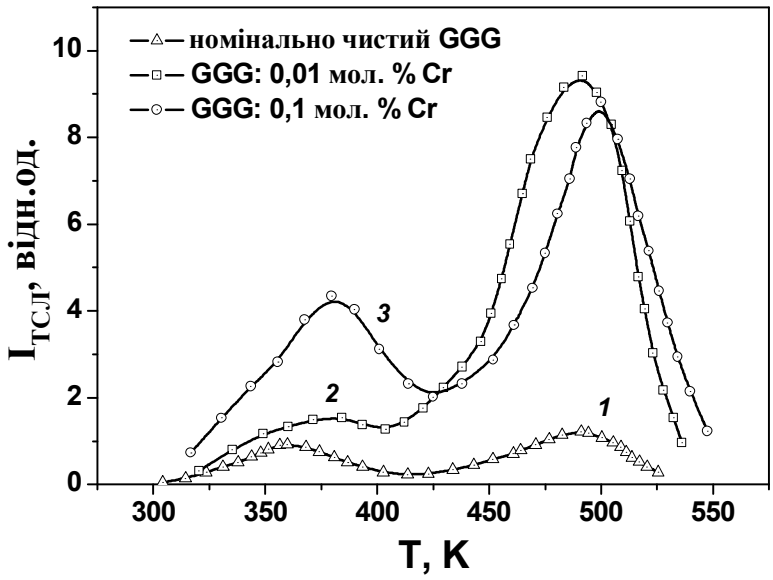


Рис. 4.6. Криві ТСЛ номінально чистих (1), легованих 0,01мол.% Cr^{3+} (2) та легованих 0,1мол.% Cr^{3+} (3) зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$ при реєстрації свічення по смузі з λ_m=716 нм.

Для визначення параметрів локальних рівнів, які проявляються в максимумах ТСЛ, проводився розклад кривих ТСЛ на елементарні складові, шляхом температурної очистки (послідовного температурного висвічування максимумів ТСЛ). Як видно з рис. 4.7 в області температур 300-550 К на кривих ТСЛ досліджених зразків можна виділити чотири основні елементарні максимуми при 356, 391, 488, 512 К. За методом початкового підйому проведена оцінка енергій термічної активації E_a пасток, що відповідають окремим максимумами ТСЛ. Енергії активації цих максимумів ТСЛ дорівнюють 0,84, 0,96, 1,02 та 1.20 відповідно.

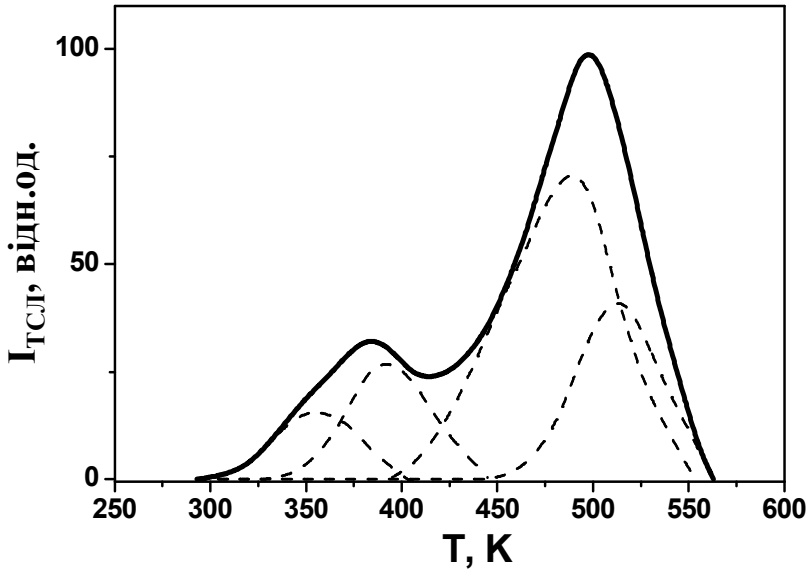


Рис. 4.7. Результат розкладання кривої ТСЛ зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1мол.% Cr^{3+} на елементарні складові.

Результати вимірювань показали, що спектр випромінювання іонів Cr^{3+} наявний у всіх максимумах ТСЛ $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$ і співпадає зі спектром ФЛ, записаним за відповідної температури. Це вказує на те, що випромінювальна рекомбінація при звільненні носіїв з центрів захоплення, як і у випадку β-$Ga_2O_3:Cr^{3+}$, відбувається через однакові центри Cr^{3+}, як в режимі стаціонарної ФЛ, так і при радіолюмінесценції.

Як відомо, опромінення гранатів приводить до зменшення концентрації іонів Cr^{3+} в результаті зміни їх зарядового стану до Cr^{2+} і Cr^{4+}. Тобто, іони Cr^{3+} в радіаційно-хімічних процесах в кристалах зі структурою граната можуть бути як

глибокими акцепторними центрами, утворюючи Cr^{4+} так і електронними центрами Cr^{2+} ($Cr^{3+}e$) [223]. У свою чергу, іони Cr^{4+} виступають центрами рекомбінації для електронів, які вивільняються при нагріванні, з існуючих в кристалах електронних центрів захоплення, зумовлюючи при цьому виникнення відповідних максимумів ТСЛ. Таким чином, в $Gd_3Ga_5O_{12}$ переважає електронний механізм рекомбінаційної ТСЛ.

Додатковий максимум ТСЛ при ~390 К, який проявляється в діапазоні концентрацій хрому 0,01-0,1 мол.% і амплітуда якого корелює з вмістом хрому, пов'язаний з утворенням електронних центрів $Cr^{3+}e^-$. Спектральний склад цього максимуму ТСЛ відповідає активаторному свіченню Cr^{3+}, а глибина залягання пасток відповідальних за цей максимум становить ~ 0,96 еВ. Аналогічні максимуми ТСЛ, спричинені пастками $Cr^{3+}e^-$ глибиною 0,9-1,0 еВ, спостерігали в монокристалах та монокристалічних плівках $Y_3Al_5O_{12}$:Cr [176]. Електроні пастки $Cr^{3+}e^-$ з енергією активації ~1 еВ беруть участь у валентних перетвореннях домішкових центрів в лазерних гранатах GSGG:Cr,Nd [224]. Враховуючи результати цих робіт, максимум ТСЛ при ~391 К можна однозначно пов'язати з термічним вивільненням електронів з центрів $Cr^{3+}e^-$ з наступним захопленням їх на рівнях Cr^{4+}. В результаті рекомбінації утворюється збуджений стан іону $(Cr^{3+})^*$, випромінювальна релаксація якого дає характерне свічення іонів Cr^{3+} в $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr^{3+} за схемою:

$$\mathrm{Cr}^{3+}_{\mathrm{Ga}^{3+}}\mathrm{e} + \mathrm{kT} \rightarrow \mathrm{Cr}^{3+}_{\mathrm{Ga}^{3+}} + (\mathrm{Cr}^{4+}_{\mathrm{Ga}^{3+}} + \mathrm{e}) \rightarrow \left(\mathrm{Cr}^{3+}_{\mathrm{Ga}^{3+}}\right)^* \rightarrow \mathrm{Cr}^{3+}_{\mathrm{Ga}^{3+}} + h\nu_{Cr^{3+}}$$

Інтенсивність максимуму при 356 К є невеликою як в номінально чистих зразках, так і в зразках, активованих домішкою хрому. Цей максимум ТСЛ, спектральний склад якого відповідає свіченню Cr^{3+}, а енергія залягання відповідних пасток близька до енергії активації центрів $Cr^{3+}e^-$ ($E_т$ = 0,84 еВ) може бути пов'язаний з утворенням складних центрів, які включають власні дефекти та домішкові іони хрому.

Аналіз експериментальних даних показує, що криві ТСЛ всіх досліджуваних полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ містять складний двохкомпонентний

високотемпературний максимум поблизу 490 К, незалежно від концентрації домішки Cr^{3+} (рис. 4.4). За літературними даними, максимум ТСЛ ~490-500 К спостерігається в зразках $Gd_3Ga_5O_{12}$, як активованих різними рідкісноземельними домішками, так і в неактивованих монокристалічних зразках $Gd_3Ga_5O_{12}$ [221]. Можна припустити, що пастки, відповідальні за максимум ТСЛ ~490 К, які характеризуються близькими енергіями активації, зумовлені локалізацією носіїв заряду на власних структурних дефектах ґратки. Такими глибокими пастками для електронів в $Gd_3Ga_5O_{12}$ можуть бути аніонні вакансії. Це узгоджується з результатами роботи [221], де було показано, що під дією іонізуючого опромінення в кристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ виникають центри захоплення типу F^+ або F-центрів, які спричинені наявністю в ґратці аніонних вакансій V_O. Складна структура максимуму ТСЛ 490 К може бути пов'язана зі спотворенням таких центрів близько розміщеними дефектами, наприклад, специфічними для кристалів зі структурою гранату антиструктурними дефектами, а саме, дефектами $Gd_{Ga^{3+}}$ у випадку гадоліній галієвого гранату. Подібні механізми рекомбінаційних процесів спостерігалися авторами [225] в перспективних для термолюмінесцентної дозиметрії, монокристалах $YAlO_3$ активованих марганцем (іони Mn^{4+} є аналогом іонів Cr^{3+}).

Освітлення опромінених зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1мол.% Cr^{3+} видимим світлом приводить до зміни відносної інтенсивності окремих максимумів ТСЛ. Крива 1 на рис. 4.8 представляє ТСЛ зразка $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+}$, опроміненого при 290 К і витриманого в темноті протягом 30 хв, що дозволило уникнути післясвічення та фединگу низькотемпературних максимумів. Криві 2 і 3 отримані після додаткового насвічування світлом йодної лампи потужністю 60 Вт через фільтри КС-15 та ОС-12, відповідно. Насвічування світлом з λ>640 нм (фільтр КС-15) не впливає на інтенсивність високотемпературних максимумів 490-510 К і зменшує приблизно на 30% ТСЛ в області 330-420 К. Освітлення зразків через фільтр ОС-12, який зсуває спектр в короткохвильову область до λ=540 нм, крім подальшого зниження інтенсивності максимумів 356 і 390 К приводить до зменшення світлосуми, що висвітлюється у високотемпературних максимумах.

“Червоне” світло (λ>640 нм) приводить до делокалізації частини електронів з пасток, що відповідають за максимуми ТСЛ при 356 та 391 К, які пов’язані з іонами хрому. Як результат, відбувається зменшення їхньої інтенсивності ТЛ.

При насвічуванні зразка світлом з λ>540 нм, яке включає кванти з більшою енергією, виникає можливість звільнити частину дірок з акцепторних рівнів Cr^{4+}. Це в свою чергу приводить до зменшення числа центрів рекомбінації та інтенсивності всіх максимумів термовисвічування в температурній області 290-550 К. В той же час, в спектральній ділянці 450-700 нм, спостерігаються смуги поглинання електронних центрів типу F-центрів [226]. Як результат, можливе їх оптичне руйнування під дією видимого світла з довжинами хвиль понад 540 нм з подальшою рекомбінацією звільнених електронів на центрах Cr^{4+}.

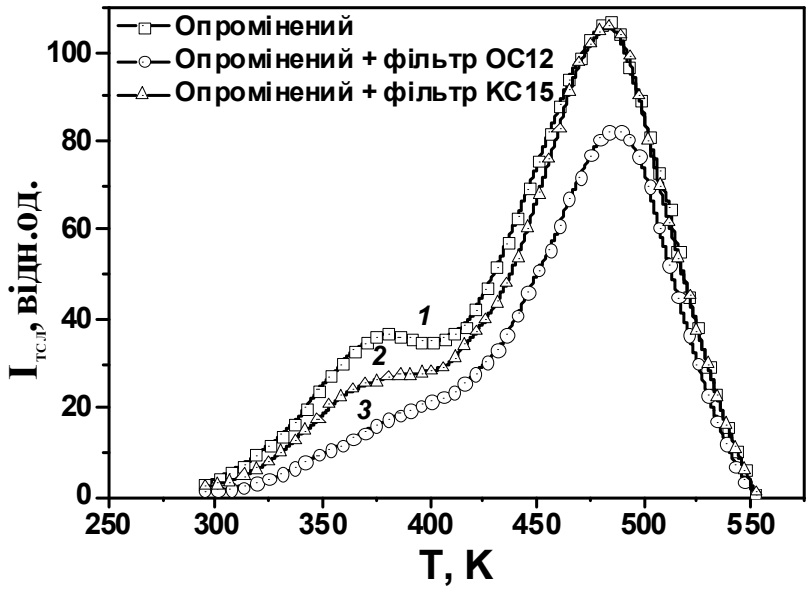


Рис. 4.8. Вплив світла видимого спектрального діапазону на криві ТСЛ полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1мол.% Cr^{3+}.

Таким чином, ТСЛ в полікристалічних зразках $Gd_3Ga_5O_{12}$ виникає при делокалізації електронів з центрів захоплення і їх наступною рекомбінацією з дірками, локалізованими на активаторних центрах Cr^{4+}, приводячи до виникнення відповідних максимумів ТСЛ. Крім того, дефектні комплекси, створені іонами хрому та кисневими вакансіями в різних зарядових станах відіграють основну роль у виникненні відповідних максимумів ТСЛ.

4.2. Оптичне поглинання і люмінесценція епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg

Результати досліджень оптико-люмінесцентних характеристик іонів Cr^{3+} в монокристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr і $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Nd як перспективних матриць для лазерів на основі Nd^{3+}, були представлені в роботах [36, 227]. Іншим напрямком використання цього матеріалу є створення простих і ефективних лазерів з модуляцією добротності в ближній ІЧ ділянці спектра. Основні особливості пасивної модуляції добротності неодимових монолітних мікрочіпових лазерів розглянуті в [227]. Активним середовищем лазера є епітаксійна структура, що поєднує епітаксійні шари поглинача $Y_3Al_5O_{12}$:Cr^{4+}, вирощених на підкладці кристалу $Y_3Al_5O_{12}$:Nd методом рідинно-фазної епітаксії. З іншого боку, леговані хромом плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$ мають низку переваг порівняно з плівками $Y_3Al_5O_{12}$. Основним є те, що насичення поглинання фототропних центрів відбувається за більш високих рівнів потужності випромінювання. Можливість використання епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr^{4+} для модуляції Nd-лазера вперше була розглянута в [228].

Спектри поглинання монокристалічних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$, легованих хромом за кімнатної температури для двох різних концентрацій приведені на рис 4.9. Спостерігаються дві широкі смуги при 470 і 630 нм, які пов'язані з відомими переходами $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (U-смуга) та $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (Y-смуга) в іонах Cr^{3+}, відповідно. Слабка лінія з центром в околі 697 нм пов'язана з нефононним переходом $^4A_2 \rightarrow {}^4E_2$ (R-лінія). При збільшенні вмісту хрому в розплаві для вирощування плівок від 0,3 до 3 мол.%, інтенсивність "синьої" і "оранжевої" смуг поглинання з максимумами при 470 і 630 нм зростає від 18 до 115 $см^{-1}$ та від 10 до 56 $см^{-1}$, відповідно. Таким чином, головною особливістю епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr, вирощених з Bi-вмісного розплаву є можливість отримання плівок з великими значеннями коефіцієнтів поглинання в U-і Y-смугах іонів Cr^{3+}.

Спектр люмінесценції плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,3мол.% Cr, записаний при збудженні в смузі поглинання з максимум при 470 нм представлений на вставці

рис. 4.9. Максимальна інтенсивність фотолюмінесценції спостерігається в спектральній ділянці 700-760 нм за кімнатної температури. Цю широку смугу люмінесценції, яка є характерною для іонів Cr^{3+} в октаедричних положеннях структури граната, можна віднести до випромінювального переходу $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Крім широкої смуги свічення з $\lambda_м$=730 нм, в спектрі плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr при оптичному збудженні, спостерігається вузька слабка смуга люмінесценції $\lambda_м$=697 нм, що відповідає R-лінії (перехід $^2E \rightarrow {}^4A_2$). Загальна інтенсивність люмінесценції в червоній ділянці спектра зменшується у два рази із зростанням вмісту домішки хрому в розплаві від 0,3 до 3 мол.%.

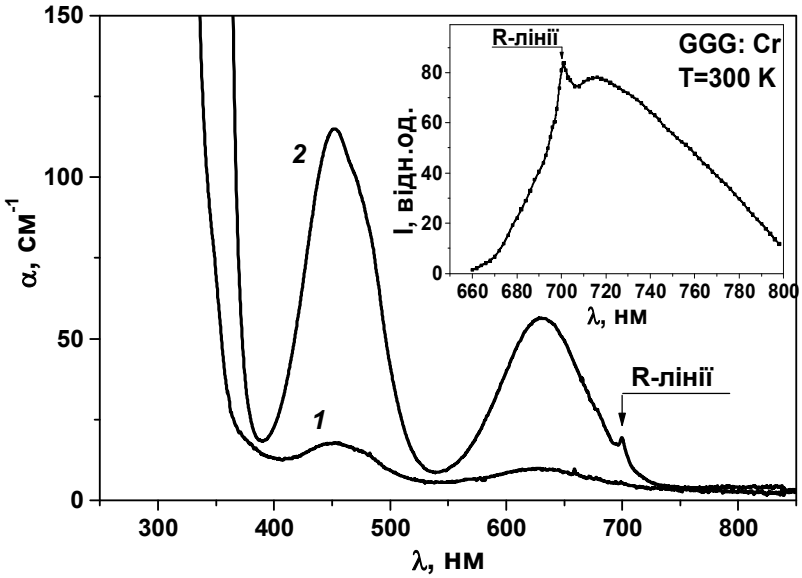


Рис. 4.9. Спектри поглинання епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr з вмістом Cr_2O_3 в розплаві 0,3 мол.% (1) і 3 мол.% (2). На вставці представлено типовий спектр люмінесценції плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr при збудженні на 470 нм.

У випадку більш високоенергетичного збудження в смузі поглинання іонів Gd^{3+} ($\lambda_{збудж}$=314 нм), поряд з характерним свіченням іонів Cr^{3+}, спостерігається широка смуга свічення в з максимумом синій спектральній ділянці, яка належить іонам Bi^{3+}, які є компонентами розплаву при вирощування епітаксійних плівок (рис.4.10). Отриманий результат вказує на те, що існує ефективне перенесення енергій від іонів Gd^{3+}, одночасно до іонів Cr^{3+} та Bi^{3+}.

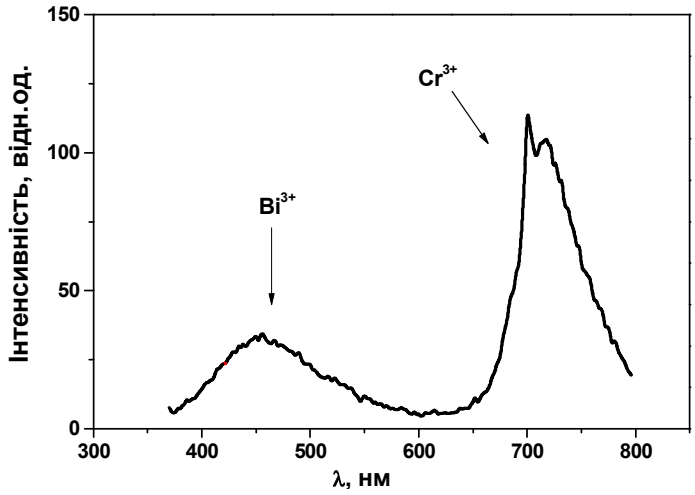


Рис. 4.10. Спектр люмінесценції плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr при збудженні на 314 нм.

Загасання свічення Cr^{3+} в монокристалічних плівках досліджували за допомогою наносекундної лазерної системи на основі YAG:Nd (тривалість імпульсу 3-6 нс) при збудженні зразків в смузі поглинання $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. Кінетика загасання люмінесценції Cr^{3+} в епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$ демонструє моноекспоненційну поведінку за кімнатної температури з апроксимаційною функцією I(t)=Aexp [t/τ] + фон (рис. 4.11).

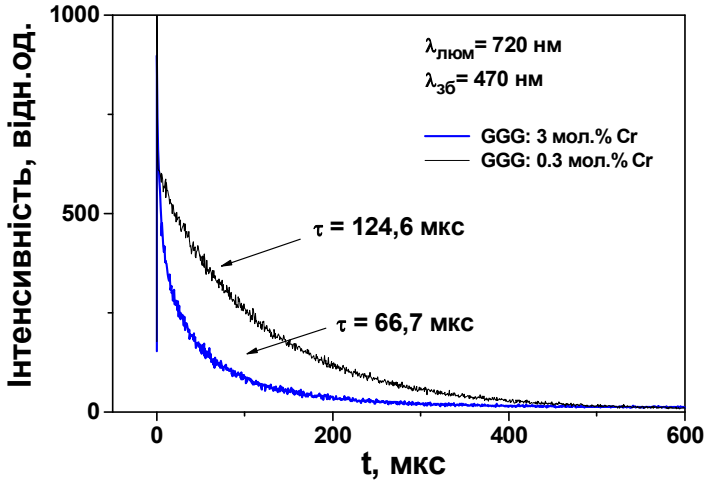


Рис. 4.11. Кінетика загасання люмінесценції іонів хрому в плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr при збудженні видимим світлом у смузі поглинанні Cr^{3+} при 300 К.

За кімнатної температури час загасання ФЛ для плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,3мол.% Cr рівний 124,6 мкс і є дещо коротший, ніж час загасання іонів Cr^{3+} в монокристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ (τ_{Cr}=164 мкс). При вмісті хрому в розплаві 3 мол.% час загасання ФЛ скорочується до 66,7 мкс. Зменшення часу загасання

Cr^{3+} у зразках з високою концентрацією хрому при збудженні в смузі поглинанні при λ= 470 нм вказує на існування передачі енергії $Cr^{3+}\leftrightarrow Cr^{3+}$, оскільки відстань між іонами Cr^{3+} у сильнолегованих плівках зменшується. Таким чином, постійна часу загасання, як і загальна інтенсивність люмінесценції зменшується при збільшенні концентрації центрів випромінювання Cr^{3+}. Слід відзначити, що збільшення температури вирощування плівок призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції хрому. Це можна пояснити як концентраційним гасінням ФЛ хрому, вміст якого в плівці збільшується при зростанні температури, так і наявністю додаткових каналів втрати енергії збудження. Час загасання люмінесценції іонів Cr^{3+} в плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,3мол.% Cr при збудженні 314 нм також скорочується, порівняно з внутрішньоцентровим збудженням, і становить ~98,5 мкс.

Як відомо [40, 228], додаткове легування кристалів гранатів катіонами двовалентних металів (Ca^{2+}, Mg^{2+}) дає змогу отримати іони хрому у зарядовому стані Cr^{4+}. При цьому, внаслідок меншого іонного радіуса Cr^{4+} (0,055 нм) частина цих іонів може займати тетраедричні позиції. Концентрація іонів Cr^{4+} може змінюватися за рахунок післяростового відпалу, оскільки при цьому змінюється як зарядовий стан хрому, так і його розподіл між кристалографічними позиціями.

На рис. 4.12 показані спектри поглинання епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr і $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg за кімнатної температури при високій концентрації активатора, що відповідає 4 мол.% Cr у розплаві. Вміст магнію в розплаві був майже на порядок меншим і дорівнював 0,36 мол.%. Для плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg також спостерігаються дві характерні широкі смуги поглинання з максимумами при 470 і 630 нм, які пов’язані з переходами в іонах Cr^{3+}, що займають октаедричні позиції у ґратці гранату. Крім того, у випадку співлегування іонами хрому та магнію, виникає коричневе забарвлення плівки і широка смуга поглинання з максимумом на 860 нм, яка простягається до 1,5 мкм.

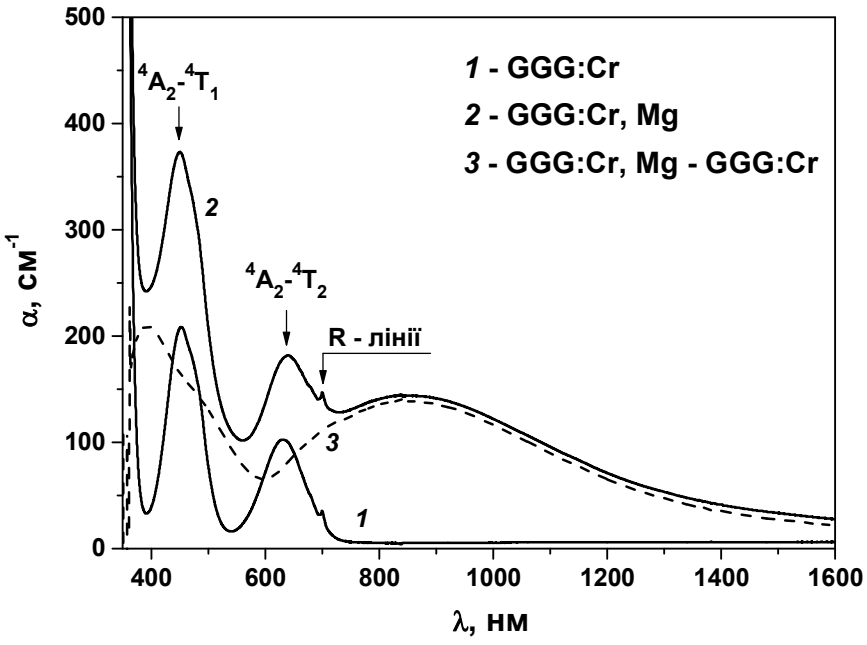


Рис. 4.12. Спектри поглинання епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr (1), $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg (2) і різницевий спектр поглинання (3) цих плівок.

Крива 3 являє собою різницю між поглинанням вихідних епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr і $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg. Крім широкої смуги з $\lambda_м$=860 нм, в спектрах оптичного поглинання епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg, спостерігається інтенсивне поглинання в околі 400 нм і два перегини при 520 і 680 нм. Смуга поглинання при 410 нм спостерігалася також в плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr, Mg, отриманих з розплаву PbO-B_2O_3 і була пов'язана з присутністю іонів Cr^{4+} в октаедричних позиціях ґратки [176].

Інтенсивне поглинання в ділянці 800-1200 нм, яке з'являється в плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$ з високим вмістом хрому та магнію, вирощених з Bi-розчинника, може бути віднесено до переходів в іонах Cr^{4+}, які займають тетраедричні вузли в гратці граната. Для кристалів $Y_3Al_5O_{12}$:Cr^{4+} співлегованих іонами Ca і Mg було показано [39, 40], що видимі смуги поглинання між 600 і 700 нм та інтенсивна смуга в ближній ІЧ-ділянці в околі 1000 нм, відповідають переходу від основного стану $^3B_1$ тетраедрично скоординованих іонів Cr^{4+} (D_{2d} симетрія) до збуджених рівнів ^3E і $^3A_2$, відповідно. Через меншу силу кристалічного поля в гранаті $Gd_3Ga_5O_{12}$ спостерігається зсув максимумів смуг поглинання в область більших довжин хвиль, порівняно з $Y_3Al_5O_{12}$.

У зв'язку з цим при введені в плівку $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr іонів Mg^{2+} відбувається зміна валентності частини іонів в Cr^{3+} ($Cr^{3+}\rightarrow Cr^{4+}$). Підтвердженням цього є рис. 4.13 на якому чітко видно зменшення смуги люмінесценції (720 нм) іонів Cr^{3+} в плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr^{3+},Mg^{2+}.

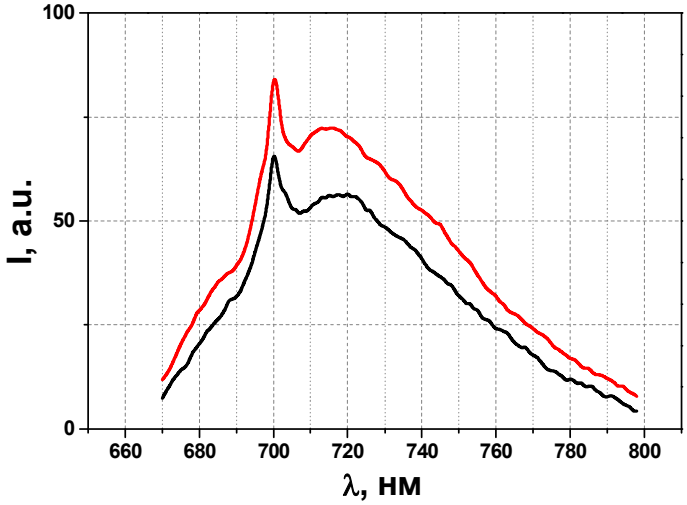


Рис. 4.13. Вплив одночасного легування іонами Mg^{2+}та Cr^{3+} на ФЛ в плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr^{3+}.

Істотні зміни спостерігаються в люмінесценції спектрів сильнолегованих епітаксійних плівках. На рис. 4.14а показані спектри люмінесценції вихідних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$ співлегованих хромом (4 мол.% в розплаві) і магнієм (0,36мол.% в розплаві), отриманих при довжині хвилі збудження 470 нм при температурі 300 К. Крім широкої смуги, пов'язаної з переходами $^4T_2\rightarrow{}^4A_2$ (λ_M=730 нм) і R-лінією, пов'язаною з переходом $^2E\rightarrow{}^4A_2$ ($\lambda_м$ = 697 нм), в цих плівках, спостерігається поява двох нових вузьких ліній на 704 і 706 нм. Крім того, легування магнієм призводить до зменшення сумарної інтенсивності люмінесценції Cr^{3+}, що викликано зміною валентних станів $Cr^{3+}\rightarrow Cr^{4+}$. Ці вузькі лінії спостерігаються і в спектрах свічення плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg відпалених на повітрі при 1000°С протягом 1 год (рис. 4.14б). Інтенсивність випромінювання в широкій смузі при 730 нм і R-лінії також збільшується після відпалу на повітрі. Вакуумний відпал (30 хв при 600°С) спричиняє значне зниження люмінесценції іонів Cr^{3+}.

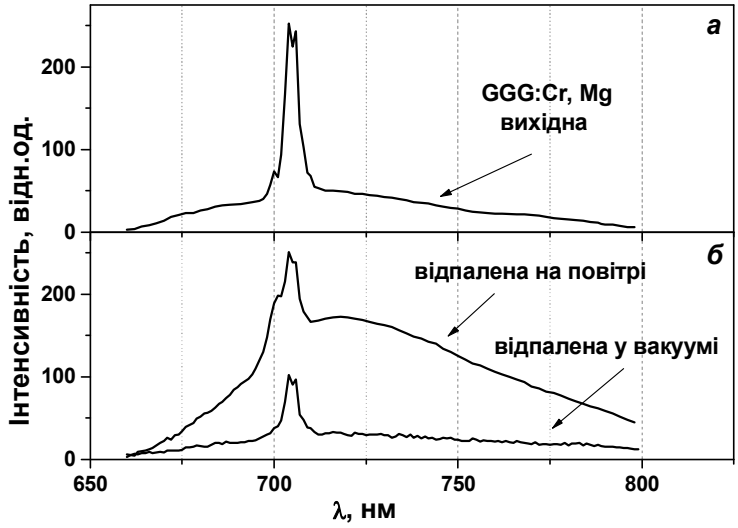


Рис. 4.14. Спектри люмінесценції вихідних епітаксійної плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg, отриманої при збудженні 470 нм при 300 К (а) та вплив відпалу в повітрі і вакуумі на спектри люмінесценції цієї плівки (б).

Вплив відпалу в окислювальній та відновлювальній атмосферах на інтенсивність люмінесценції плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg може бути частково пов'язаний зі зміною співвідношення іонів Cr^{3+} і Cr^{4+} в октаедричних позиціях структури граната. Більше того, в сильно легованих епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg, зміна валентності іонів хрому може відбуватися не тільки нелокальною компенсацією заряду іонами Mg^{2+}, а й за рахунок утворення кисневих вакансій (V_O^{2+}) або F^+ -центрів, які виникають на їхній основі. Заліковування кисневих вакансій після відпалу в O_2 приводить до перезарядки іонів Cr^{4+} до Cr^{3+}, і як результат, підвищується інтенсивність люмінесценції в червоній спектральній ділянці.

Існування нових вузьких ліній може означати, що іони Cr^{3+} займають декілька різних кристалічних позицій у плівці $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg. Йдеться про наявність принаймні двох типів позицій іонів Cr^{3+} в співлегованих іонами магнію та хрому плівках за високих концентрацій активатора. Зокрема, можливе існування спотворених октаедричних позицій навколо іонів Cr^{3+}, наприклад кисневими вакансіями, які утворюються для компенсації заряду іонів Mg^{2+}.

4.3. Особливості люмінесценції іонів Bi^{3+} у епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$

Монокристали та монокристалічні плівки гранатів, леговані іонами Bi^{3+} є перспективними матеріалами для застосування як “синіх” люмінофорів, Х-променевих та катодолюмінесцентних екранів, сцинтиляторів [229-231]. У той же час монокристалічні плівки, вирощені методом рідинно-фазної епітаксії із переохолоджених високотемпературних розчинів, відрізняються від своїх об’ємних монокристалічних аналогів тим, що вони виявляють додаткове оптичне поглинання та люмінесценцію завдяки іонам домішок, що надходять із розплаву. Так, як було показано вище, у гадоліній галієвому гранаті $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr при вирощуванні з розчинника Bi_2O_3–B_2O_3 у плівку входить домішка Bi^{3+}.

Дослідження оптичних та люмінесцентних властивостей монокристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ із домішками іонів Bi^{3+} були представлені в [229]. Однак інтенсивність випромінювання іонів Bi^{3+} у видимій спектральній ділянці дуже мала на фоні свічення неконтрольованих домішок рідкісноземельних елементів. Ця особливість головним чином зумовлена великими швидкостями випаровування оксиду Bi_2O_3 під час росту кристалів гранату, що перешкоджає отриманню зразків з відповідним вмістом Bi^{3+}. Люмінесценція іонів Bi^{3+} у зразках порошків $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi, отриманих методом твердофазної реакції, була представлена в [230].

Отже, властивості монокристалічних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi^{3+} сильно змінюються залежно від концентрації активатора та умов вирощування (температура, швидкість росту).

За кімнатної температури спектри збудження люмінесценції Bi^{3+} при реєстрації свічення на 460 нм всіх досліджених монокристалічних плівок подібні і складаються з трьох ділянок із максимумами близько 265-270 нм, 290 нм і 307-315 нм (рис. 4.15). Короткохвильова смуга збудження відповідає матриці гранату. Ділянка збудження близько 288 нм співпадає із положенням смуги поглинання іонів Bi^{3+}, розташованої в околі 290 нм у монокристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ [229], і пов’язаної з переходами $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ в іонах Bi^{3+} [231]. Смуга з максимумом

близько 314 нм відповідає переходам $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_{7/2}$ в іонах Gd^{3+} [230]. Більше того, як було показано в роботі [230], зі збільшенням концентрації Gd^{3+} збільшується перенесення енергії $Gd^{3+}\leftrightarrow Bi^{3+}$ і міграція енергії Gd^{3+}-Gd^{3+}.

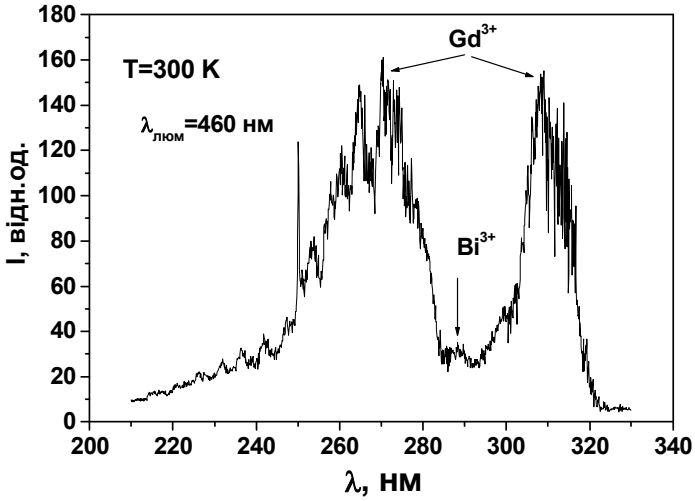


Рис. 4.15. Спектр збудження епітаксійної плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi, вирощеної при 1000 ^oC при реєстрації люмінесценції на 460 нм.

На рис. 4.16а показаний спектр фотолюмінесценції епітаксійної плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi (GG2) отриманий при збудженні λ=290 нм за кімнатної температури. Спостерігається широка смуга в діапазоні 1,9-3,45 еВ з максимумом 2,69 еВ (460 нм). При збільшенні концентрації Bi^{3+} спостерігається незначне зміщення смуги випромінювання 460 нм у напрямку більших довжин хвиль. Автори [229] показали, що інтенсивність випромінювання монокристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi в ділянці 360-650 нм, яка пов'язана з центрами Bi^{3+}, збільшується зі збільшенням вмісту Bi^{3+}. У роботі [230, 231] зроблено припущення, що смуга люмінесценції у видимому спектральному діапазоні є результатом переходів $^3P_{1,0}\rightarrow{}^1S_0$ у збурених вищих енергетичних станах пари Bi-Bi або кластерних центрів. У той же час в результаті комплексних досліджень представлених в [187] однозначно встановлено, що випромінювання в околі 460 нм виникає внаслідок випромінювальної релаксації екситонів, локалізованих поблизу іонів Bi^{3+}.

Ефективна передача енергії між іонами $Gd^{3+}\rightarrow Bi^{3+}$ спостерігається в спектральній ділянці 1,9-3,45 еВ при збудженні плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi у смугах

поглинання Gd^{3+}. Типовий спектр фотолюмінесценції епітаксійної плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi, вирощеної при 1000°C при збудженні в $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_{7/2}$ переходах іонів Gd^{3+} (λ=314 нм), представлений на рис. 4.16б.

Форма спектру люмінесценції (рис.4.16) відрізняється при збудженні плівок довжинами хвиль 290 та 314 нм. Пунктирні лінії на рис. 4.16 - це гаусіани, отримані в результаті розкладання спектрів свічення на елементарні смуги. Максимуми двох основних смуг за кімнатної температури відповідають енергіям 2,37 еВ (523 нм) та 2,78 еВ (446 нм). Відносна інтенсивність смуги випромінювання із нижчою енергією ($I_{2,37}/I_{2,78}$) збільшується при збудженні 314 нм.

Спектри люмінесценції епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi при X-променевому збудженні добре корелюють зі спектрами фотолюмінесценції. Зокрема, у спектрі випромінювання всіх досліджених плівок спостерігається широка смуга в діапазоні 360-650 нм з максимумом близько 460 нм.

Кінетика загасання люмінесценції іонів Bi^{3+} у епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi вивчалася при збудженні в смузі поглинання $^1S_0\rightarrow{}^3P_1$ (λ_m=290 нм) та реєстрації люмінесценції в околі 460 нм. За кімнатної температури криві загасання люмінесценції іонів Bi^{3+} у всіх досліджених плівках показують експоненційну поведінку із двома компонентами зі значеннями часів життя свічення приблизно 25±5 нс та 1,2±0,2 мкс.

Технологія рідиннофазної епітаксії дозволяє отримати монокристалічні плівки з ідеальною структурою (високою оптичною якістю), великих розмірів (діаметром два-три дюйми) і необхідної товщини (від 1-3 мкм до понад 100 мкм) та довільним складом (високий вміст іонів Bi^{3+}), що важливо з точки зору практичного використання цього матеріалу. Як було показано вище, епітаксійні плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi характеризуються інтенсивною видимою смугою випромінювання в спектральній ділянці 360-650 нм за кімнатної температури, яка пов’язана з іонами Bi^{3+}. У той же час, максимум цієї широкої смуги люмінесценції на 460 нм, добре узгоджується зі спектральним положенням діапазону чутливості промислових CCD-камер (рис. 4.17), що є важливим для

практичного застосування монокристалічних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}:Bi^{3+}$ як “синіх” люмінофорів для перетворення УФ- та Х-випромінювання у видиме світло.

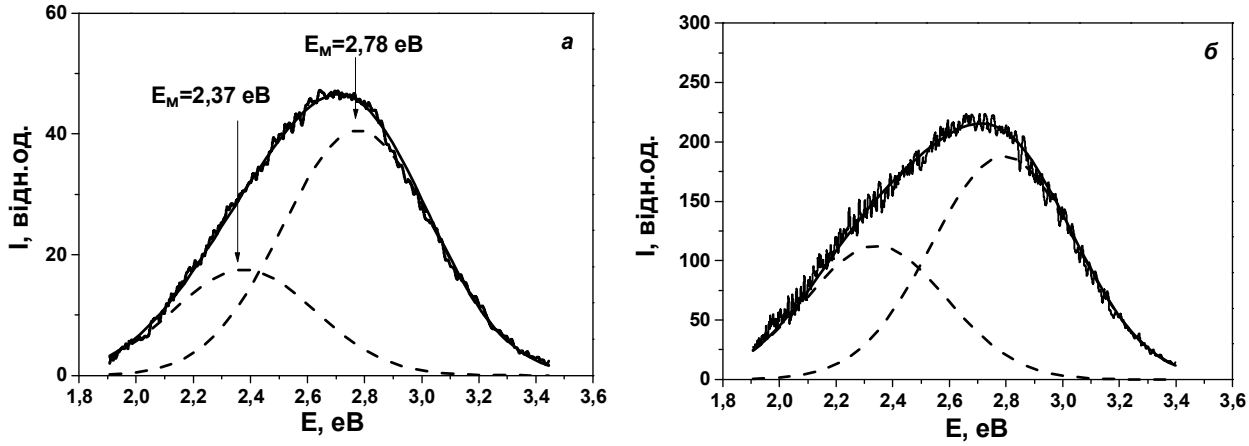


Рис. 4.16. Спектри фотолюмінесценції епітаксійної плівки $Gd_3Ga_5O_{12}:Bi$, вирощеної при 1000 ^oC при збудженнях 290 нм (а) та 314 нм (б).

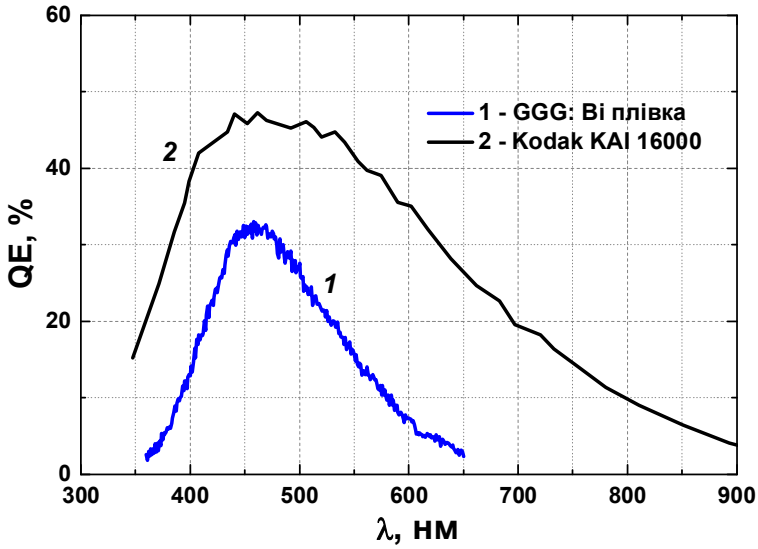


Рис. 4.17. Порівняння спектру випромінювання іонів Bi^{3+} в епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$ із спектральним положенням максимуму квантової ефективності для CCD камери.

4.4. Рекомбінаційна люмінесценція полікристалів та нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$

Ефективність люмінесцентних матеріалів легованих РЗ іонами залежить як від координаційного оточення цих іонів, так і процесів передачі енергії

збудження кристалічної гратки центрам свічення, тобто взаємодії власних збуджень гратки з дефектами та перенесення заряду між самими дефектами [51].

У спектрі свічення номінально чистих полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ у випадку збудження Х-променями за кімнатної температури (рис.4.18, крива 1) спостерігається широка смуга свічення з максимумом при 720 нм, яка пов'язана із наявністю іонів Cr^{3+}, які присутні у зразках як неконтрольована домішка (переходи $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$). Люмінесценція в інтервалі 375-600 нм з максимумом в околі 475 нм як і більш довгохвильове свічення при 800-900 пов'язане зі структурними дефектами у ґратці гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$. Автори роботи [221] люмінесценцію в "синій" спектральній ділянці спектра приписують центрам, утвореним складними комплексами $V_{Ga}V_O$. Пониження температури до 90 К (рис.4.18, крива 2) призводить до незначного зростання загальної інтенсивності свічення на всій спектральній ділянці 350-900 нм. Крім того, в ділянці власного свічення 350-600 нм, чітко проявляється максимум в околі 500 нм, що вказує на складну природу власної люмінесценції $Gd_3Ga_5O_{12}$.

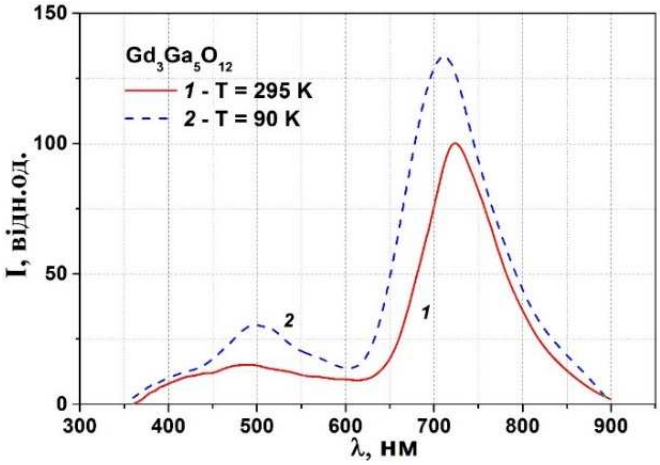


Рис. 4.18. Спектри свічення номінально чистого полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$ при збудженні Х-променями за температур 90 та 295 К.

На рис. 4.19 представлено спектри свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1мол.% Tb^{3+} при збудженні Х-променями за 90 та 295 К. Спостерігаються дві групи вузьких максимумів у "фіолетово-синій" та "зеленій" ділянках спектра, які зумовлені $4f^8 \rightarrow 4f^8$ переходами в домішкових іонах Tb^{3+}. Інтенсивність випромінювання у "фіолетово-синій" ділянці спектра (переходи

$^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$) переважає над випромінюванням у “зеленій” спектральній ділянці (переходи $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$). Основний максимум свічення розташований на $\lambda_м$ = 382 нм і відповідає $^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ переходам в іонах Tb^{3+}.

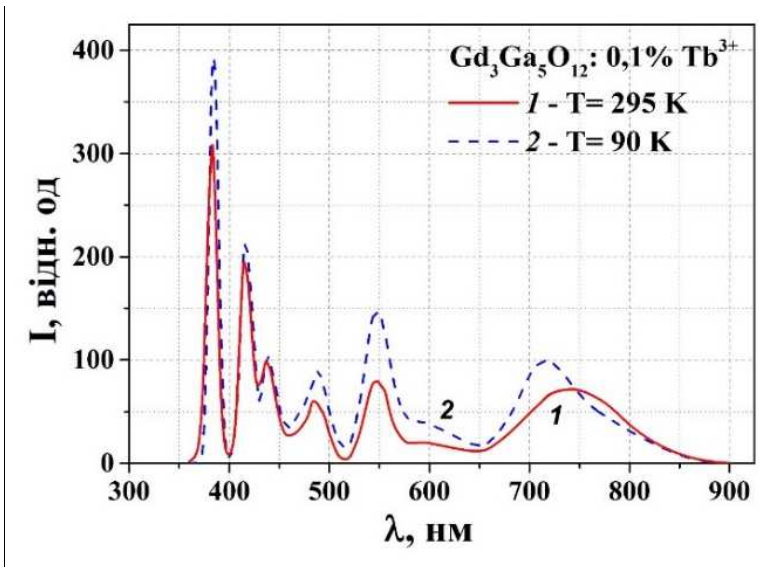


Рис. 4.19. Спектри свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1мол.% Tb^{3+} при збудженні Х-променями за температур 90 та 295 К.

Низка менш інтенсивних максимумів спостерігається при довжинах хвиль з $\lambda_м$=414, 436, 485, 546 нм, які відповідають переходам $^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$, $^5D_3 \rightarrow {}^7F_{2\text{-}4}$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ відповідно. Також у спектрі свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1мол.% Tb^{3+}, аналогічно, як і в номінально чистому зразку, спостерігається широка складна смуга люмінесценції в ділянці спектра 650-900 нм з максимумом в околі 745 нм.

При понижені температури до 90 К відбувається збільшення загальної інтенсивності люмінесценції на всій спектральній ділянці 350-900 нм та незначне зростання відносної інтенсивності максимуму при $\lambda_м$=546 нм (перехід $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Крім того, спостерігається перерозподіл інтенсивності на користь смуги свічення неконтрольованої домішки Cr^{3+} з максимумом в околі 720 нм.

У спектрах свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0 мол.% Tb^{3+} при збудженні Х-променями за кімнатної температури (рис.4.20), як і при концентрації активатора 0,1 мол.%, наявний аналогічний набір максимумів у видимій ділянці спектра.

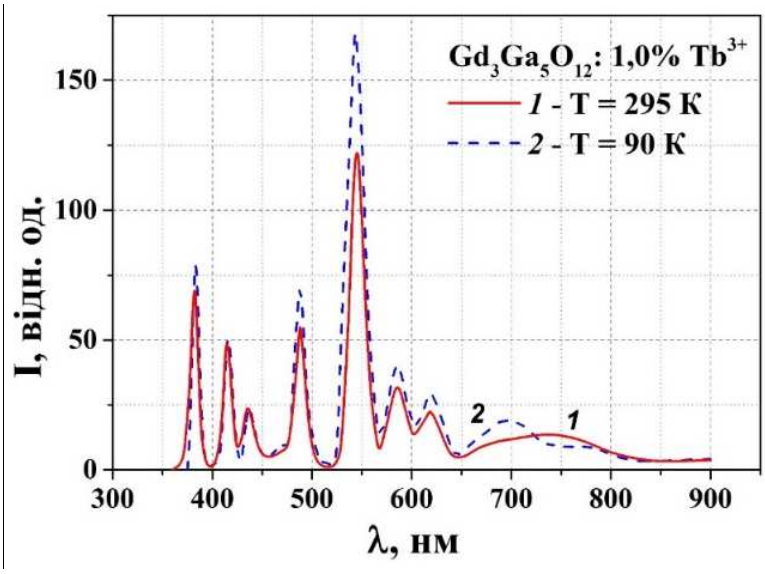


Рис. 4.20. Спектри свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$:1.0мол.% Tb^{3+} при збудженні X-променями за температур 90 та 295 К.

Проте, на відміну від зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1мол.% Tb^{3+}, відносна інтенсивність випромінювання у “зеленій” ділянці спектра (переходи $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$) переважає над випромінюванням у “фіолетово-синій” (переходи $^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$). Основний максимум при $\lambda_м$=546 нм відповідає $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ переходу в іонах Tb^{3+}, так званій “зеленій” люмінесценції. Також спостерігаються два додаткові максимуми на довжинах хвиль 586 та 618 нм, які відповідають переходам $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ та $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, відповідно.

При понижені температури до 90 К відбувається зменшення відносної інтенсивності короткохвильових максимумів, які відповідають за “фіолетово-синю” люмінесценцію. Також приблизно на 40% зростає загальна інтенсивність “зеленого” свічення з максимумом при 546 нм. Крім того, при температурі 90 К, як і для зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$ з 0,1мол.% Tb^{3+}, в довгохвильовій ділянці спектра переважає свічення хрому.

Для кращої наочності, вплив збільшення концентрації тербію на спектри свічення при збудженні X-променями за кімнатної температури показано на рис. 4.21, у вигляді нормованих спектрів. “Синє” випромінювання з довжинами хвиль меншими за 480 нм, яке виникає за рахунок переходів $^5D_3$-^7F_j (J = 3, 4, 5, 6) домінує при концентрації іонів Tb^{3+} 0,1 мол.%.

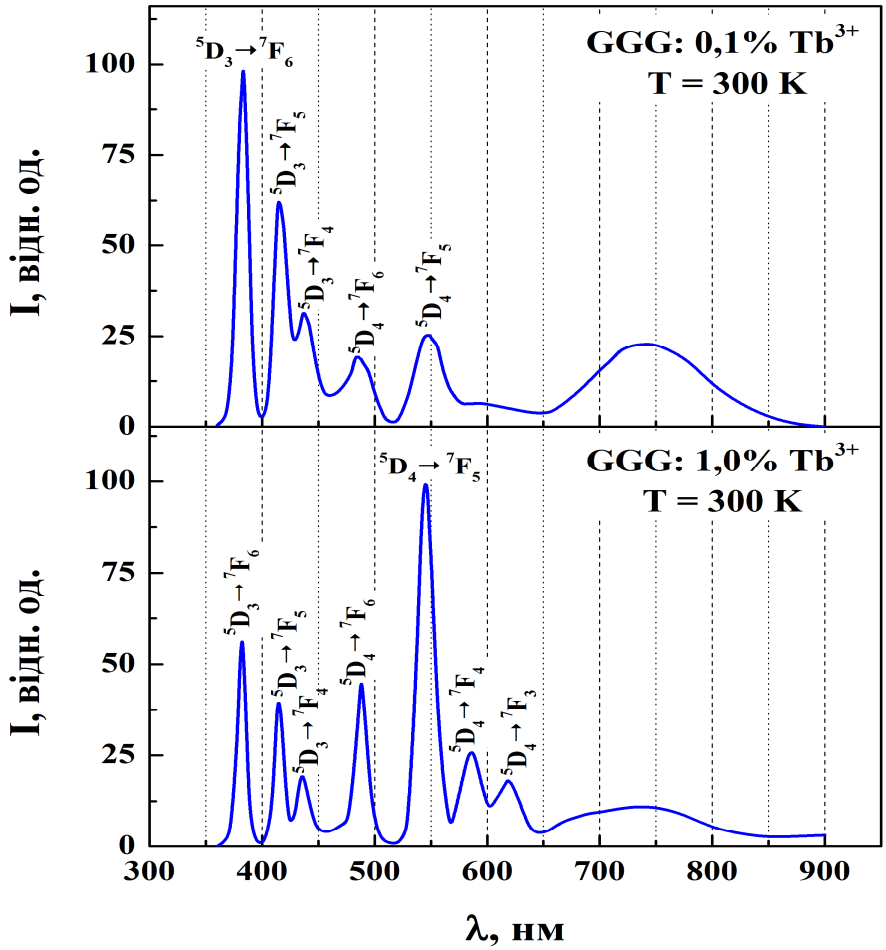


Рис. 4.21. Вплив концентрації іонів Tb^{3+} на спектри свічення $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ за кімнатної температури при збудженні X-променями.

В роботах [46, 48] повідомлялося, що при збільшенні концентрації Tb^{3+}, крос-релаксаційні процеси між рівнями $^5D_3$ та $^5D_4$ призводять до зменшення “синього” свічення і виникнення інтенсивного випромінювання в “зеленій” ділянці спектра з довжинами хвиль понад 480 нм, пов’язаного з переходами $^5D_4$-^7F_j (J = 3, 4, 5, 6). Збільшення концентрації іонів Tb^{3+} від 0,1 до 1,0 мол.% призводить до зростання інтенсивності основної лінії “зеленого” свічення при 545 нм (перехід $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) приблизно у 4 рази та зменшення найбільш інтенсивної лінії “синього” свічення при 382 нм (перехід $^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$) приблизно у 2 рази.

Крім того, в спектрі свічення мікрокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ при зростанні концентрації активатора від 0,1 до 1,0 мол.% (рис. 4.21) відбувається перерозподіл відносної інтенсивності складної довгохвильової смуги свічення 650-900 нм на користь ліній люмінесценції пов’язаних з іонами Tb^{3+}. Це можна

пояснити збільшенням ефективності передачі енергії збудження від ґратки та неконтрольованої домішки хрому до іонів тербію.

На рис. 4.22 представлено криві ТСЛ неактивованого зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$ при реєстрації по смузі свічення неконтрольованої домішки Cr^{3+} з максимумом на 720 нм. Пунктирними лініями представлено розкладання кривої ТСЛ на елементарні компоненти, отримані з використанням методу послідовної температурної очистки. Слід відзначити, що спектральний склад ТСЛ переважно представлений смугою свічення фонової домішки хрому. На кривій ТСЛ спостерігаються дві групи складних максимумів при T=300-425 та 425-550 К, природа яких розглядалася вище.

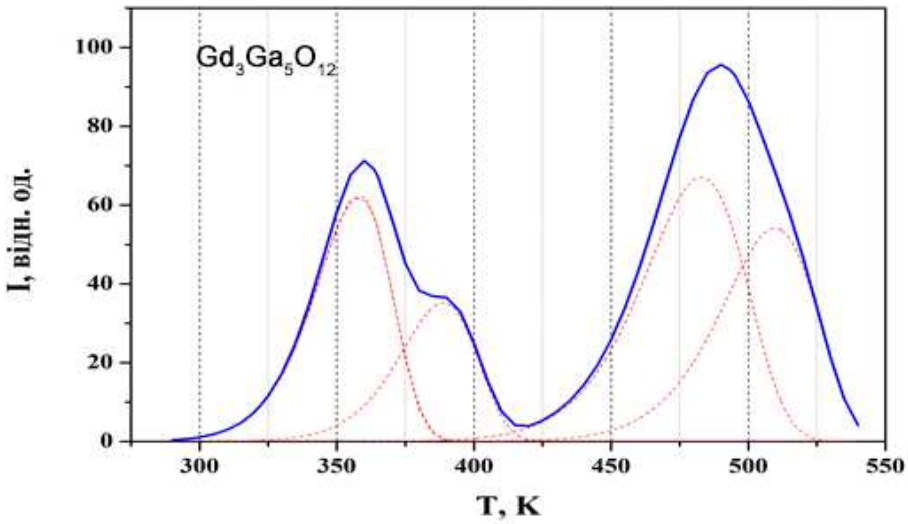


Рис. 4.22. Розкладання кривої ТСЛ неактивованого зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$ при реєстрації по смузі свічення неконтролбованої домішки Cr^{3+} на 720 нм.

У таблиці 4.2 представлено дані розрахунку енергії активації центрів захоплення носіїв заряду, відповідальних за елементарні максимуми ТСЛ (рис.4.22), проведені двома методами: початкового підйому та “Лущика”.

У методі початкового підйому енергія активації визначається за нахилом початкової ділянки, побудованої у координатах ln(I) від 1/T:

$$E = -k\,\frac{\Delta\left(\ln I\right)}{\Delta\left(1/T\right)}, \tag{4.1}$$

де k – стала Больцмана в еВ/К.

Для розрахунку енергії активації за методом “Лущика” використовується

наступна формула:

$$E_a = 2\sqrt{2\ln(2)} * k\left(\frac{T_{\max}^2}{\Delta T}\right), \quad (4.2)$$

де T_{max} – положення елементарного максимуму, а ΔT – його півширина.

Як випливає з отриманих результатів (таблиця 1), отримані енергії активації корелюють між собою.

Таблиця 4.1

Розрахунок енергії активації елементарних максимумів ТСЛ

$T_{мах}$, К	E_a, еВ (метод початкового підйому)	E_a, еВ (метод Лущика)
358	0,78	0,77
389	0,94	0,91
483	1,12	1,07
510	1,38	1,26

На рис. 4.23 представлено нормовані криві ТСЛ полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ активованих 0,1 і 1,0мол.% Tb^{3+}, отримані при реєстрації по смузі свічення неконтрольованих іонів Cr^{3+} з максимумом на 720 нм.

На кривих ТСЛ полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1 і 1,0мол.% Tb^{3+} спостерігаються дві групи складних максимумів при T~360 та 462 К, аналогічно як і в неактивованому зразку. Зміщення складних максимумів ТСЛ у низькотемпературну область зумовлене зміною співвідношення інтенсивностей елементарних компонент порівняно з ТСЛ зразка неактивованого іонами тербію. Збільшення концентрації іонів Tb^{3+} призводить до незначного зменшення відносної інтенсивності складного максимуму при T=360 К. Це свідчить про те, що випромінювальна рекомбінація носіїв заряду проходить як через діркові центри Cr^{4+}, так і частково через діркові центри Tb^{4+}, проте внесок останніх є незначним.

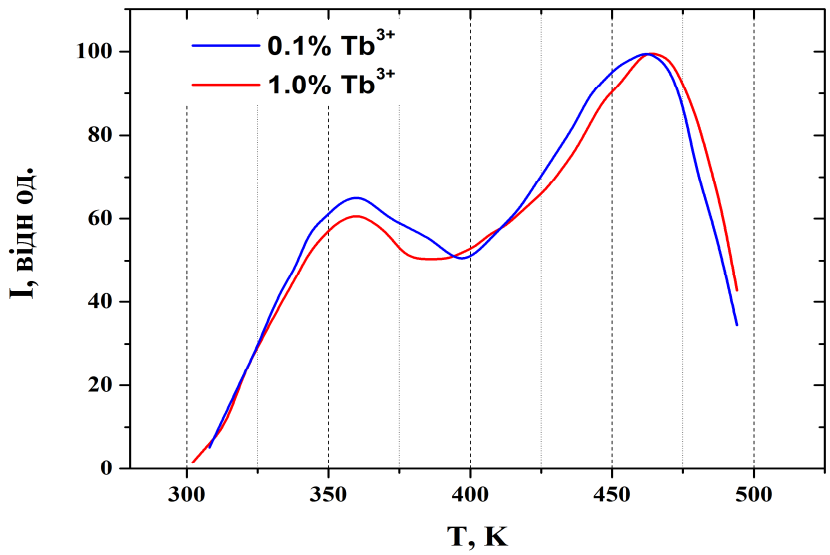


Рис. 4.23. Криві ТСЛ полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ активованих 0,1 і 1,0мол.% Tb^{3+} при реєстрації по смузі свічення іонів Cr^{3+} на 720 нм.

Відомо, що термічна стійкість електронів визначається енергетичною відстанню від локального рівня в забороненій зоні до дна зони провідності. Існування центрів захоплення електронів з різною термічною стабільністю означає, що в забороненій зоні є локальні рівні на різних відстанях від зони провідності. При зростанні температури в процесі ТСЛ, вивільнені з пасток електрони рекомбінують з дірками, локалізованими на центрах Cr^{4+} та Tb^{4+}, що призводить до збудження іонів хрому або тербію і виникнення відповідної люмінесценції у видимій ділянці спектра.

Імовірні механізми виникнення термостимульованої люмінесценції можна представити наступним чином:

$$Cr^{4+} + e^{-} \rightarrow (Cr^{3+})^{*} \rightarrow Cr^{3+} + h\nu_{Cr}$$

$$Tb^{4+} + e^{-} \rightarrow (Tb^{3+})^{*} \rightarrow Tb^{3+} + h\nu_{Tb}$$

Слід зауважити, що ТСЛ після збудження полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1 і 1,0мол.% Tb^{3+} за кімнатної температури та наступної реєстрації по “зеленій” смузі свічення іонів Tb^{3+} з максимумом λ=545 нм є дуже слабкою (більш ніж на порядок нижчою, ніж при реєстрації на 720 нм), причому форма кривої ТСЛ практично не змінюється. Це також корелює з результатами представленими на рис. 4.23, оскільки збільшення концентрації тербію не призводить до суттєвого зменшення відносної інтенсивності ТСЛ в ділянці 300-425 К. Тобто, основна

світлосума висвічується через неконтрольовану домішку хрому в “червоній” ділянці спектра, а не через іони активатора Tb^{3+}. Отриманий результат вказує на те, що діркові центри Tb^{4+} за кімнатної температури суттєво менш стабільні, ніж центри Cr^{4+}. Як результат, їхня концентрація є також значно меншою після припинення збудження, тому в рекомбінації при ТСЛ, в основному, бере участь неконтрольована домішка хрому.

На рис. 4.24 представлено спектри свічення отримані при Х-променевому збудженні бездомішкового $Gd_3Ga_5O_{12}$ у вигляді полікристала (1), монокристала (2) та нанокераміки (3). Особливістю є те що у спектрі нанокераміки відсутній максимум 720 нм, який пов’язують з іонами Cr^{3+}, присутніми в сировині як неконтрольована домішка, тобто наноматеріали мають меншу концентрацію власних та домішкових дефектів порівняно з полі- та монокристалами.

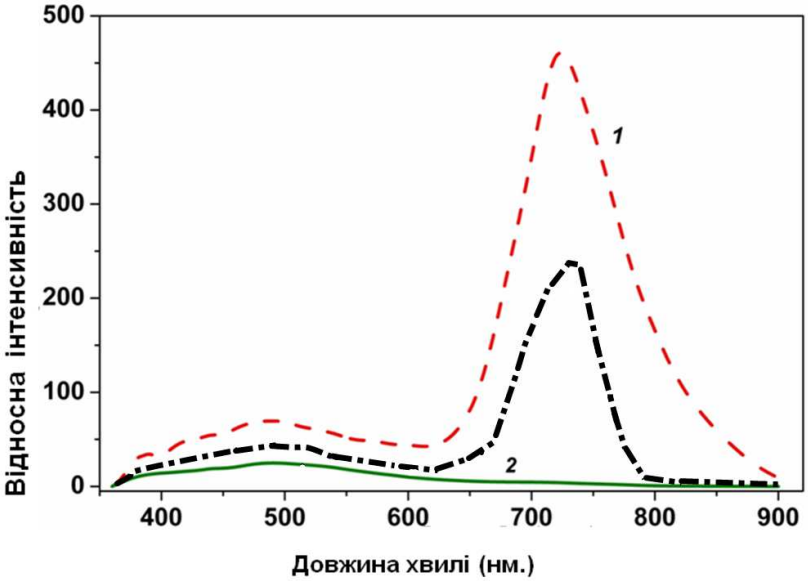


Рис. 4.24. Спектр люмінесценції номінально “чистого” $Gd_3Ga_5O_{12}$ при збудженні Х-променями: 1 – зразок отримано твердофазним синтезом ; 2 – зразок отримано методом співосадження (нанопорошок); 3 – монокристал.

Проведені додаткові дослідження дозволили пояснити відсутність хрому в наноматеріалі наступним чином: під час процесу осадження солей Ga та Gd з розчину, тобто коли розчинні солі галію та гадолінію (в нашому випадку нітрати галію і гадолінію) переходять в нерозчинні в результаті додавання аміаку (осаджувача) і випадають в осад, солі хрому ще залишаються у розчині. Процес

осаджування Ga та Gd відбувається при pH=10-11, в той час як осаджуваня Cr може відбуватися при значно нижчих значеннях pH=3,9.

Як видно з рис. 4.25, випромінювальний перехід $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (“зелене” свічення) домінує на спектрах X-променевої люмінесценції нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$ з концентрацією активатора Tb^{3+} 1,0мол.%. Немає суттєвої різниці у формі чи положенні ліній випромінювання нанокристалічної кераміки щодо кераміки, отриманої методом твердофазного синтезу. У той же час відносна інтенсивність свічення зеленого кольору при 546 нм для нанокераміки з вмістом ПЕГ-300 та ПЕГ-400 є вищою. Відношення інтенсивностей двох основних ліній випромінювання у зеленій (перехід $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) та синій (перехід $^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$) ділянках ($I_{546}/I_{384}$) рівні 3,1, 2,8 та 1,6 для нанокераміки ПЕГ-300, нанокераміки ПЕГ-400 та мікрокерамічного зразка, відповідно.

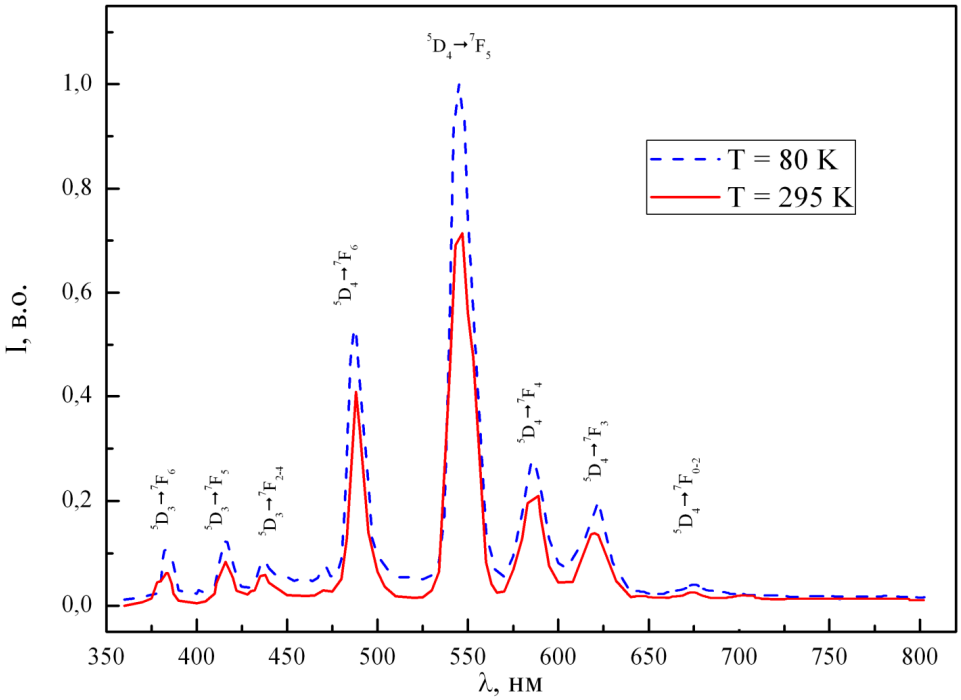


Рис. 4.25. Спектри люмінесценції нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$ активованої 1,0мол.% Tb^{3+} (ПЕГ-300) при збудженні X-променями.

Слід зазначити, що свічення активатора збільшується приблизно в 1,5–2 рази у випадку нанорозмірної кераміки $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ (ПЕГ-300, ПЕГ-400) відносно мікрокераміки при збудженні X-променями. Підвищена інтенсивність випромінювання спостерігалася також у випадку нанокерамічного зразка ПЕГ-

300 відносно зразка ПЕГ-400. Таким чином, збільшення вмісту ПЕГ при синтезі нанопорошків, з яких отримували нанокераміку призводить до зниження інтенсивності люмінесценції. При зменшенні температури вимірювання до 80 К інтенсивність активаторного свічення зростає без перерозподілу між інтенсивностями груп ліній синьої та зеленої спектральних ділянок.

4.5. Фотолюмінесцентна спектроскопія іонів Tb^{3+} в нанокераміці та полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0 мол.% Tb^{3+}

У спектрах збудження ФЛ полікристалічного гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0мол.% Tb^{3+} при температурі 85 К спостерігаються дві інтенсивні широкі смуги, зумовлені дозволеним ($\lambda_м$=266 нм) і забороненим за спіном ($\lambda_м$=295 нм) 4*f*–5*d*-переходом в іонах Tb^{3+} та малоінтенсивні вузькі смуги ($\lambda_м$=314, 308 нм), які приписують $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2,5/2}$ переходам в іонах Gd^{3+} (рис. 4.26).

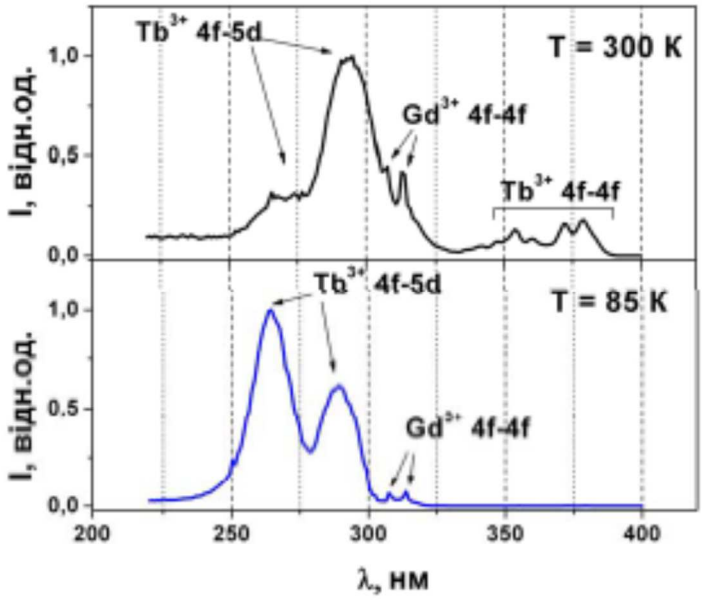


Рис. 4.26. Спектри збудження фотолюмінесценції полікристалічного гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0мол.% Tb^{3+} при 85 та 300 К.

Підвищення температури до кімнатної призводить до помітного зниження ефективності збудження ФЛ у 4*f*–5*d* смузі з максимумом $\lambda_м$=266 нм і відносного зростання інтенсивності вузьких смуг, зумовлених *f*–*f*-переходами в іонах Gd^{3+}

та іонах Tb^{3+} (на спектральній ділянці поблизу 340 –380 нм), які належать до переходів $^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$, $^5L_{10}$, $^5G_6$ і $^5D_3$ з $\lambda_м$=354, 360, 372 і 379 нм, відповідно.

На рис. 4.27 показано спектри ФЛ полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ з вмістом домішки 1,0мол.% за кімнатної температури та температури рідкого азоту. Як і при Х-променевому збудженні, спектри ФЛ мають низку інтенсивних вузьких смуг у спектральній ділянці 480–690 нм (“зелена” люмінесценція), які відповідають $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ -переходам в іонах Tb^{3+}. Зі збільшенням вмісту домішки Tb^{3+} унаслідок крос-релаксаційних процесів збільшується інтенсивність емісії з $^5D_4$-рівня і зменшується з $^5D_3$-рівня. Зазначимо, що спектри за низької та кімнатної температур слабо відрізняються один від одного.

Зниження температури до рідкого азоту призводить до зростання загальної інтенсивності “зеленої” люмінесценції з домінуючою лінією при $\lambda_{люм}$=546 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$-перехід), амплітуда якої зростає приблизно в два–три рази.

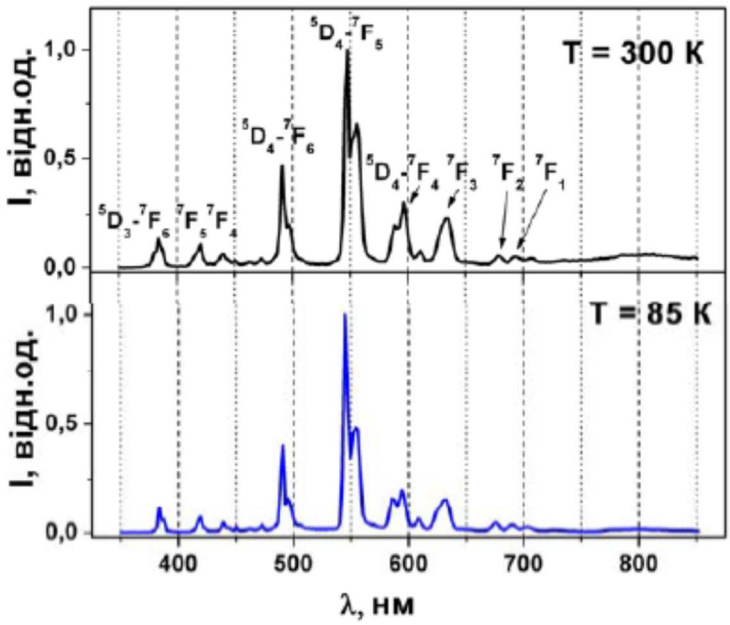


Рис. 4.27. Спектри ФЛ керамік $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ з вмістом домішки 1,0мол.% за кімнатної температури та температури рідкого азоту.

Криві загасання ФЛ іонів Tb^{3+} у зеленій ділянці спектра (перехід $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) показано на рис. 4.28. Кінетика загасання має моноекспоненційний характер у температурному діапазоні 85–300 К. Час загасання активаторної люмінесценції становить τ=2,4 і 1,95 мс за T=300 і 85 К, відповідно. Це свідчить про те, що у

$Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ формується один тип центрів свічення, пов'язаних з активатором Tb^{3+}.

Аналіз спектрів ФЛ та її збудження засвідчив, що характер розщеплення рівнів і співвідношення між інтенсивностями смуг не відрізняються в разі збудження у *f–d* смузі поглинання або на λ_m=314 нм ($^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_{7/2}$-перехід в іонах Gd^{3+}). Водночас ефективність ФЛ помітно знижується у випадку збудження у *f–d* смузі поглинання на довжині хвилі λ_m=266 нм з підвищенням температури від 85 до 300 К (рис. 4.26). Це можна пов'язати зі зсувом краю фундаментального поглинання у довгохвильову ділянку з підвищенням температури до кімнатної та зростанням імовірності термоактиваційних переходів між *f–d*-рівнем (λ_m=266 нм) іона Tb^{3+} і зоною провідності. У цьому випадку процес збудження люмінесценції частково відбуватиметься рекомбінаційним способом. Оскільки іон Tb^{3+} є центром локалізації дірок [232], то активаторна люмінесценція може збуджуватися рекомбінацією електронів із локалізованою біля Tb^{3+} діркою з подальшим передаванням енергії збудження іонам Tb^{3+}. Водночас частина електронів може рекомбінувати безвипромінювально.

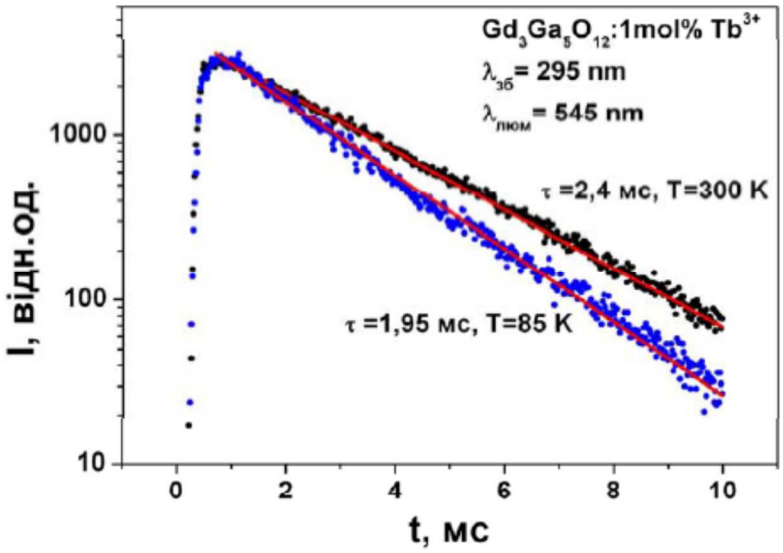


Рис. 4.28. Криві загасання ФЛ іонів Tb^{3+} у зеленій ділянці спектра з максимумом 546 нм (перехід $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$) у полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$.

Сенсибілізацію активаторної люмінесценції іонами Gd^{3+} можна пояснити безвипромінювальним перенесенням енергії на верхні збуджені рівні йонів Tb^{3+} з подальшим випромінюванням у разі переходу $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$.

Загалом можна зробити висновок, що іон Tb^{3+} в гадоліній-галієвому гранаті зберігає ефективність люмінесценції та її спектральний розподіл у діапазоні температур 85–300 К, що забезпечує стабільність люмінесцентних параметрів фосфорів, виготовлених на базі цього матеріалу. Колірна діаграма свічення полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0мол.% Tb^{3+} показує, що збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 295 нм, виникає свічення у зелений ділянці спектра.

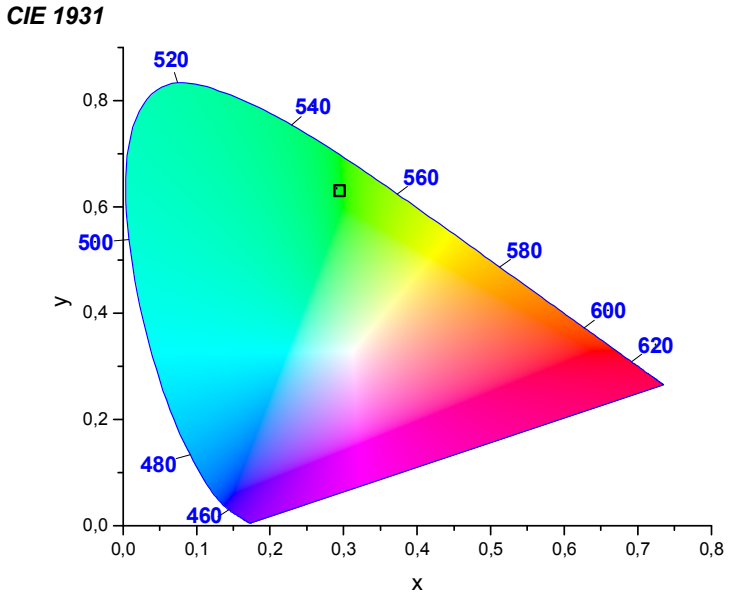


Рис. 4.29. Колірна діаграма свічення полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0мол.% Tb^{3+}.

Слід відзначити, що на спектрах збудження фотолюмінесценції нанокристалічної кераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Tb^{3+} отриманих при реєстрації люмінесценції в зеленій ($\lambda_м$=546 нм) ділянці спектру, на відміну від полікристалів, відсутня широка смуга збудження, спричинена забороненими за спіном (λ_m=295 нм) 4f-5d переходами в іонах Tb^{3+} (рис. 4.30). Проте для більшого вмісту ПЕГ, в околі 290 нм, наявний незначний перегин, який може відповідати цій смузі збудження фотолюмінесценції.

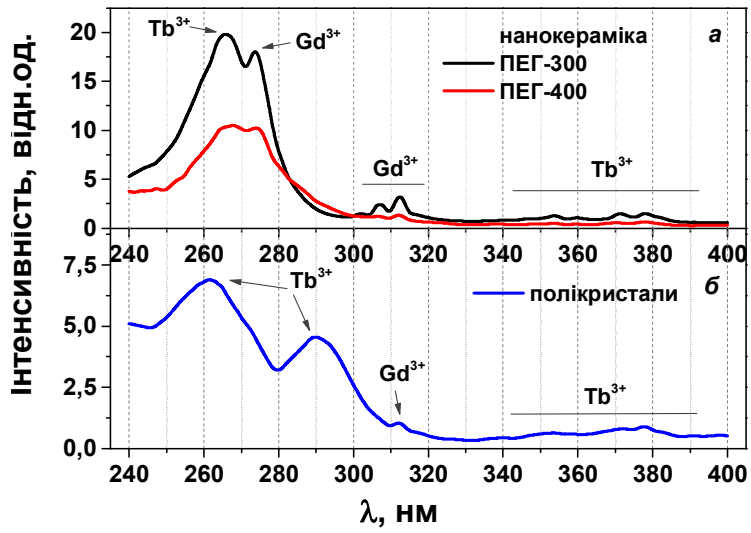


Рис. 4.30. Порівняння спектрів збудження люмінесценції нано- (а) та мікрокристалічних (б) зразків гранатів $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0мол.% Tb^{3+}, виміряних за кімнатної температури.

Спектри ФЛ досліджуваних нанокерамік $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0мол.% Tb^{3+} показують вищу інтенсивність, порівняно з полікристалами (рис.4.31). Зокрема, інтенсивність ФЛ нанокераміки ПЕГ-300 збільшується втричі, порівняно з мікрокерамікою, що є важливим при їхньому використанні як люмінофорів “зеленого” свічення. Крім того, зменшення вмісту ПЕГ від 400 до 300 г/моль спричиняє зростання інтенсивності ФЛ нанокераміки у 1,5 рази.

Слід відзначити, що спектр ФЛ нанокерамічного $Gd_3Ga_5O_{12}$:Tb^{3+} з ПЕГ-300 має краще спектральне розділенням, що зумовлено більш високою інтенсивністю свічення та оптимальнішою молекулярною масою поліетиленгліколю. Інтенсивності фотолюмінесценції досліджуваних мікро- та нанокерамік добре корелюють з інтенсивністю при Х-променевому збудженні.

Крива загасання люмінесценції нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0мол.% Tb^{3+} (ПЕГ-300) має квазіекспоненційний характер і описується одинарною експонентою, з часом загасання τ=2,2 мс. Отже, час загасання дещо скорочується в нанокераміці, порівняно із полікристалами виготовленими методом твердофазного синтезу, що зумовлено впливом міжзеренних границь.

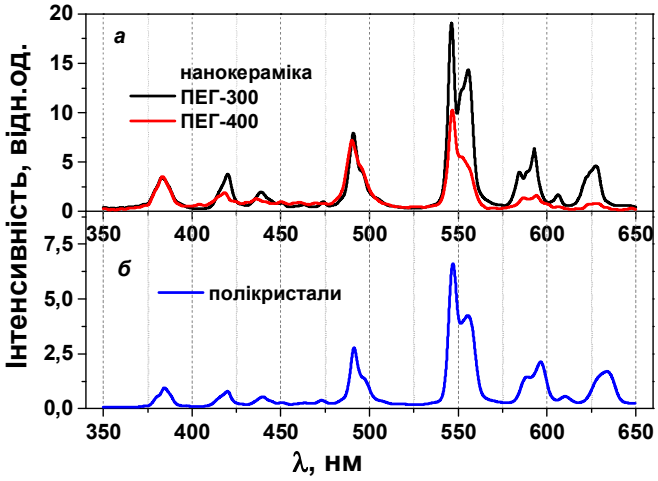


Рис. 4.31. Порівняння спектрів ФЛ нано- та мікрокерамічних зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$:1,0мол.% Tb^{3+}, отримані за кімнатної температури.

4.6. Рекомбінаційні канали збудження люмінесценції в монокристалічних плівках $Y_3Al_5O_{12}$:Yb

Ітрій алюмінієвий гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) легований іонами Yb^{3+} досліджується протягом останнього десятиліття як перспективний матеріал для потужних твердотільних тонких дискових лазерів, що випромінюють у ближній ІЧ-ділянці [53]. Кристали $Y_3Al_5O_{12}$:Yb, які характеризуються люмінесценцією з переносом заряду в УФ та видимій ділянці спектра також є перспективними швидкими сцинтиляторами [62, 64]. Вивчення релаксації збуджених станів та передачі енергії від збуджених станів дуже важливо для перелічених застосувань. В обох випадках на ці процеси можуть сильно впливати дефекти кристалічної ґратки та домішки, які суттєво залежать від умов синтезу.

З цієї точки зору монокристалічні плівки $Y_3Al_5O_{12}$:Yb отримані методом рідиннофазної епітаксії розглядаються як альтернатива об’ємним монокристалам завдяки більшій однорідності та досконалості структури плівок [58]. Перевагою плівок над монокристалами є те, що плівки вирощуються за суттєво нижчих температур [58, 176, 231].

Відомо, що наявність іонів Yb^{2+} в кристалах $Y_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+} приводить до скорочення часу життя люмінесцентних переходів в ближній ІЧ ділянці спектра, що суттєво впливає на роботу мікрочіпових лазерів [60]. В той же час, не запропоновано жодного механізму, що пояснив би це явище. З цією метою

вивчали спектри свічення, температурні залежності інтенсивності люмінесценції та термолюмінесценції при збудженні Х-променями плівок вирощених з флюсу Bi_2O_3.

Спектри поглинання плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb у видимій ділянці спектра суттєво залежать від умов їх отримання. Як видно на рис. 4.32 (крива 1), в спектрі поглинання плівки № 6-1, вирощеної з розплаву на основі флюсу Bi_2O_3 (V_p=0,8 мкм/хв), спостерігаються два добре розділені максимуми при 390 і 650 нм. Після відпалу даної плівки на повітрі при 1100 ^{0}C ці смуги поглинання зникли. Плівка такого ж складу (3L-14, V_p=0,44 мкм/хв), отримана при меншій швидкості вирощування, була практично безколірна у видимій ділянці спектра. У плівку 3L-24 (V_p=0,63 мкм/хв) додано незначну кількість CaO з метою перезарядки іонів Yb^{2+}, які утворюються через входження Pt^{4+} з платинового тигля. Легування домішкою кальцію, з концентрацією 0,0032 ат.% в розплаві, забарвлює цю плівку у світло коричневий колір та приводить до виникнення широкої смуги поглинання в УФ ділянці 300-600 нм з максимумом при 350-400 нм. Подібна смуга поглинання раніше спостерігалася в гранатах, активованих двовалентними катіонами і пов'язувалась зі складними дефектами, що включають іони Me^{2+} і кисневі вакансії [221].

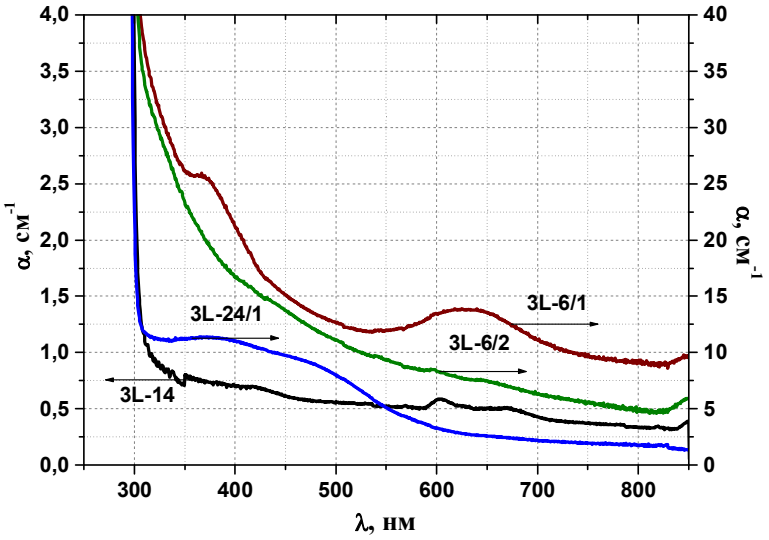


Рис. 4.32. Спектри поглинання серії монокристалічних плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb.

Широкі смуги поглинання при 375 та 625 нм можна пов'язати, з нелокально компенсованими іонами Yb^{2+}. Ця компенсація здійснюється неконтрольованими домішками чотиривалентних катіонів, зокрема Pt^{4+}, що потрапляє в плівку з платинового тигля. Подібні смуги спостерігались в кристалах $Y_3Al_5O_{12}$:Yb,Si і приписувались 4*f*-5*d* переходам в Yb^{2+}.

Різке збільшення коефіцієнта поглинання в УФ ділянці спектра пов'язане з входженням в ґратку гранату домішки вісмуту і пояснюється внутрішньоцентровими переходами $^1S_0 \rightarrow {}^3p_1$ ($\lambda_м$~290 нм) в ртутеподібних іонах Bi^{3+} з великою силою осцилятора, а також перенесенням заряду між домішковими рівнями і зоною провідності [233].

В спектрах свічення досліджуваних плівок при збудженні Х-променями за низьких температур спостерігається широка смуга свічення у видимій ділянці спектра з максимумом в околі 450 нм (рис. 4.33). Форма та інтенсивність цієї смуги випромінювання змінюється від зразка до зразка. Це дало змогу розкласти отриманий спектр свічення на елементарні смуги. На вставці до рис. 4.33 показано результати розкладання цієї смуги на гаусіани. Максимуми відповідних підсмуг люмінесценції, з півширинами ~0,5 еВ, розміщені при 2,95 та 2,54 еВ. В досліджуваних плівках з вмістом ітербію порядку 10 %, не спостерігались смуги з перенесенням заряду, які в кристалах $Y_3Al_5O_{12}$:Yb знаходяться при 330 і 500 нм. Раніше було встановлено [234], що такі смуги виникають в плівках при більш високому вмісті ітербію, зокрема в $Y_3Al_5O_{12}$:40%Yb. Смуга 2,54 еВ (488 нм) була виявлена в плівках $Y_3Al_5O_{12}$:Yb вирощених з PbO-флюсу [234] і пов'язувалась з переходами в Yb^{2+}-іонах. Смуга 2,95 еВ (420 нм) виникає тільки в плівках, вирощених з Bi_2O_3-флюсу, де спостерігається інтенсивна смуга поглинання при 290 нм. Ці смуги поглинання і люмінесценції можуть бути ідентифіковані як переходи в Bi^{3+}-іонах, що заміщають Y^{3+} в регулярних вузлах гратки [233].

В спектрах свічення при збудженні Х-променями також спостерігається випромінювання в ближній ІЧ ділянці спектра з максимумом при 1030 нм, яке зумовлене внутрішньоцентровими $^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ переходами в іонах Yb^{3+}.

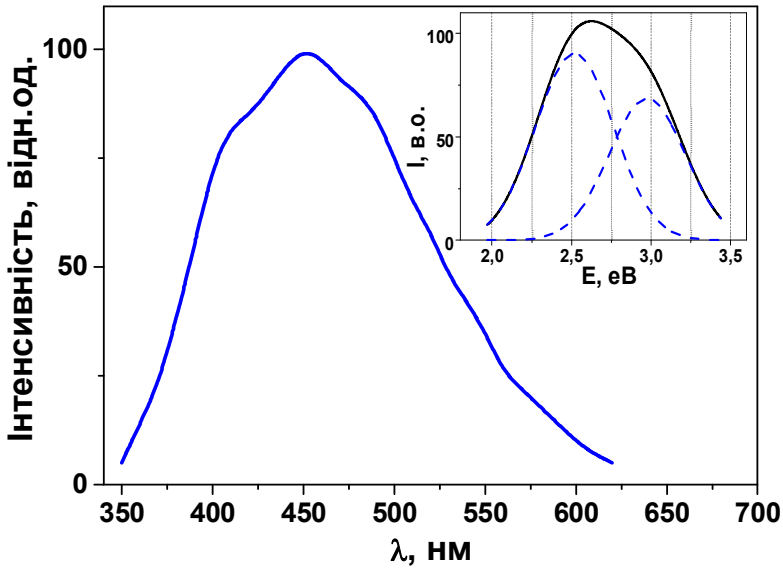


Рис. 4.33. Спектр свічення монокристалічної плівки $Y_3Al_5O_{12}$:Yb (3L-14) при збудженні X-променями при 90 К. На вставці до рисунка представлено розкладання спектра свічення на елементарні смуги.

На рис. 4.34 (крива 1) наведено температурну залежність інтенсивності свічення $Y_3Al_5O_{12}$:Yb в ІЧ ділянці спектра при збудженні X-променями. В інтервалі температур від 300 до 400 К інтенсивність ІЧ свічення іонів Yb^{3+} в цій смузі залишається сталою. При температурах T<300 К спостерігається помітне зменшення виходу свічення, яке при температурі близькій до 100 К складає 20-25 % від інтенсивності в області кімнатної температури. Подібну залежність інтенсивності ІЧ-випромінювання отримано в роботі [235].

Крива 2 на рис. 4.34 ілюструє температурну залежність інтенсивності видимого свічення $Y_3Al_5O_{12}$:Yb в смузі з максимумом в околі 480 нм при збудженні X-променями. Слід відзначити, що при температурах T>160 К спостерігається стрімке зменшення виходу свічення аж до повного її гасіння при T>270 К.

Залежність $\ln(I_0/I_T-1)=f(10^3/T)$ для смуги 480 нм, яка представлена на рис. 4.35 свідчить про те, що виконується закон Мотта, характерний для внутрішньоцентрового та зовнішнього гасіння. Отримане значення енергії активації температурного гасіння становить E_a=0,28 еВ.

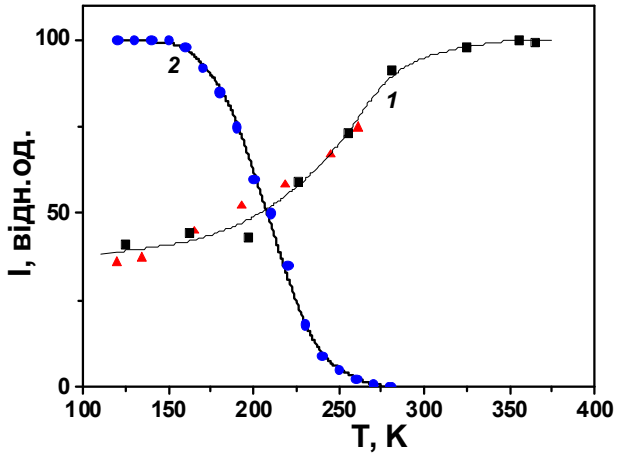


Рис. 4.34. Температурні залежності інтенсивності свічення монокристалічних плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb *1* - *f-f* переходи в іонах Yb^{3+} (квадратики – при нагріві, трикутники – при охолоджені); *2* – смуга люмінесценції 480 нм.

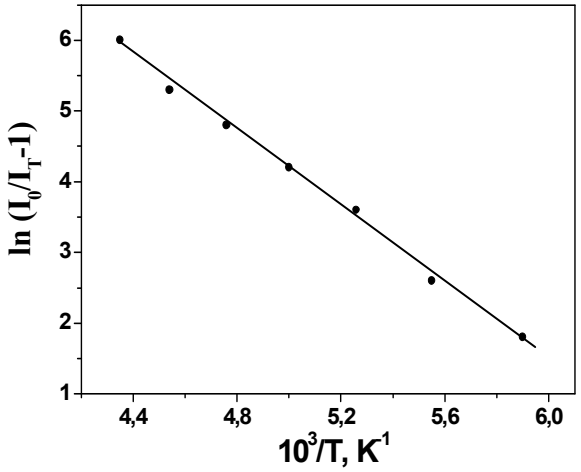


Рис. 4.35. Розрахунок енергії активації температурного гасіння смуги свічення 480 нм.

На рис. 4.36а наведено криву ТСЛ плівки $Y_3Al_5O_{12}$:Yb (3L-14) отриманої після опромінення Х-променями при 100 К в інтегральному режимі реєстрації інтенсивності. ТСЛ вимірювалась в лінійному режимі нагріву зі швидкістю зміни температури 0.2 К/с. Крива отримана як різниця між ТСЛ структури плівка/підкладка і самої підкладки. На кривій ТСЛ цієї монокристалічної плівки спостерігається єдиний максимум при 165 К.

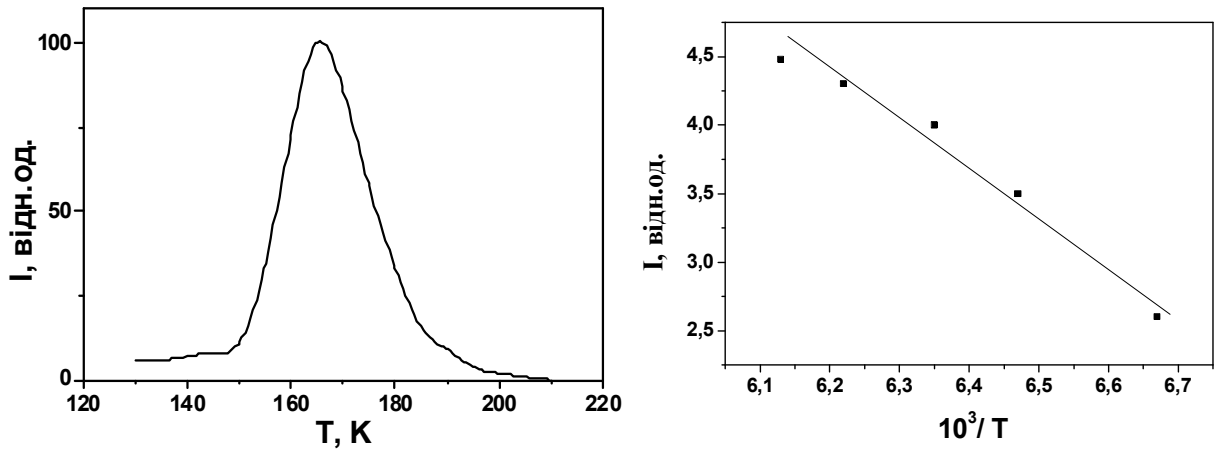


Рис. 4.36. Крива ТСЛ монокристалічної плівки $Y_3Al_5O_{12}$:Yb (а) та залежність логарифма інтенсивності свічення на початковій ділянці максимуму ТСЛ при 162 К від 10^3/T (б).

Розрахунок глибини залягання пасток, які проявляються в цьому максимумі ТСЛ проводився з графічної залежності $\ln I = f(10^3/T)$ представленої на рис. 4.36б і побудованої для наростаючої гілки максимуму. Розрахована глибина залягання електронних пасток становить E_a=0,25 еВ. Отримане значення добре корелює з енергією температурного гасіння смуги свічення з максимумом при 480 нм, що є доказом рекомбінаційного походження цієї смуги.

Слід відзначити, що легування епітаксійних плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb домішкою кальцію приводить до значного зменшення (більш ніж на порядок) інтенсивності максимуму при 165 К.

Представлені дані вказують на існування рекомбінаційних каналів, які конкурують зі збудженням $^2F_{5/2}$ станів іонів Yb^{3+}. У досліджуваних епітаксійних плівках $Y_3Al_5O_{12}$:Yb домінує рекомбінаційне свічення пов’язане з існуванням Yb^{2+} іонів, які можуть стабілізуватися шляхом локальної і нелокальної компенсації заряду.

Смуга випромінювання при 488 нм, може бути пов’язана з локально компенсованими іонами Yb^{2+}. Останні існують у вигляді асоціатів Yb^{2+} та F^+ центрів, що виникають при наявності кисневих вакансій.

Послідовне захоплення електрона і рекомбінація дірки завершується випромінюванням згідно схеми:

$$(Yb^{2+}\text{-}F^{+})e+p \rightarrow (Yb^{2+}\text{-}F^{+})ep \rightarrow (Yb^{2+}\text{-}F^{+})+h\nu_{480}$$

Рекомбінаційний механізм збудження *f-f* переходів в іонах Yb^{3+} виключає захоплення електрона з утворенням центра Yb^{2+} і наступну рекомбінацію з ним дірок. Термічна делокалізація електронів з асоціатів (Yb^{2+}-F^{+}) спричиняє гасіння люмінесценції в смузі 488 нм при температурах вищих за 160 К. Одночасно підсилюється рекомбінаційна складова збудження Yb^{3+} в області *f-f* переходів і зростає інтенсивність ІЧ випромінювання.

4.7. Внутрішньоцентрова люмінесценція епітаксійних плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb

Для дослідження ІЧ люмінесценції було підібрано епітаксійні плівки $Y_3Al_5O_{12}$, співмірної товщини (~100 мкм), леговані іонами Yb^{3+} з концентрацією ітербію в розплаві ~15%, отримані за різних температур росту (№1 при T_p=940°C та №2 T_p=1040°C). Плівки були вирощенні з розплаву на основі Bi_2O_3.

В спектрі збудження ФЛ епітаксійних плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb (рис.3.37), вирощених при температурах T_p=940°C і 1040°C, спостерігаються два основних максимуми на довжинах хвиль 940 та 968 нм, які є характерними для *f-f* переходів у іонах Yb^{3+} [53, 57, 58]. Слід зауважити, при створенні тонких дискових лазерів на основі $Y_3Al_5O_{12}$:Yb , саме в цих смугах здійснено лазерне збудження. В кристалічному полі граната основний енергетичний рівень $^2F_{7/2}$ розщеплюється на чотори підрівні, а збуджений рівень $^2F_{5/2}$ розщеплюється на три підрівні, на яких може реалізуватися лазерне збудження.

У спектрі свічення обох епітаксійних плівок у спектральному діапазоні 980-1100 нм спостерігаються характерні випромінювальні переходи в 4*f* конфігурації іонів Yb^{3+}, що розташовані в додекаедричних позиціях структури гранату (рис.3.38). При збільшенні температури росту від 940°C (плівка №1) до 1040°C (плівка №2), інтенсивність свічення на довжині хвилі 1030 нм зменшується майже на 50%. Ця зміна інтенсивності свічення пояснюється тим, що збільшення температури росту епітаксійної плівки призводить до збільшення імовірності появи структурних дефектів (зокрема, кисневих вакансій) та

домішок, які є компонентами флюсу. Іншою причиною є зменшення коефіцієнту входження (сегрегації) іонів ітербію при підвищенні температури росту плівок.

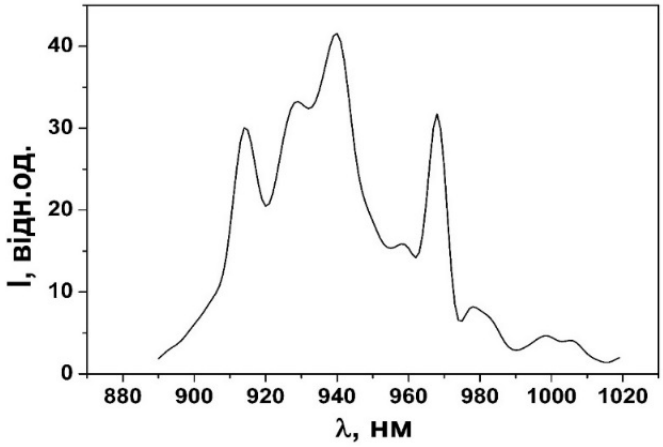


Рис.3.37. Типовий спектр збудження епітаксійних плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb в ІЧ (а) та УФ (б) ділянках спектра при реєстрації ФЛ на 1030 нм.

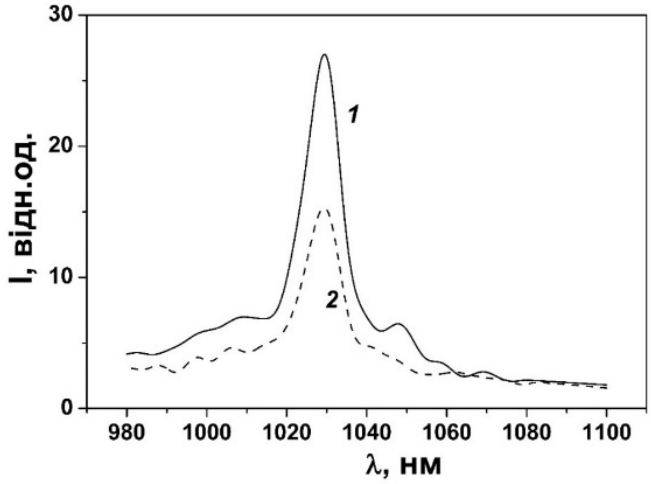


Рис.3.38. Спектр ФЛ епітаксійних плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb, отриманих за різних температур росту, при збудженні 968 нм (*1*- T_p=940°C, *2*- T_p=1040°C).

Кінетика загасання ФЛ іонів Yb^{3+} в епітаксійних плівках отриманих за різних температур росту при збудженні на 968 нм і реєстрації люмінесценції на довжині хвилі 1030 нм описується моноекспоненційним законом. Розраховані значення часів загасання ФЛ іонів Yb^{3+} в епітаксійних плівках, отриманих при температурах росту T_p=940°C (плівка №1) та T_p=1040°C (плівка №2), становлять 750 та 525 мкс відповідно. Зменшення часу загасання пов'язане як із входженням компонентів розплаву (іонів Bi^{3+}) та наявністю структурних дефектів, так і зі

зміною валентного стану іонів ітербію $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$, які суттєво впливають на час життя іонів Yb^{3+} у збудженому стані.

Для отримання більшої інтенсивності свічення плівку №2, вирощену при T_p=1040°C було відпалено на повітрі при температурі 1000°C протягом 20 годин. Зміну інтенсивності свічення вихідної та відпаленої плівки представлено на рисунку 3.39. Зміна інтенсивності свічення пояснюється тим, що під час відпалювання плівок в атмосфері кисню відбувається перезарядка іонів $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ та "заліковування" кисневих вакансій, присутніх у вихідній плівці.

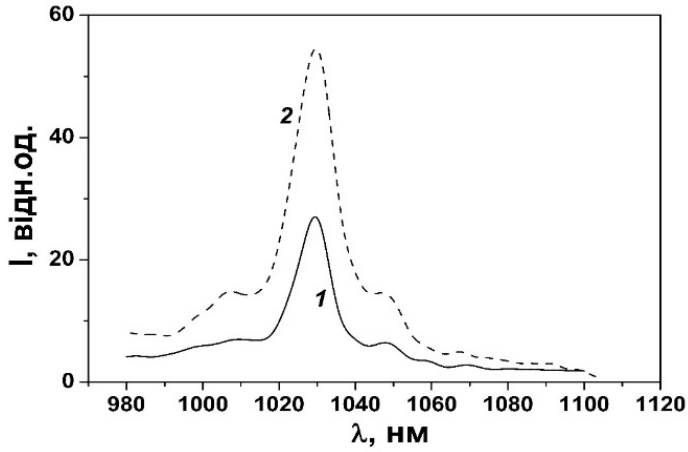


Рис.3.39. Вплив відпалу на повітрі на спектр ФЛ епітаксійної плівки $Y_3Al_5O_{12}$:Yb, вирощеної при T_p=1040°C, при збудженні 940 нм (1-вихідна, 2-відпалена).

Час життя іонів Yb^{3+} у збудженому стані зростає після відпалу плівок в атмосфері кисню. Отриманий для плівки №2 (T_p=1040°C) час життя становить 952 мкс (рис.3.40) і є близьким до часу загасання іонів Yb^{3+} в монокристалах гранатів. Слід відзначити, що під час термічної обробки на повітрі "заліковуються" кисневі вакансії (F- та F^+-центри), а валентність іонів ітербію зростає з 2+ до 3+. При цьому, кожна наступна обробка на повітрі чи в атмосфері кисню покращує структурну досконалість плівок $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$.

Отже, час загасання ФЛ іонів ітербію у зарядовому стані 3+ можна використовувати для оцінки якості епітаксійних плівок, оскільки його скорочення пов'язане з існування додаткових каналів релаксації збуджених станів іонів Yb^{3+}.

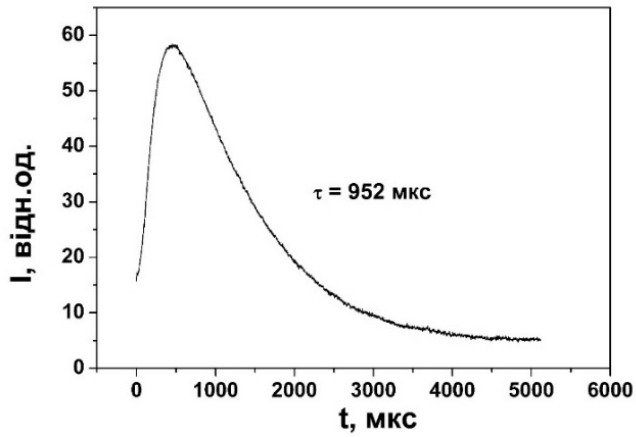


Рис. 3.40. Кінетика загасання ФЛ іонів Yb^{3+} в епітаксійній плівці №2 ($T_р$=1040°C), відпаленій на повітрі при 1000°C протягом 20 год ($\lambda_{люм}$=1030 нм, $\lambda_{збудж}$=968 нм).

4.8. Вплив відпалу та концентрації ітербію на фотолюмінесценцію нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb

Нанопорошки ітрій алюмінієвого гранату $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), а також а оптично прозора кераміка на їх основі, активовані іонами рідкісноземельних або перехідних металів, на даний час, є одними із найперспективніших матеріалів для світловипромінюючих пристроїв та перетворювачів оптичного випромінювання.

Відомо, що точкові дефекти, такі як катіонні дефекти заміщення або вакансії кисню, є поширеними в рідкісноземельних алюмінатах як із гранатовою, так і з перовскітною структурою [236]. Однак матеріали, наноматеріали завдяки вищій термодинамічній рівновазі процесу синтезу, мають меншу кількість таких структурних дефектів порівняно з матеріалами, вирощеними із розплаву [67, 68].

Нижче представлено результати вивчення фотолюмінесцентних властивостей нанопорошків, легованих з різною концентрацією іоні Yb^{3+} (5, 10, 15 і 30 ат.%), синтезованих золь-гель методом. Вихідні нанопорошки були прожарені при 1000°C. Також для досліджень використовувались нанопорошки відпалені на повітрі при протягом 20 годин при 1200°C.

Спектри збудження фотолюмінесценції серії вихідних нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb за кімнатної температури представлені на рис. 4.41. Два основних

максимуми збудження в ІЧ-ділянці спектра розташовані на 916 і 939 нм. Крім того, спостерігається ряд менш інтенсивних ліній між 860 і 1000 нм. Ці спектри корелюють з результатами, повідомленими раніше для цього матеріалу [58, 68] і відповідають переходам від основного стану $^2F_{7/2}$ до збудженого стану $^2F_{5/2}$ іона Yb^{3+}. Як відомо, одиночні іони Yb^{3+} мають лише два енергетичні стани з штарківськими рівнями, які зазвичай позначені від 1 до 4 ($^2F_{7/2}$) та від 5 до 7 ($^2F_{5/2}$) (див., наприклад, [69]).

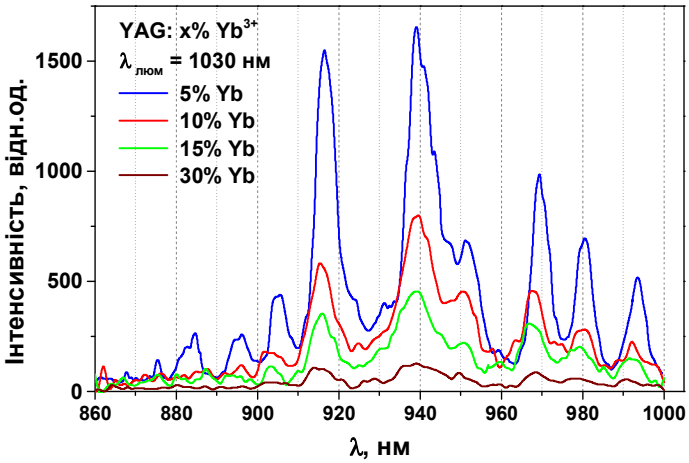


Рис. 4.41. Спектри збудження фотолюмінесценції серії вихідних нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb з різним вмістом іонів Yb^{3+}, зареєстрованих за кімнатної температури при довжині хвилі 1030 нм.

Спектри ФЛ вихідних нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb показані на рис. 4.42. Усі досліджені нанопорошки, леговані Yb^{3+}, демонструють характерне випромінювання іонів Yb^{3+} (перехід $^2F_{5/2}$-$^2F_{7/2}$) в ближній ІЧ-ділянці при збудженні в діапазоні 920-960 нм. Слід зазначити, що не спостерігали суттєвих відмінностей у спектрах збудження та випромінювання між відповідними зразками, синтезованими та відпаленими при 1200°C. Однак інтенсивність фотолюмінесценції після відпалу при 1200°C зросла приблизно вдвічі (Таблиця 2). Таке збільшення інтенсивності фотолюмінесценції для серії нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb відпалених при 1200°C може бути викликане збільшенням розмірів зерен і, таким чином, зменшенням ефекту міжзеренних границь.

Незважаючи на те, що загальна інтенсивність свічення зменшується зі збільшенням вмісту ітербію, відносна інтенсивність ліній в інтервалі 960-1020 нм зростає для серії вихідних нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb (Рис. 4.42). Це можна пояснити розташуванням іонів Yb^{3+} в іншому кристалографічному положенні, ніж додекаедр, тобто існуванням центрів Yb^{3+}_{Al1}, відносна концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту ітербію (Таблицю 4.2). У той же час для відпалених при 1200°C нормовані спектри ФЛ практично однакові у всьому діапазоні випромінювання Yb^{3+}, що підтверджує існування одного типу центрів Yb після відпалу.

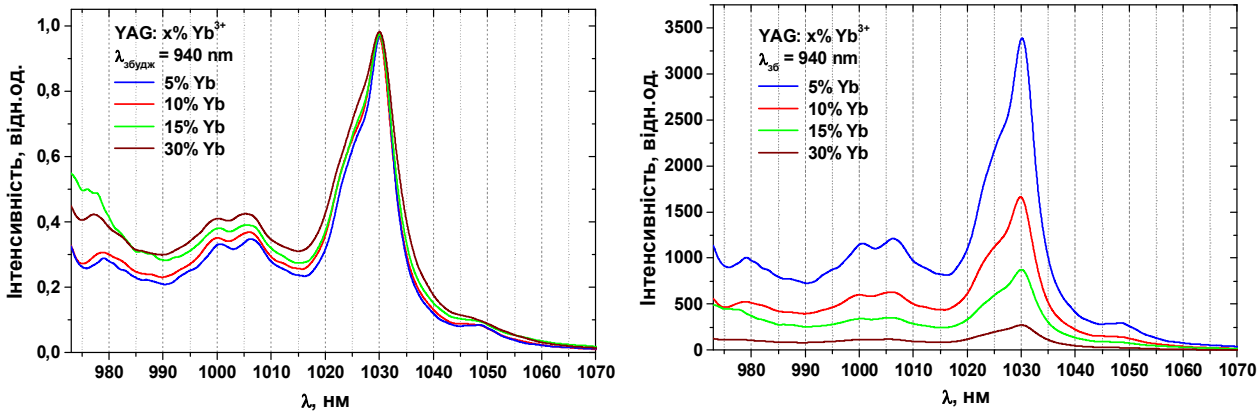


Рис. 4.42. Спектри ФЛ серії вихідні нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb, зареєстровані за кімнатної температури при збудженні 940 нм.

Відповідно до роботи [237], залежність між інтенсивністю ФЛ (I) та концентрацією активатора (x) може бути виражена як:

$$I = Ax(1-x)^Z, \tag{4.3}$$

де A - константа для даного матеріалу, Z - кількість найближчих катіонів, що оточують центр люмінесценції. При цьому початкова концентрація гасіння фотолюмінесценції дорівнює $1/(1+Z)$. Рівняння (4.3) можна переписати таким чином:

$$\lg(I/x) = Z\lg(1-x) + C, \tag{4.4}$$

де $C = \lg A$.

Залежності $\lg(I/x)$ від $\lg(1-x)$ для досліджуваних серій нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb з використанням даних, представлених у таблиці 4.2, показані на

рис. 4.43. Нахил Z, визначений за допомогою лінійної апроксимації, становить 13,29 для синтезованих нанопорошків та 13,79 для нанопорошків відпалених при 1200°C. Слід зазначити, що в структурі $Y_3Al_5O_{12}$ катіон Y у першому оточенні має 14 найближчих катіонів (4·Y+4·Al1+6·Al2), тоді як катіон Al1 має 12 (6·Y+6·Al2). Таким чином, трохи менше значення Z для серії синтезованих нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb може додатково засвідчити, що незначна частина іонів Yb^{3+} займає позиції Al1. Одночасно розрахована початкова концентрація гасіння фотолюмінесценції становить 7,0 та 6,8% для серій нанопорошків синтезованих та відпалених при 1200°C відповідно.

Таблиця 4.2

Значення часів загасання свічення Yb^{3+} та інтенсивності фотолюмінесценції серії вихідних та відпалених при 1200°C нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb.

	$Y_3Al_5O_{12}$:Yb Синтезовані нанопорошки			$Y_3Al_5O_{12}$:Yb Відпалені нанопорошки	
Вміст Yb^{3+}	τ_1, мкс	τ_2, мкс	Інтенсивність ФЛ при 1030 нм	τ, мкс	Інтенсивність ФЛ при 1030 нм
5 %	523	915	3481	564	7273
10 %	140	319	1712	172	3518
15 %	72	154	898	83	1749
30 %	20	115	277	27	498

Згідно з теорією Декстера [238], передача енергії між рідкісноземельними іонами може протікати через обмінний механізм та багатополюсну взаємодію (multipole-multipole interaction). Для того, щоб визначити механізм гасіння фотолюмінесценції нанопорошків Yb^{3+} при високій концентрації активатора, співвідношення між інтенсивністю випромінювання (*I*) та концентрацією іонів Yb^{3+} (x) можна записати як:

$$I / x = k\left(1 + \beta(x)^{s/3}\right)^{-1}, \tag{4.5}$$

де k та β - константи, s позначає ряд електронних багатополюсних взаємодій, s=6, 8, 10 для диполь-дипольних (d-d), дипольно-квадрупольних (d-q) та квадрупольно-квадрупольних (q-q) взаємодій, відповідно [238].

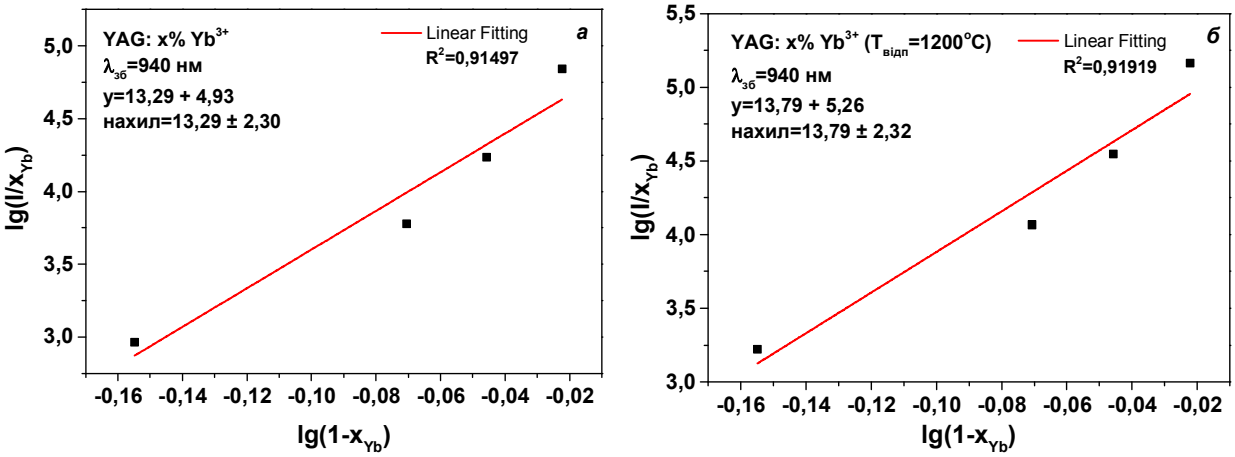


Рис. 4.43. Логарифмічні залежності $\lg(I/x)$ як функції $\lg(1-x)$ для досліджуваних серій нанопорошнів $Y_3Al_5O_{12}$:Yb: вихідних (а) та відпалених при 1200°C (б).

Залежності $\lg(I/x)$ від $\lg(x)$ для досліджуваних нанопорошків наведені на рис. 4.44. Нахил −s /3, отриманий з лінійної апроксимації, становить –2,66 та –2,78 для вихідних та відпалених при 1200°C нанопорошнів $Y_3Al_5O_{12}$:Yb, відповідно. Отже, розраховане значення s, для цих серій нанопорошків, рівне 7,98 та 8,35, відповідно. Ці результати вказують на те, що основний механізм концентраційного гасіння фотолюмінесценції для іонів Yb^{3+} у досліджуваних нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}$, можна віднести до дипольно-квадрупольної (d-q) взаємодії.

Кінетика загасання фотолюмінесценції Yb^{3+} за кімнатної температури для обох серій нанопорошків показана на рис. 4.45. Як видно з рисунків, загасання поступово скорочується із збільшенням вмісту ітербію від 5 до 30 ат.%. Слід зазначити, що кінетика загасання фотолюмінесценції для серії вихідних нанопорошків (рис. 7а) не є моноекспоненційною і може бути апроксимована двома компонентами з характерними часами загасання, наведеними в таблиці 4.2. При цьому, кінетику загасання для нанопорошків відпалених при 1200°C можна добре апроксимувати одинарною експонентою з часом загасання, співмірним з більш швидкою складовою для вихідних нанопорошків. На основі результатів досліджень кристалічної структури [197, 198], можна припустити,

що повільна компонента загасання вихідних нанопорошків може бути пов'язана з іонами Yb^{3+}, що займають позиції Al1 в структурі $Y_3Al_5O_{12}$.

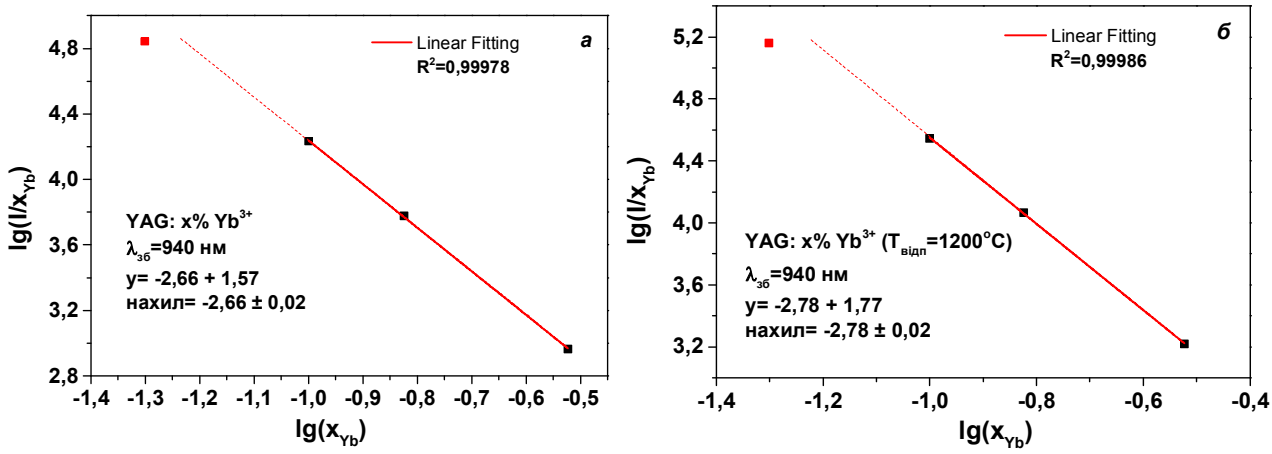


Рис. 4.44. Логарифмічні залежності $\lg(I/x)$ як функції $\lg(x)$ для вихідних (а) та відпалених при 1200°C (б) нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb.

Слід також зазначити, що для досліджених нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb час загасання ФЛ набагато коротший, ніж для монокристалів [239] та епітаксійних плівок [190] $Y_3Al_5O_{12}$:Yb. Подібна різниця між нанопорошками $Y_3Al_5O_{12}$ легованими Yb^{3+} та об'ємними кристалами спостерігалась також у роботі [69]. Це вказує обмеження дифузійної довжини пробігу між іонами Yb^{3+} всередині об'єму нанокристалічних зерен на відміну від великого об'єму кристалів [69].

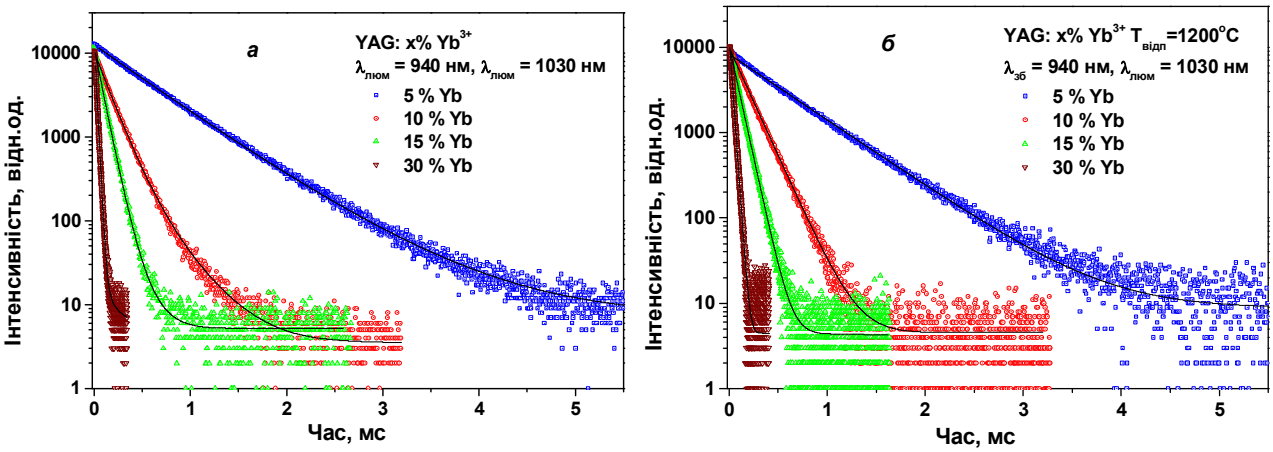


Рис. 4.45. Кінетика загасання фотолюмінесценції Yb^{3+} для вихідних (а) та відпалених при 1200°C (б) нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb з різними концентраціями активатора при збудженні 940 нм та реєстрації 1030 нм.

4.9. Висновки до розділу 4

Люмінесценція при довжинах хвиль 375-600 та 800-900 нм пов'язана із дефектами структури у ґратці гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$. Свічення з максимумом при 720 нм зумовлене $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ переходами в іонах Cr^{3+}. Криві ТСЛ полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ характеризуються наявністю двох складних максимумів за температур 300-425 та 425-550 К. Енергії активації центрів захоплення, розраховані методом початкового підйому та методом "Лущика", для елементарних максимумів ТСЛ в околі 358, 389, 483 та 510 К, корелюють між собою. За виникнення максимумів при 358 та 391 К відповідають іони Cr^{3+}, а за високотемпературні максимуми при 483 та 510 К - власні дефекти структури, пов'язані з вакансіями кисню. Вперше показано, що ТСЛ в температурній області 300-550 К чутлива до насвічування гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ активованого іонами Cr^{3+} видимим світлом.

Моноекспоненційна поведінка загасання ФЛ іонів Cr^{3+} вказує на існування одного типу центрів хрому в епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr. Введення іонів магнію призводить до часткової зміни валентного стану іонів хрому ($Cr^{3+} \rightarrow Cr^{4+}$) і до появи широкої смуги поглинання з максимумом на 860 нм. В сильно легованих плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg виникають вузькі лінії люмінесценції з максимумами при 704 і 706 нм, які можна віднести до іонів хрому в позиціях гратки граната, спотворених іонами кисню або магнію.

В епітаксійних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi, за кімнатної температури, спостерігається інтенсивне випромінювання в синій спектральній ділянці 350-650 нм з максимумом поблизу 460 нм, яке пов'язане з іонами Bi^{3+}. Спектри люмінесценції цих плівок можна розкласти на дві елементарні смуги випромінювання з максимумами 2,37 та 2,78 еВ. При збудженні $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi на 314 нм в смузі збудження іонів Gd^{3+} ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ переходи в іонах Gd^{3+}) спостерігається ефективна передача енергії між $Gd^{3+} \rightarrow Bi^{3+}$. Криві загасання люмінесценції іонів Bi^{3+} для всіх досліджуваних плівок апроксимуються подвійною експоненційною функцією зі значеннями часів життя люмінесценції 25 ± 5 нс та 1,2 ± 0,2 мкс.

Кристалофосфор $Gd_3Ga_5O_{12}$, активований іонами Tb^{3+}, ефективно випромінює світло у всій видимій ділянці спектра під дією УФ та високоенергетичного збудження Х-променями. При концентрації іонів Tb^{3+} 0,1 мол.% переважає “фіолетово-синє” випромінювання (переходи $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$) з найбільш інтенсивною смугою в околі 382 нм (переходи $^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$). При зростанні концентрації Tb^{3+} до 1,0мол.% спостерігається збільшення інтенсивності “зеленого” свічення (переходи $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$) з домінуючою лінією при 545 нм (переходи $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). При понижені температури спостерігається збільшення інтенсивності люмінесценції іонів Tb^{3+} на всій спектральній ділянці 350-900 нм та незначний перерозподіл відносної інтенсивності окремих смуг свічення. Інтенсивність свічення нанокерамік зростає порівняно з полікристалами і залежить від вмісту ПЕГ.

Смуга свічення з максимумом в околі 480 нм пов’язується з іонами Yb^{2+}, розташованими поряд з дефектами вакансійного типу, а її інтенсивність залежить від умов вирощування монокристалічних плівок $Y_3Al_5O_{12}$:Yb. Особливості температурних залежностей інтенсивності *f-f* переходів пов’язуються з різними каналами збудження рекомбінаційного свічення.

Встановлено, що зі зростанням температури росту плівок $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ інтенсивність ІЧ люмінесценції та час життя іонів ітербію зменшуються. Це пояснюється збільшенням кількості структурних дефектів та домішок (компонентів флюсу), а також зменшенням концентрації активаторних іонів Yb^{3+}. Відпал вихідної плівки на повітрі при температурі 1000°C протягом 20 годин зумовлює зростання інтенсивності люмінесценції при 1030 нм та сталої часу загасання, що пояснюється “заліковуванням” вакансій кисню та перезарядкою іонів ітербію ($Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$).

Втрати енергії збудження в нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ при зростанні концентрації відбуваються за рахунок диполь-квадрупольної взаємодії. Повільна компонента загасання ФЛ Yb^{3+} для вихідних нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ віднесена до іонів Yb^{3+}, що займають октаедричні положення іонів Al^{3+} в структурі $Y_3Al_5O_{12}$.

РОЗДІЛ 5. ЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ ШПІНЕЛЕЙ $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4:Mn^{2+}$, Eu^{3+} ТА ГРАНАТУ $Lu_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$

Тривалентний європій відіграє важливу роль як фотолюмінісцентний іон у люмінофорах завдяки вузьким інтенсивним смугам випромінювання в помаранчевій ділянці спектра. Поєднання "помаранчевого" свічення європію із люмінесценцією матриці люмінофорів зі структурою шпінелі у синій спектральній ділянці та "зеленим" випромінюванням іонів Mn^{2+}, дозволяє отримувати люмінофори у видимому діапазоні спектру з кольором наближеним до білого. Незважаючи на значний інтерес до галатів магнію та цинку, з огляду на їх можливе застосування, механізми ФЛ іонів Eu^{3+} та їх входження в матрицю шпінелі все ще залишаються предметом гострих дискусій.

Результати, які відображені у цьому розділі, опубліковані у таких статтях [150, 240-246] та тезах доповідей на конференціях [247-253].

5.1. Особливості фотолюмінесценції та її збудження у полікристалах $MgGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}

На рис. 5.1 показані спектри збудження люмінесценції полікристалів $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, Eu^{3+} при реєстрації свічення на 430, 505 та 618 нм. Люмінесценція матриці галату магнію, одночасно легованого іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} при λ_p=430 нм демонструє дві смуги збудження з низькою відносною інтенсивністю.

Збудження люмінесценції іона марганцю в $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, Eu^{3+} (λ_p=505 нм) представлене інтенсивною смугою в області краю фундаментального поглинання 230-320 нм. Додаткове введення у структуру $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ іонів європію спричиняє зростання інтенсивності короткохвильової смуги збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} більше ніж на порядок, а також до зміщення (на ~10-15 нм) цієї смуги в сторону менших довжин хвиль. Складна смуга збудження в спектральній ділянці 320-440 нм майже не спостерігається на фоні інтенсивної короткохвильової смуги

збудження люмінесценції марганцю. Характер спектру збудження люмінесценції при λ_p=505 нм у $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, Eu^{3+} корелює із спектром поглинання $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ [245]

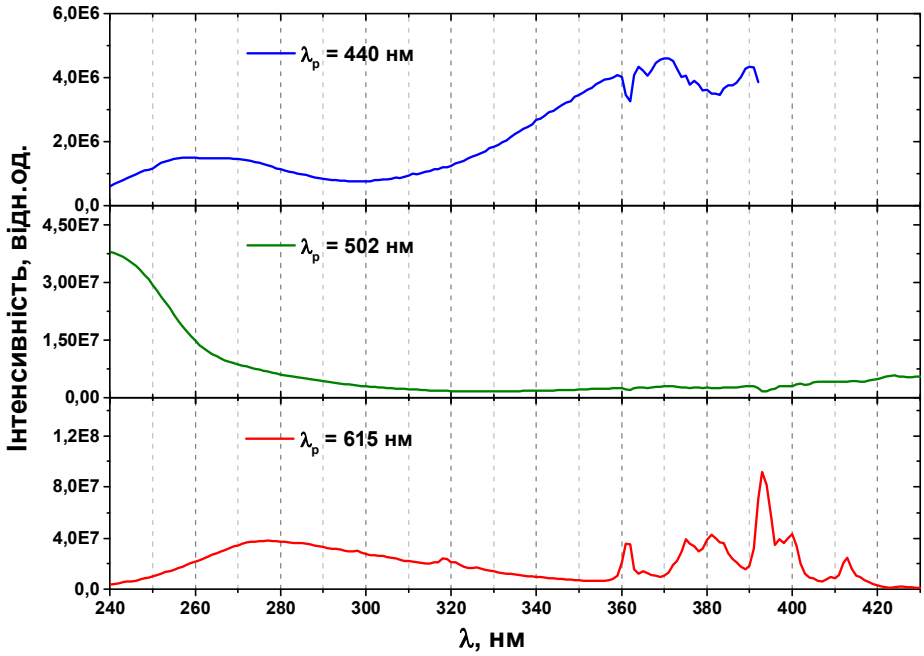


Рис. 5.1. Спектри збудження люмінесценції в $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+} та 4мол.% Eu^{3+}, отримані за різних довжин хвиль реєстрації.

Свічення іонів європію на 618 нм збуджується в широкій смузі 230-350 нм з максимумом поблизу 280 нм, що пов'язана з перенесенням заряду від іонів O^{2-} до активатора Eu^{3+} [82]. Невеликий максимум при 318 нм відповідає внутрішньо-центровим переходам $^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$ в іонах Eu^{3+}. Також, на спектрі (рис. 5.1) наявні й інші лінії збудження *f-f* переходів в іонах європію. Найбільш інтенсивною є лінія збудження люмінесценції при 393 нм (переходи $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), яка оточена менш інтенсивними лініями поблизу 360 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$) та 412 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$). Лінія в околі 380 нм, складається з нерозділених смуг з максимумами на 376 та 382 нм і відповідає переходам $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ в іонах Eu^{3+}. Поряд з цим, спостерігаються *f-f* лінії збудження європію, що відповідають переходам $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (461 нм) та $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (530 нм) [98, 101].

Спектри ФЛ полікристалів $MgGa_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, отримані при збудженнях випромінюванням на 260, 280 та 393 нм, показані

на рис. 5.2. З приведених спектрів видно, що зміна довжини хвилі збуджуючого світла спричиняє перерозподіл інтенсивності між смугами свічення матриці (350-475 нм), люмінесценції іонів Mn^{2+} (475-575 нм) та Eu^{3+} (575-650 нм).

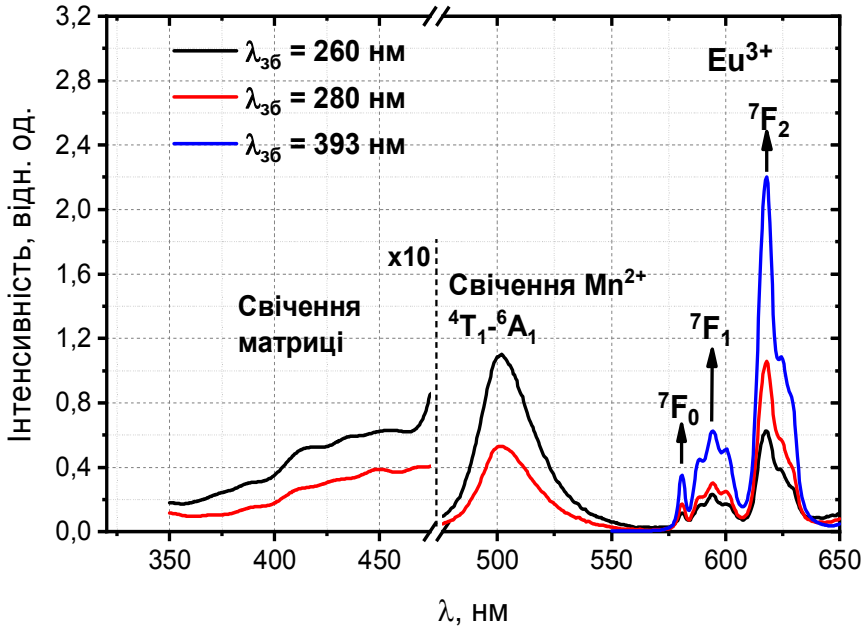


Рис. 5.2. Спектри фотолюмінесценції полікристалів $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 4мол.% Eu^{3+}, отримані за різних довжин хвиль збуджуючого випромінювання.

Слід зазначити, що після впровадження іонів Eu^{3+} у $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, свічення матриці суттєво слабшає відносно свічення іонів Mn^{2+}. Тоді як одночасне легування іонами марганцю та європію приводить до різкого зростання інтенсивності люмінесценції іонів марганцю. Відомо, що електронні переходи $^4T_1$-$^6A_1$ в іонах Mn^{2+} чутливі до впливу кристалічного поля. У сполуці $MgGa_2O_4$ іони Mn^{2+} розміщені у тетраедрично-координованому поліедрі, що викликає слабке розщеплення цієї смуги. Автори [254] стверджують, що смуга свічення іонів марганцю у шпінелі $MgAl_2O_4$ володіє двома складовими 2,39 (518 нм) і 2,33 еВ (532 нм), які перекриваються і мають півширини 0,09 та 0,15 еВ відповідно. Зважаючи на переважаюче збудження іонів марганцю в області фундаментального поглинання, припускається, що ці іони володіють більш складним механізмом збудження люмінесценції, який включає рекомбінаційні процеси. Зростання збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} в області краю фундаментального поглинання (рис. 5.1) та відповідне збільшення

інтенсивності смуги свічення (рис. 5.2), можна пояснити тим, що одночасне легування іонами Eu^{3+} та Mn^{2+} впливає на ефективності свічення іонів Mn^{2+} за рахунок рекомбінаційної складової збудження [255].

Люмінесценція іонів Eu^{3+} у полікристалах $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 4мол.% Eu^{3+} показує кілька вузьких ліній на 580 нм ($^5D_0$–$^7F_0$), 593 нм ($^5D_0$–$^7F_1$) та 618 нм ($^5D_0$–$^7F_2$). Відсутність центру симетрії *4f* орбіталей у іонах Eu^{3+} приводить до перекриття їх хвильових функцій із протилежними їм орбіталями. Як наслідок виникають електричні дипольні та магнітні дипольні переходи. Усі парні значення *j* у переходах $^5D_0$–^7F_j відносяться до електричних дипольних переходів, а непарні зумовлені магнітними дипольними переходами. Електричні дипольні переходи, включаючи $^5D_0$–$^7F_2$, чутливі до локального оточення іонів Eu^{3+}, при цьому магнітні дипольні переходи практично не чутливі до зміни оточення [101, 150].

Отже, форма спектру випромінювання іонів Eu^{3+} залежить від локальної симетрії позицій Eu^{3+} в ґратці. Згідно з теорією Джадда-Офельта, магнітний дипольний перехід при ~ 593 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), приписується іонам, що займають позиції з вищою симетрією, тоді як електричні дипольні переходи в околі 617 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) виникають від іонів Eu^{3+} в місцях із нижчою симетрією. Чим більш асиметричним є локальне оточення навколо іона Eu^{3+}, тим вища інтенсивність електричних дипольних переходів.

Використовуючи відношення інтенсивності електричних дипольних переходів $^5D_0$–$^7F_2$ до інтенсивності магнітних дипольних переходів $^5D_0$–$^7F_1$, було оцінено ступінь асиметрії локального оточення іонів Eu^{3+}, що становить 3,4. Це, в свою чергу, підтверджує спотворення симетрії у позиціях розташування іонів Eu^{3+}. Слід зазначити, що величина асиметрії розрахована з відношення площ відповідних груп ліній становить ~2,7.

Проведено дослідження люмінесцентних властивостей серії полікристалів $MgGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05 мол.% іонів Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+} (0…8 мол.%). Виявлено, що характер смуг свічення не практично залежить від концентрації іонів європію. Крім того, спектральне зміщення смуг

свічення не спостерігалося. Як зазначалося вище, введення іонів Eu^{3+} у структуру галату магнію викликає, в першу чергу, зміни у відносній інтенсивності смуги свічення матриці, випромінювання іонів Mn^{2+} та іонів Eu^{3+}. Залежності отримані при $\lambda_{зб}$=260 нм представлені на рис. 5.3.

Вигляд концентраційних залежностей (рис. 5.3) свідчить про існування складних механізмів перенесення енергії збудження у полікристалах $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, x мол.% Eu^{3+}. Зростання концентрації іонів європію приводить до збільшення інтенсивності свічення іонів Eu^{3+} та досягає максимуму при ~4 мол.%. Подальше зростанням концентрації активатора Eu^{3+} викликає зменшення інтенсивності "помаранчевого" свічення за рахунок ефекту концентраційного гасіння люмінесценції. Дана залежність має алогічну форму при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 393 нм.

Одночасне легування іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} позначається і на інтенсивності свічення іонів марганцю, попри те, що їхня концентрація залишається незмінною. Впровадження іонів Eu^{3+} у структуру галату магнію приводить до відчутного зростання інтенсивності свічення іонів Mn^{2+}, при збудженні у ділянці краю фундаментального поглинання поблизу 260 нм. Збільшення інтенсивності смуги свічення Mn^{2+} спостерігається до концентрації ~5 мол.% іонів Eu^{3+}. При більших концентраціях європію має місце різке зменшення ефективності свічення марганцю. В той же час, інтенсивність свічення матриці поступово зменшується при зростанні концентрації іонів Eu^{3+} в структурі сполуки $MgGa_2O_4$. Виходячи з цих даних, а також з аналізу спектрів збудження люмінесценції, можна зробити висновок про значну роль дефектів кристалічної ґратки у перенесенні енергії до іонів активаторів.

Результати отримані за допомогою спектроскопії часів життя позитронів засвідчили, що іони європію займають місця вакансій, що може зменшувати інтенсивність власного свічення матриці. Найбільш імовірно, що іони Eu^{3+} займають вакансії іонів Ga^{3+}. Оскільки, іонний радіус Eu^{3+} є більший, ніж радіуси іонів Ga^{3+} чи Mg^{2+}, тому іони європію додатково спотворюють кристалічну ґратку $MgGa_2O_4$ і можуть зумовлювати утворення вакансій кисню [255].

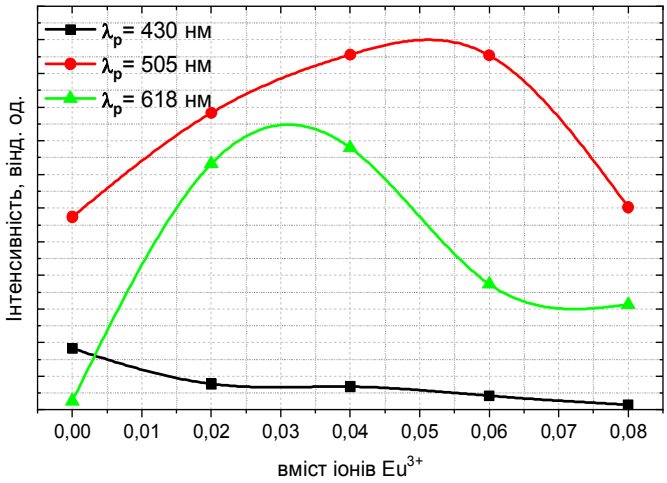
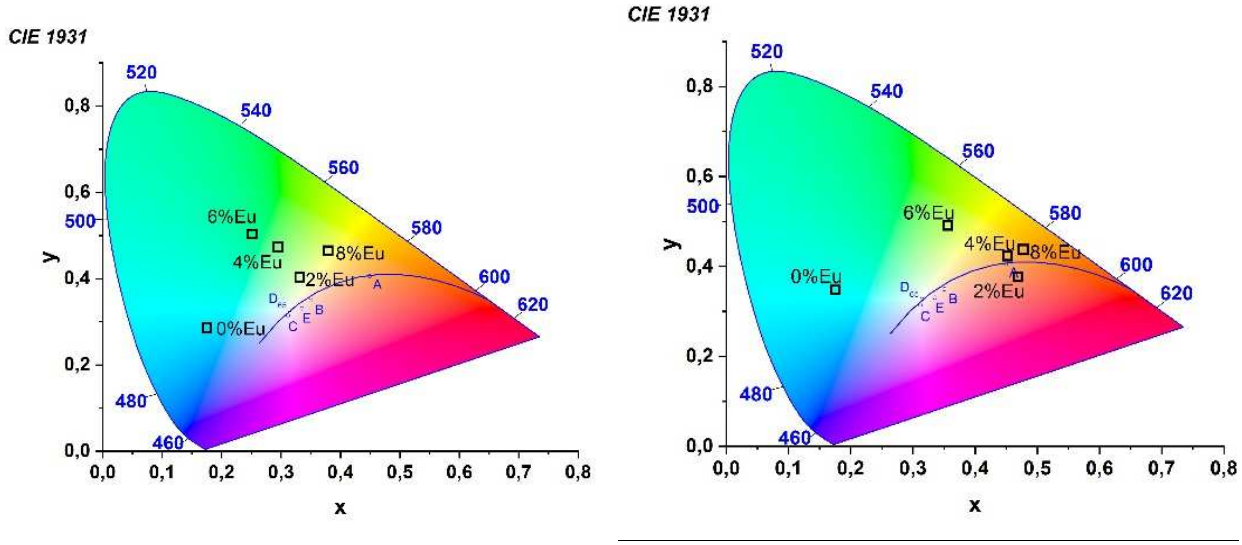


Рис. 5.3. Зміна інтенсивностей свічення матриці $MgGa_2O_4$, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} при збудженні квантами з довжиною хвилі 260 нм залежно від концентрації іонів Eu^{3+}.

Хроматичні діаграми свічення CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) полікристалів $MgGa_2O_4$ із домішкою Mn^{2+} та домішками Mn^{2+} і Eu^{3+} при збудженнях на 260 та 280 нм показані на рис. 5.4. Суцільна синя крива вказує на свічення абсолютно чорного тіла, а точки A, B, C, E – на колір свічення стандартних освітлювачів. D_{65} - це точка ахроматичного білого кольору. При обох збудженнях в області краю поглинання, $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ показує синьо-зелений колір через домінуючий внесок свічення іонів Mn^{2+} у спектральному складі випромінювання $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$. При зміщенні збудження у сторону більших довжин хвиль більший вклад дає свічення матриці, а внесок іонів Mn^{2+} зменшується. Через перекриття смуг збудження матриці та іонів Mn^{2+}, проблематично отримати окремий колір свічення матриці чи іонів марганцю. Отже, ці координати для обох збуджень визначають межі можливих змін кольору для полікристалів $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$.

При збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 260 нм, полікристали з вмістом 2-6 мол.% Eu^{3+} показують колір свічення від жовто-зеленого до зеленого, завдяки переважаючому вкладу смуги свічення іонів Mn^{2+}. Збільшення концентрації європію до 8 мол.% послаблює свічення матриці та марганцю, що супроводжує збільшення внеску випромінювання іонів Eu^{3+} та зміщення кольору

свічення у праву частину колірної діаграми. Як результат комбінації смуг свічення матриці та іонів Mn^{2+}, кераміка без європію показує синьо-зелений колір свічення.



а) б)

Рис. 5.4. Хроматичні діаграми свічення полікристалів $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 0…8мол.% Eu^{3+}, при збудженні випромінюванням (а) 260 та (б) 280 нм.

Хроматична діаграма свічення полікристалів $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 0…8мол.% Eu^{3+}, отримані за збудження в спектральній ділянці максимуму смуги перенесення зарядів $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ (280 нм), показана на рис. 5.4б. При вмісті європію 2 і 4 мол.% полікристали показують свічення помаранчевого кольору поблизу кривої випромінювання абсолютно чорного тіла, що свідчить про перспективність люмінофору для створення джерел видимого світла.

5.2. Кінетики загасання домішкової фотолюмінесценції у полікристалах $MgGa_2O_4$

Крива загасання ФЛ полікристалів $MgGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05мол.% іонів Mn^{2+} і 4мол.% іонів Eu^{3+} при збудженні УФ світлом в області зона-зонних переходів на 240 нм та реєстрації люмінесценції на 505 нм, представлена на рис. 5.5. Отримані дані добре апроксимуються за допомогою двокомпонентної експоненційної функції. Розраховано часи загасання швидкої та повільної компонент, які дорівнюють 3,2 мс та 5,6 мс і відповідають загасанню

люмінесценції іонів Mn^{2+} та асоціатів дефект-Mn^{2+}. Слід наголосити, що загасання люмінесценції Mn^{2+} у зразку $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+} апроксимується моноекспоненційною залежністю зі сталою часу загасання приблизно 7,8 мс за збудження в області внутрішньоцентрових переходів в іонах Mn^{2+} ($\lambda_{зб}$=456 нм) [256]. Враховуючи, що смуги збудження іонів Mn^{2+} і Eu^{3+} у полікристалах $MgGa_2O_4$ є спектрально розділені, скорочення постійної часу загасання люмінесценції іонів Mn^{2+} після легування іонами європію, вказує на існування перенесення енергії збудження між цими активаторами.

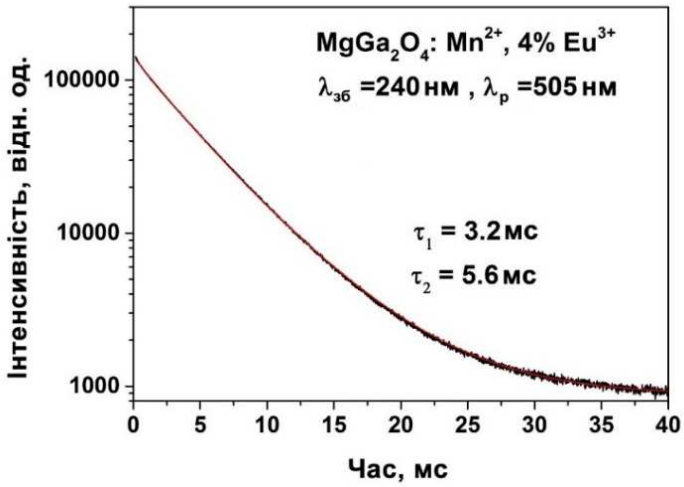


Рис. 5.5. Крива кінетики загасання свічення іонів Mn^{2+} у кераміці $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 4мол.% Eu^{3+} при збудженні на 240 нм та реєстрації люмінесценції на 505 нм.

Криві загасання ФЛ іонів Eu^{3+} для полікристалів $MgGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05мол.% іонів Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+} при збудженні 393 нм, яке відповідає *f-f* переходам в іонах Eu^{3+} та реєстрації свічення на 618 нм, показані на рис. 5.6. Отримані залежності були апроксимовані подвійною експоненційною функцією. Зі збільшенням концентрації іонів Eu^{3+} від 2 до 4 мол.% швидка та повільна компоненти розкладу зменшуються від 0,31 до 0,14 мс та від 1,98 до 0,77 мс відповідно. У полікристалах $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 4мол.% Eu^{3+}, швидка компонента загасання зменшується до 0,14 мс, а повільна майже не змінюється (τ_2 = 0,77 мс) при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 240 нм. Скорочення швидкої компоненти розкладу може бути

свідченням того, що частина енергії збудження передається кристалічній ґратці [240].

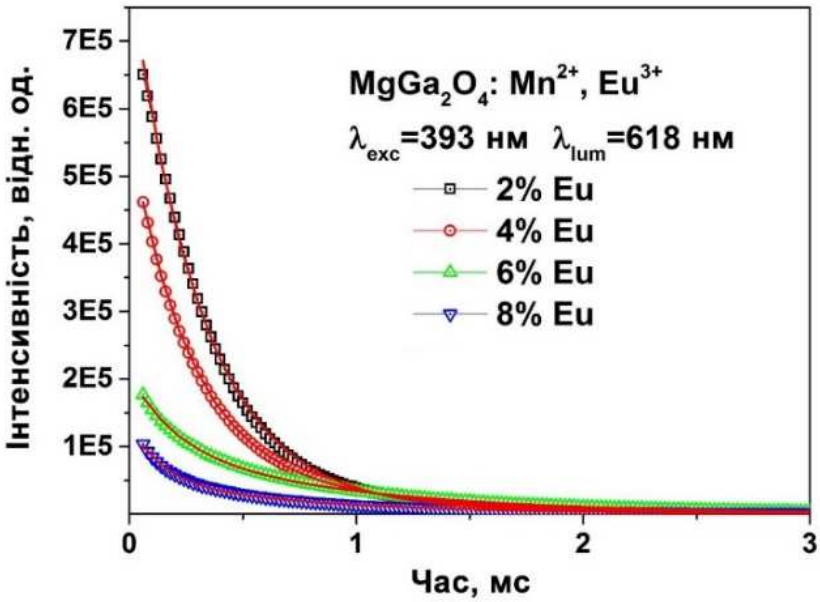


Рис. 5.6. Криві загасання люмінесценції іонів Eu^{3+} у полікристалах $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 2…8мол.% Eu^{3+} при збудженні на 393 нм та реєстрації люмінесценції на 618нм.

Криві загасання люмінесценції для наночастинок $ZnGa_2O_4$:4%Eu^{3+} та $MgGa_2O_4$: 5% Eu^{3+} було проаналізовано за допомогою моноекспоненційного розкладу із часами загасання 0,472 [80] і 0,934 мс [101], відповідно. Тоді як, подвійна експоненційна функція була використана для апроксимації згасання люмінесценції іонів Eu^{3+} у роботі [103]. Друга компонента загасання може бути пов’язана з іонами Eu^{3+}, що займають спотворені октаедричні позиції у структурі галату магнію.

У випадку полікристалів $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 2…8мол.% Eu^{3+} (рис. 5.6) природа загасання є більш комплексною і визначається наявністю принаймні двох механізмів, пов’язаних із розташуванням іонів Eu^{3+} в об’ємі та приповерхневій області.

5.3. Спектри фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції кераміки $ZnGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}

На спектрах збудження люмінесценції, отриманих при λ_p=440 нм у полікристалах $ZnGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+} з різним вмістом іонів Eu^{3+} спостерігається слабка широка смуга в спектральній ділянці 230-300 нм разом із асиметричною широкою смугою збудження, максимум якої розміщений поблизу 370 нм (рис. 5.7а). Впровадження іонів Eu^{3+} зумовлює послаблення інтенсивності збудження в обох смуг, що відрізняється від випадку $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 2…8 мол.% Eu^{3+}.

Спектри збудження люмінесценції матриці чутливі до умов та методів отримання зразків. Зокрема, у [257] показано вплив співвідношення Zn/Ga на спектри збудження люмінесценції при синтезі зразків методом золь-гель. Слід зауважити, що показані на рис. 5.7. спектри збудження люмінесценції матриці мають дві смуги з максимумами поблизу 235 та 370 нм, що корелює із результатом, отриманим авторами роботи [80] для зразків, синтезованих гідротермальним методом, та суттєво відрізняється від даних, представлених в [257].

Спектри збудження люмінесценції іонів Mn^{2+}, отримані при реєстрації свічення на λ_p=505 нм, для полікристалів з різною концентрацією іонів Eu^{3+}, показані на рис. 5.7б. Інтенсивне збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} спостерігається в спектральному діапазоні 230-260 нм. Це підтверджує, сказане вище, що природа збудження люмінесценції іонів марганцю залежить від умов одержання зразків. Легування іонами Eu^{3+} відчутно зменшує інтенсивність збудження свічення іонів Mn^{2+} у $ZnGa_2O_4$:Mn, x·Eu (x=2…4 мол.%), яке при концентраціях Eu^{3+} більших, ніж 6 мол.% практично не проявляється.

У роботах [94, 95], виявлено одну інтенсивну смугу перенесення заряду ($O^{2-}\rightarrow Mn^{2+}$) з різним максимумом поблизу 304 і 286 нм, відповідно. Слабке збудження в ділянці краю фундаментального поглинання та інтенсивну смугу перенесення заряду спостерігали автори [257]. У випадку досліджуваних полікристалів $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+}, смуга перенесення заряду ($O^{2-}\rightarrow Mn^{2+}$) не

спостерігається (рис. 5.7б). Така відмінність може бути викликана використанням різних методів синтезу зразків. Беручи до уваги результати представлені в [254], можна припустити, що смуга перенесення заряду переважає над смугою збудження ФЛ в області фундаментального поглинання у зразках із вищою симетрією аніонних поліедрів. Отже рекомбінаційний механізм домінує у зразках із низькою симетрією поліедрів, при наявності великої кількості структурних дефектів та спотворень. Подібний ефект продемонстровано для $MgGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+}.

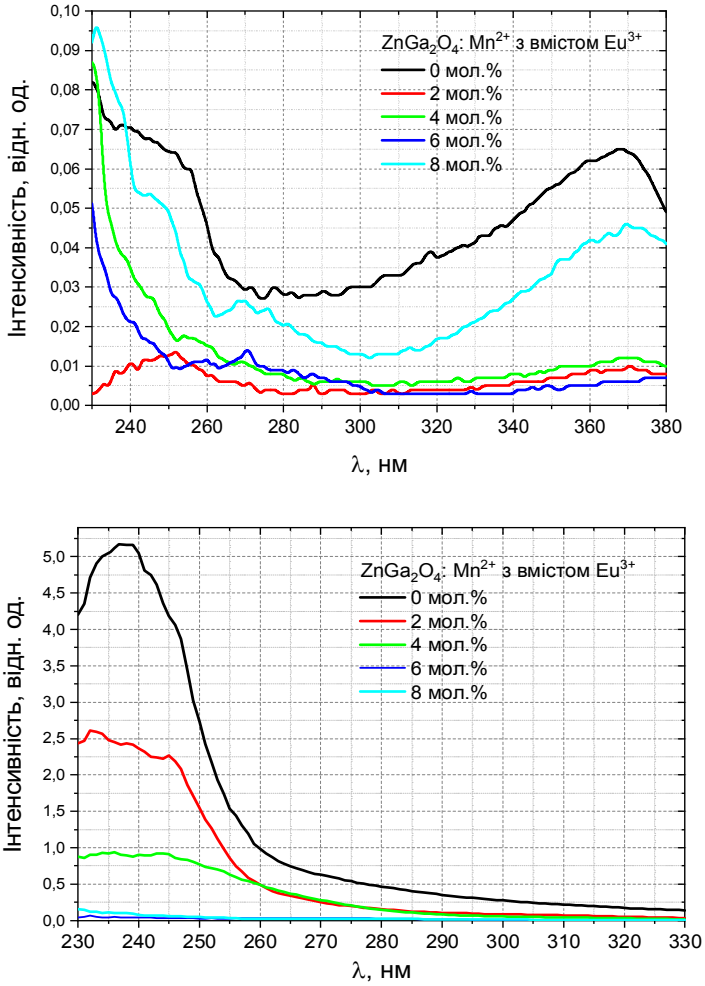


Рис. 5.7. Спектри збудження ФЛ полікристалів $ZnGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+}, отримані при реєстрації свічення на λ_p=440 нм (а) та λ_p=505 нм (б).

Спектри збудження ФЛ іонів Eu^{3+}, при реєстрації свічення на 618 нм, для полікристалів $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, показані на рис. 5.8. Спостерігається широка

смуга збудження у спектральній ділянці 250-350 нм та внутрішньоцентрові *4f-4f* лінії збудження в діапазоні 350-550 нм. Смуга збудження в УФ ділянці володіє асиметрією та відповідає перенесенню заряду $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. У зразках із вмістом іонів європію 2 і 4 мол.%, максимум смуги перенесення заряду спостерігається в околі 275 нм, а подальше зростання концентрації Eu зсуває максимум цієї смуги до 290 нм.

Смуга перенесення заряду має складну природу та містить дві нерозділені підсмуги, згідно тверджень висловлених у роботі [102]. На думку авторів, елементарні смуги, пов'язані із перенесенням заряду до іонів європію, що розміщені у тетраедричних та октаедричних вузлах кристалічної ґратки. Проте, дане припущення не має прямих доказів своєї достовірності. Збільшення концентрації іонів Eu^{3+} веде до зменшення інтенсивності *f-f* збудження, внаслідок концентраційного гасіння люмінесценції [242].

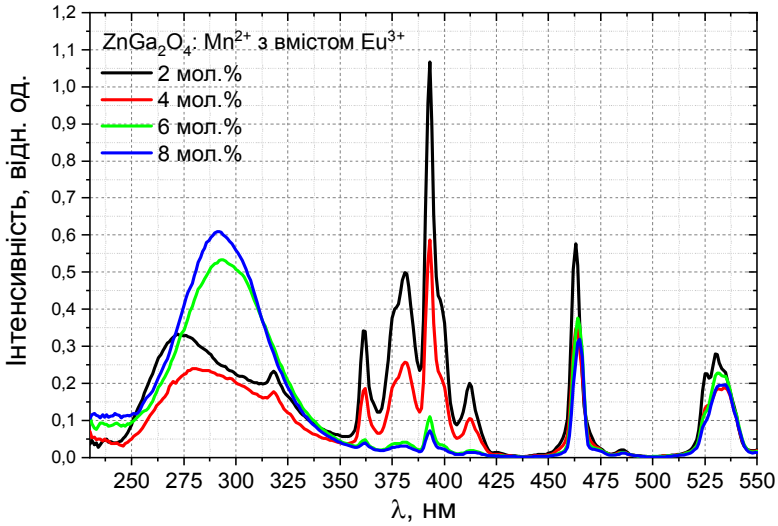


Рис. 5.8. Спектри збудження ФЛ полікристалів $ZnGa_2O_4$:0,05% Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+}, отримані при реєстрації свічення на λ_p=618 нм.

Спектри ФЛ полікристалів $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+} при $\lambda_{зб}$=235 нм, представлені на рис. 5.9а. Комплексна смуга, що наявна в області 325-475 нм відповідає люмінесценції матриці. Згідно публікацій, свічення матриці $ZnGa_2O_4$ зумовлене не менше ніж трьома типами структурних дефектів. Зокрема, у статті [97], смугу пов'язують з катіонами Ga^{3+}, розміщеними у

спотворених тетраедричних позиціях. В той же час автори [102] припускають, що свічення матриці зумовлене вакансіями кисню.

Інтенсивна смуга свічення (рис. 5.9а) із максимумом поблизу 505 нм відповідає випромінюванню іонів Mn^{2+} в галаті цинку. В результаті дії кристалічного поля ця смуга розщеплюється і є асиметричною на довгохвильовому краю [254]. Слід зазначити, що свічення іонів Mn^{2+} у структурі $ZnGa_2O_4$, як і у випадку $MgGa_2O_4$:Mn^{2+} (рис. 5.4), збуджується у області зона-зонних переходів [243]. Легування іонами Eu^{3+} також зумовлює послаблення як свічення матриці, так і іонів Mn^{2+}. Випромінювання іонів європію, при збудженні на 235 нм, не спостерігається (рис 5.10) [242].

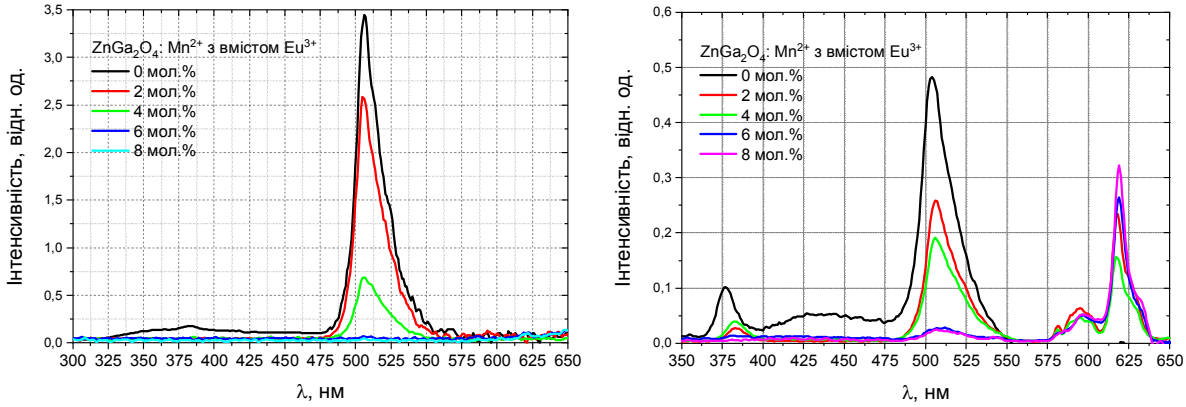


Рис. 5.9. Спектри ФЛ полікристалів $ZnGa_2O_4$:0,05 Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+}, отримані при збудженні на $\lambda_{зб}$=235 нм (а) та $\lambda_{зб}$=270 нм (б).

Свічення матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} також спостерігаються за умови збудження у смузі перенесення заряду від іонів O^{2-} до Eu^{3+} (рис. 5.9б). За даного збудження, інтенсивність свічення іонів Mn^{2+} зменшується на порядок. Причому, зі збільшенням вмісту європію, спостерігається плавне послаблення інтенсивності свічення Mn^{2+}. Як і для полікристалів $MgGa_2O_4$, іони Eu^{3+} характеризуються люмінесценцією у ділянці 575-650 нм у вигляді ліній на 578, 591 і 618 нм, зумовлених переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j=0…2) у $4f^6$ конфігурації. Крім того, внаслідок впливу кристалічного поля, переходи $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ проявляють тонку структуру. Основна лінія при λ=618 нм відповідає електричним дипольним переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [247, 249].

В спектрах люмінесценції $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 0÷8 моль% Eu^{3+} при $\lambda_{зб}$=393 нм спостерігаються тільки лінії, пов'язані з *f-f* переходами в іонах Eu^{3+}. Максимальна інтенсивність люмінесценції іонів Eu^{3+} спостерігається при концентраціях 2-4 моль%. Зростання концентрації іонів Eu^{3+} спричиняє концентраційне гасіння ліній свічення цього активатора [242].

Інтенсивності свічення матриці, випромінювання іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} як функцію концентрації іонів Eu^{3+} у кераміках $ZnGa_2O_4$:Mn, Eu представлено на рис. 5.10. Найбільший вихід свічення іонів європію спостерігається при концентрації ~3 мол.%, при $\lambda_{зб}$=393 нм. Подальше збільшення вмісту іонів європію веде до концентраційного гасіння їхньої люмінесценції. Максимальне свічення іонів Eu^{3+} у $ZnGa_2O_4$: Eu, у роботі [257], спостерігалось для концентрації ~5 мол.%. За одночасного легування іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} наявне зниження оптимальної концентрації європію (рис.5.7).

Введення іонів Eu^{3+} також впливає на свічення матриці (при 440 нм) та іонів Mn^{2+} (при 505 нм) у полікристалах $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+}. Легування іонами Eu^{3+} поступового зменшує інтенсивність свічення матриці, аж до концентрації 4÷6 моль% (рис. 5.10). Інтенсивність свічення іонів Mn^{2+} стрімко знижується за умови введення 2 моль% іонів європію, а при концентрації 4÷8 моль% не викликає суттєвих змін інтенсивності [242].

Зміна інтенсивностей смуг свічення матриці та іонів Mn^{2+} при співлегуванні європієм зумовлена існуванням перенесення енергії збудження між кристалічною ґраткою та іонами Eu^{3+}, а також між іонами активаторами Mn^{2+} та Eu^{3+}. Зростання перенесення енергії від матриці до іонів європію із збільшенням вмісту останніх, випливає із збільшення ефективності збудження люмінесценції у смузі перенесення заряду 250-300 нм (рис. 5.7). Також важливо відзначити, що нерозділені лінії збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} з максимумом поблизу 535 нм перекриваються із смугою свічення 475-570 нм, іонів Mn^{2+}. Це може вказувати на існування резонансного механізму перенесення енергії між іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}. Слід зазначити, що при дослідженнях спектрів ФЛ, активною є тільки приповерхнева область полікристалів, тому цей ефект

слабко виражений. Зменшення інтенсивності люмінесценції іонів Mn^{2+} також частково спричинений перекриттям їхньої смуги збудження 280 нм, зі смугою перенесення $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Всі ці фактори вказують на користь перерозподілу енергії збудження до іонів Eu^{3+} [242, 247, 249].

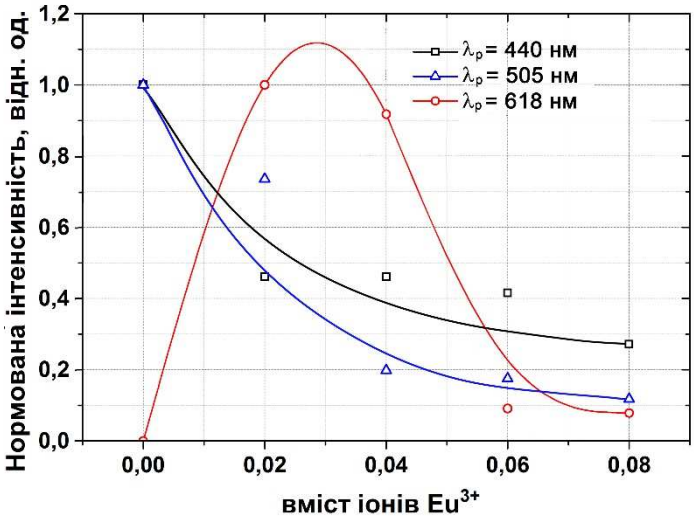


Рис. 5.10. Залежність інтенсивності люмінесценції у полікристалах $ZnGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05 мол.% Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+} при збудженнях випромінюванням на 235 (для λ_p=440 та 505 нм) і 393 нм (для λ_p=618 нм).

Для того, щоб наочно відобразити ефект зміни кольору свічення полікристалів $ZnGa_2O_4:Mn^{2+},Eu^{3+}$ було розраховано хроматичні колірні координати (CIE 1931), які проілюстровані на рис. 5.11. Зміна кольору свічення для різних концентрацій іонів Eu^{3+}, представлена на рис. 5.11а. Зразок $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ показує синьо-зелений колір із координатами (0,18; 0,34), що корелює з результатами отриманими авторами [80]. При концентрації іонів Eu^{3+} рівній 2 мол.% $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$, Eu^{3+} показує жовтий колір випромінювання з координатами (0,43; 0,47). Подальше збільшення вмісту іонів європію змінює колір свічення на червоний (0,62; 0,34) [242].

Зміна кольору свічення кераміки $ZnGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 4мол.% Eu^{3+} за різних довжин хвиль збудження наведена на рис. 5.11б. При $\lambda_{зб}$=235 і 255 нм, виникає свічення у жовто-зелений ділянці. Збільшення довжини хвилі збудження

приводить до зміщення кольору свічення у червону ділянку (0.63; 0.34). З цього випливає, що використання різної концентрації іонів Eu^{3+} та зміни довжини хвилі збудження можна застосувати для отримання свічення “синього”, “синьо-зеленого” та “червоного” кольорів, що може бути корисним для створення люмінофорів із змінним кольором свічення.

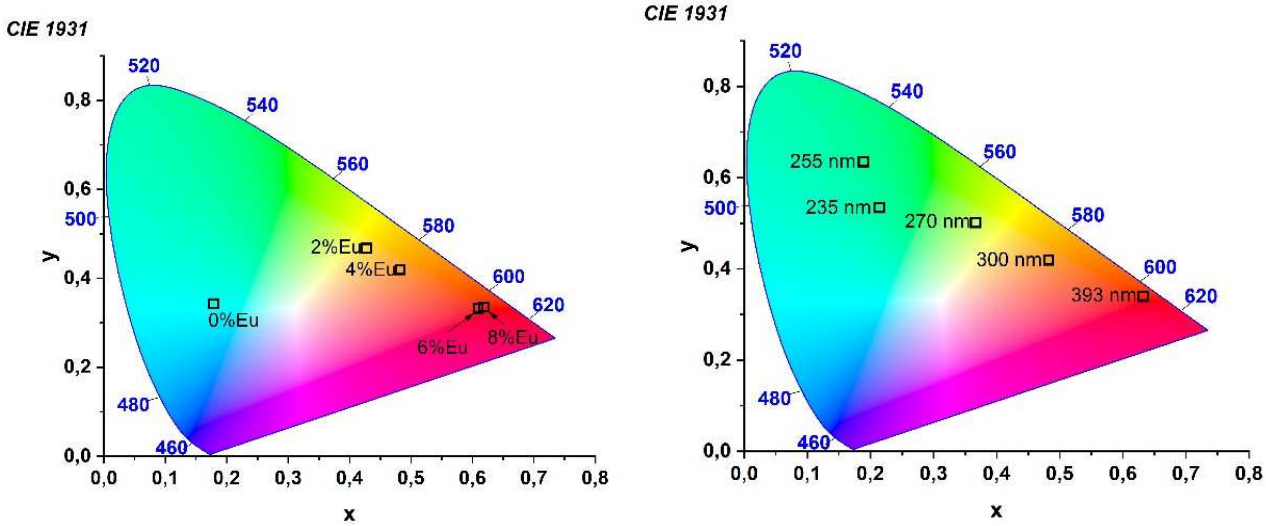


Рис. 5.11. Хроматичні діаграми свічення: (а) – полікристалів $ZnGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 0…8мол.% Eu^{3+}, при збудженні випромінюванням з λ=290 нм та (б) – полікристалів $ZnGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 4мол.% Eu^{3+}, за різних довжин хвиль збуджуючого випромінювання.

5.4. Люмінесцентна спектроскопія твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}

Спектри збудження люмінесценції полікристалів твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} для різних значень x при реєстрації свічення на λ_p=430 нм, наведені на рис. 5.12а. Усі зразки твердих розчинів (x=0…1,0) показують широку смугу збудження у спектральному діапазоні 230-270 нм [150].

У твердих розчинах з x=0,25 і 0,50 збудження в ділянці краю фундаментального поглинання матриці шпінелей показує відносно високу ефективність, у той час, як інтенсивність на спектрах збудження люмінесценції інших зразків була збільшена у 10 разів. У зразках $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} виявлена слабка смуга збудження в ділянці 300-360 нм. Автори [80], приписують її вакансіям кисню у структурі шпінелі.

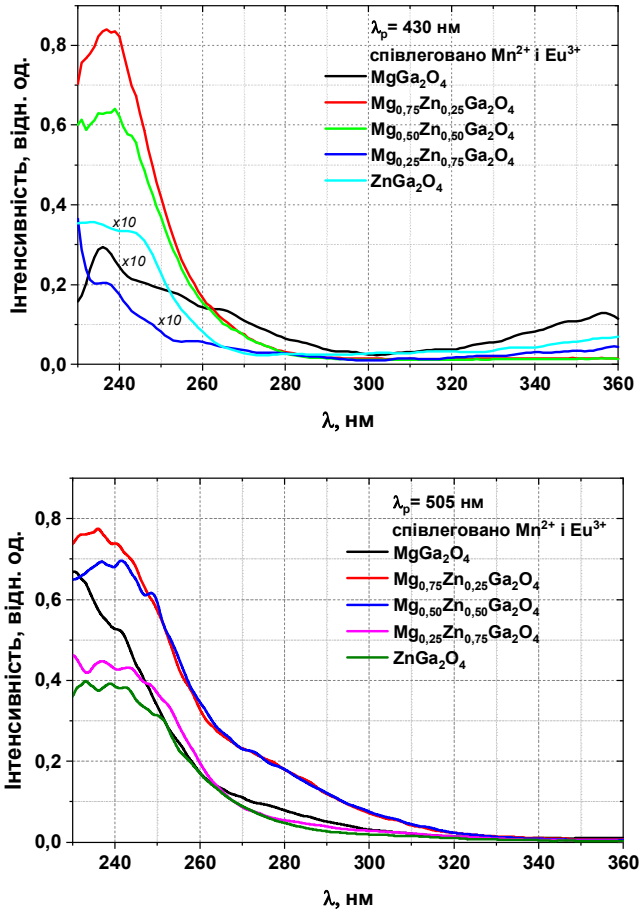


Рис. 5.12. Спектри збудження люмінесценції полікристалів твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05мол.% Mn^{2+} та 4мол.%Eu^{3+} при реєстрації свічення на 430 нм (а) та 505 нм (б).

На спектрах збудження люмінесценції зразків твердих розчинів (x=0…1,0), при λ_p=505 нм, спостерігається інтенсивне збудження в спектральній ділянці 230-320 нм (рис. 5.12б). Інтенсивність збудження люмінесценції марганцю при 505 нм досягає максимуму для x=0,25. Слід зазначити, що зміна складу твердого розчину від $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ зумовлює незначне зміщення смуги в область більших довжин хвиль, що можна пояснити меншою шириною забороненої зони галату цинку [85]. На довгохвильовому краю даної смуги збудження (рис. 5.12б) спостерігається перегин зумовлений накладанням смуги перенесення заряду $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$ [150].

Широка смуга збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} в діапазоні довжин хвиль 250-350 нм при реєстрації люмінесценції на λ_p=618 нм (рис. 5.13), відповідає перенесенню заряду із 2*p* орбіталей кисню O^{2-} до 4*f* орбіталей іонів

Eu^{3+} [150, 243]. На спектрах збудження ФЛ (рис. 5.13) також спостерігаються лінії, зумовлені *f-f* переходами в іонах Eu^{3+}, аналогічні, як і у випадку галатів магнію та цинку, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}. Основною є лінія, що відповідає переходу $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Зміна складу зразків твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+} позначається на інтенсивності смуги перенесення заряду та внутрішньоцентрових *f-f* переходів в іонах Eu^{3+}. Максимальна інтенсивність смуги перенесення заряду $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ спостерігається у випадку $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Ga_2O_4$:$Mn^{2+}$, Eu^{3+} рис. 5.13. Збільшення вмісту Zn призводить до зменшення її інтенсивності. У випадку внутрішньоцентрових переходів, найінтенсивніше збудженням показують полікристали $MgGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+}, а збільшення x призводить до послаблення інтенсивності *f-f* переходів. Інтенсивність збудження *f-f* переходів є більшою за смугу перенесення заряду ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) тільки для x=0 ($MgGa_2O_4$:$Mn^{2+}$, Eu^{3+}) та x=1 ($ZnGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+}).

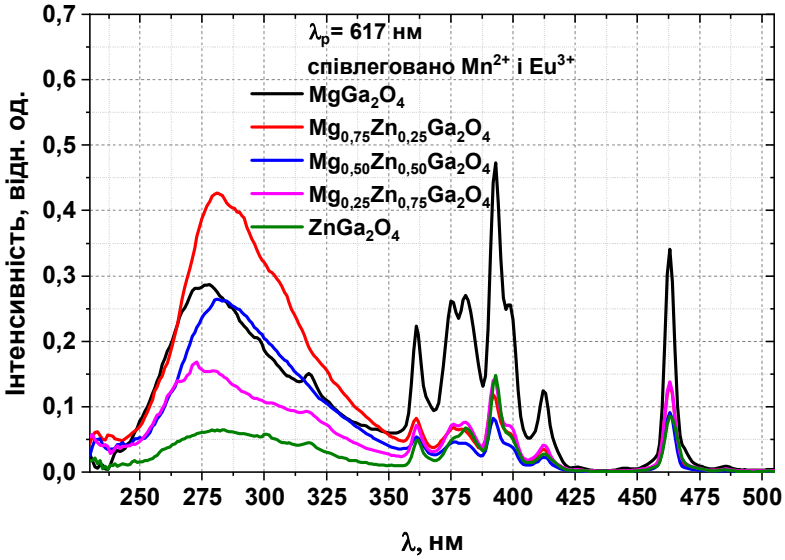


Рис. 5.13. Спектри збудження люмінесценції полікристалів твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05 мол.% Mn^{2+} та 4 мол.% Eu^{3+}, отримані при реєстрації свічення на 618 нм.

Спектри ФЛ полікристалів твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+} при $\lambda_{зб}$=240 нм, наведені на рис. 5.14. Інтенсивне свічення матриці з максимумом в околі 430 нм було зареєстровано у зразку $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Ga_2O_4$:$Mn^{2+}$, Eu^{3+}. Для

зразків з x=0; 0,75 та 1,0 свічення у спектральному діапазоні 350-475 нм є слабким.

Інтенсивність смуги свічення іонів Mn^{2+} з максимумом поблизу 505 нм при $\lambda_{зб}$=240 нм спадає при збільшенні співвідношення Mg/Zn. Слід зазначити, що існує незначне зміщення максимуму люмінесценції іонів Mn^{2+}, зокрема від 502 до 506 нм при зміні x від 0 до 1,0. На зміщення положення максимуму свічення марганцю впливає зміна кристалічного поля твердих розчинів. В результаті, виникає асиметрія у довгохвильовий ділянці. Смуга свічення матриці, що перекривається із випромінюванням іонів Mn^{2+} також може приводити до зміщення максимуму.

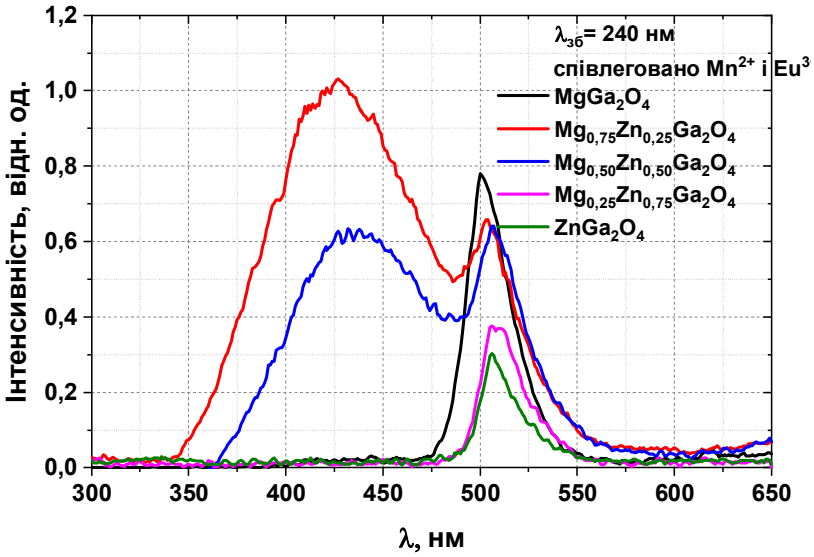


Рис. 5.14. Спектри люмінесценції полікристалів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}, 4 мол.% Eu^{3+}, за умови збудження свічення на 240 нм.

В спектрах свічення полікристалів твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+}, при $\lambda_{зб}$=280 нм, також спостерігаються три типи свічення (рис. 5.15). Найбільш інтенсивне свічення матриці спостерігається у зразку x=0,5. Свічення іонів Mn^{2+} зростає із зміною складу від x=0 ($MgGa_2O_4$) до x=1 ($ZnGa_2O_4$) і досягає максимуму при x=0,50. Люмінесценція іонів європію представлена трьома інтенсивними лініями свічення в інтервалі 575-640 нм (рис. 5.15), які відповідають переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ в іонах Eu^{3+}. Як і для галатів магнію та цинку, основною є лінія свічення європію на 618 нм, зумовлена переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Збільшення x до 0,25 приводить до незначного зростання інтенсивності люмінесценції іонів європію. При наступних значеннях x інтенсивність свічення європію зменшується.

Спектри свічення іонів Eu^{3+} у полікристалах $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+} (x=0…1,0) при внутрішньоцентровому збудженні на 393 нм показані на рис. 5.16. Найінтенсивніше свічення іонів Eu^{3+} знайдено у кераміці галату магнію. Збільшення вмісту x у складі твердих розчинів спричиняє послаблення *f-f* ліній люмінесценції європію (мінімальна інтенсивність наявна при x = 0,5). Для x=0,75 та x=1,0 інтенсивність свічення іонів Eu^{3+} збільшується. Відношення інтенсивностей ліній, зумовлених переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ та $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (I_{618}/I_{595}=3,4) підтверджує низьку симетрію оточення іонів Eu^{3+} у структурі досліджуваних зразків [150, 242, 243].

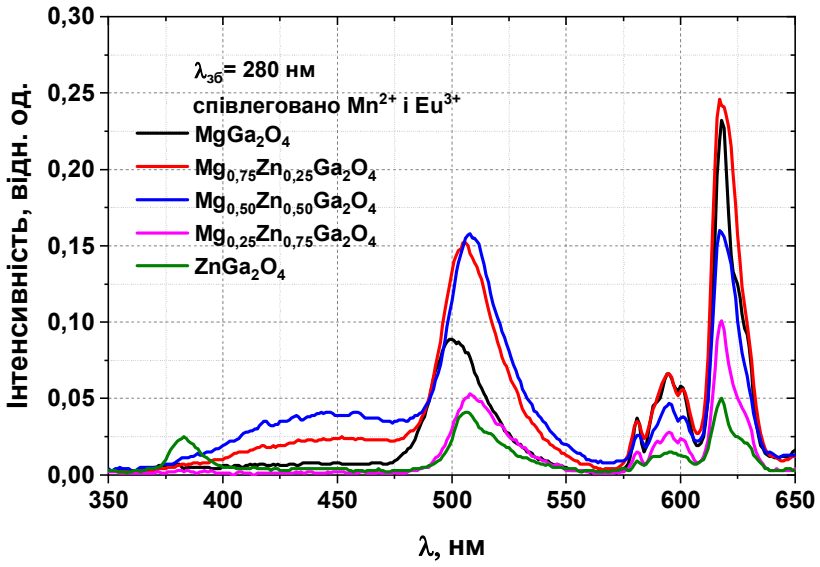


Рис. 5.15. Спектри фотолюмінесценції полікристалів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05мол.Mn^{2+}, 4мол.% Eu^{3+}, при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 280 нм.

Шпінель $ZnGa_2O_4$ належить до класу нормальних шпінелей, тоді як $MgGa_2O_4$ – до частково інверсних шпінелей. Ступінь інверсії у $MgGa_2O_4$, може змінюватися у великому інтервалі та залежить від умов отримання і термообробки. Заміщення іонів Mg^{2+} на Zn^{2+} у твердих розчинах $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ покращує симетрію у кристалічної структурі та зменшує кількість точкових

дефектів. Як випливає із приведених вище результатів, зміна складу у напрямку від $MgGa_2O_4$ до $ZnGa_2O_4$ приводить до поступового зменшення ефективності люмінесценції матриці. Зокрема, в полікристалах галату цинку свічення матриці практично не спостерігається. Однак, додавання невеликої кількості катіонів цинку (x=0,25; 0,50) спричиняє зростання люмінесценції матриці (рис. 5.16), що зумовлено спотворенням кристалічної ґратки. Це, в свою чергу, генерує структурні дефектів у полікристалах $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, які створюють центри свічення, що ефективно збуджуються в ділянці фундаментального поглинання.

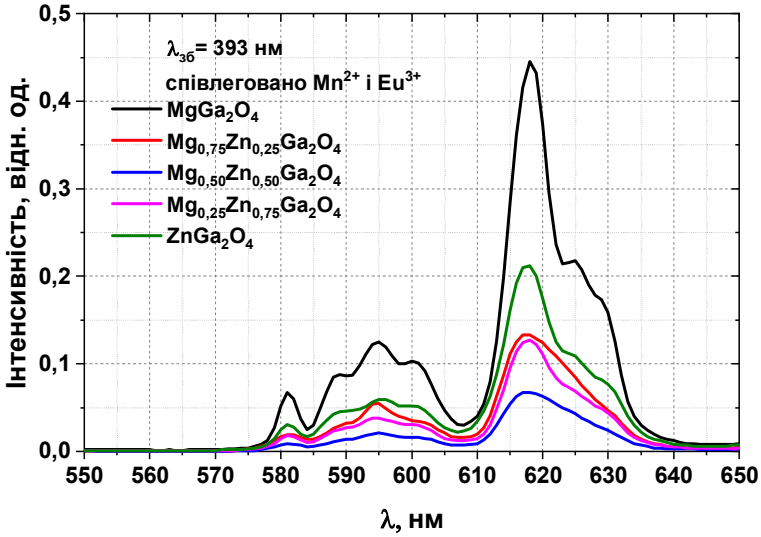


Рис. 5.16. Спектри люмінесценції полікристалів твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, легованих 0,05мол.%Mn^{2+} та 4 мол.% Eu^{3+} у разі збудження випромінюванням з довжиною хвилі 393 нм.

Зі спектрів збудження ФЛ іонів Mn^{2+} випливає , що зміна складу зумовлює зміщення смуги збудження у довгохвильову ділянку спектру за рахунок різниці ширин заборонених зон $MgGa_2O_4$ до $ZnGa_2O_4$. Аналізуючи отримані результати та дані представлені в [104], можна стверджувати, що умови синтезу зразків відіграють значну роль у формуванні механізмів збудження люмінесценції іонів Mn^{2+}. Отже, збудження в смузі перенесення заряду є ефективнішим у шпінелях із більш впорядкованою структурою. У нашому випадку, метод високотемпературного твердофазного синтезу дозволяє отримати полікристали із значною концентрацією точкових дефектів структури, які створюючи центри

захоплення будуть сприяти рекомбінаційному механізму збудження люмінесценції.

Слід зазначити, що зміна складу твердих розчинів також впливає на смуги випромінювання та збудження люмінесценції іонів європію. Зокрема, інтенсивність смуги перенесення заряду від кисню O^{2-} до іонів Eu^{3+} збільшується при зростанні складу (x), що зумовлено виникненням структурних спотворень та пор у структурі шпінелі. Це в свою чергу, покращує входження іонів Eu^{3+} та збільшує інтенсивність смуги перенесення заряду. Однак, інтенсивність *f-f* ліній збудження європію, при цьому, зменшується.

За рахунок накладання смуг збудження люмінесценції матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} в УФ ділянці спектра, можна отримати необхідний колір свічення полікристалі $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ змінюючи склад (x=0…1) з використанням однієї довжини хвилі збудження (рис. 5.17). Зокрема, інтенсивності люмінесценції матриці є максимальною при x=0,50. Найбільш інтенсивне свічення іонів Mn^{2+} виникає у полікристалах зі зміною складу (x) в інтервалі 0,25 і 0,5. Однак, спостерігаються значне зменшення інтенсивності люмінесценції іонів Eu^{3+} x > 0,25.

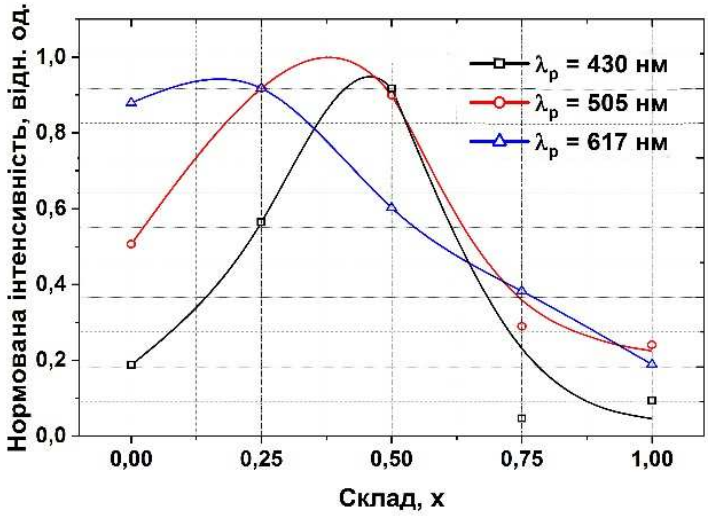


Рис. 5.17. Вплив складу твердого розчину на зміна інтенсивностей свічення матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} у полікристалах твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ при збудженні на 280 нм.

Механізми перенесення енергії в галатах магнію та цинку, і твердих розчинах на їхній основі, одночасно легованих іонами марганцю та європію, можна подати у вигляді діаграми представленої на рис.5.18.

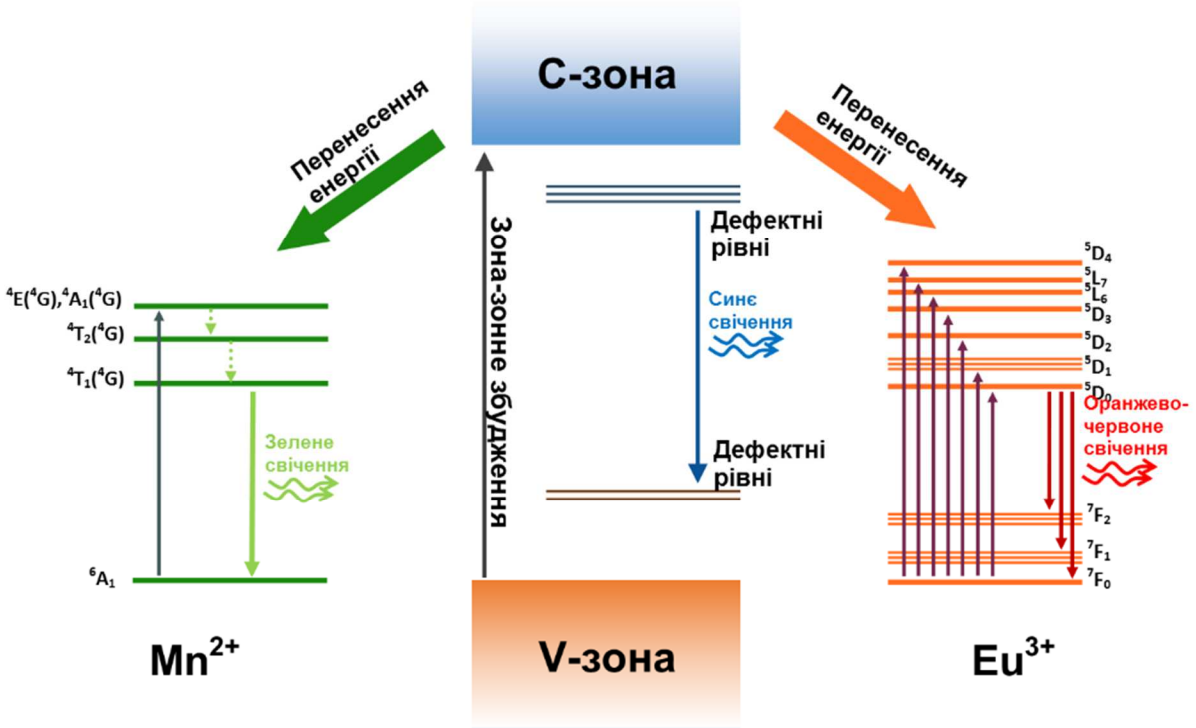
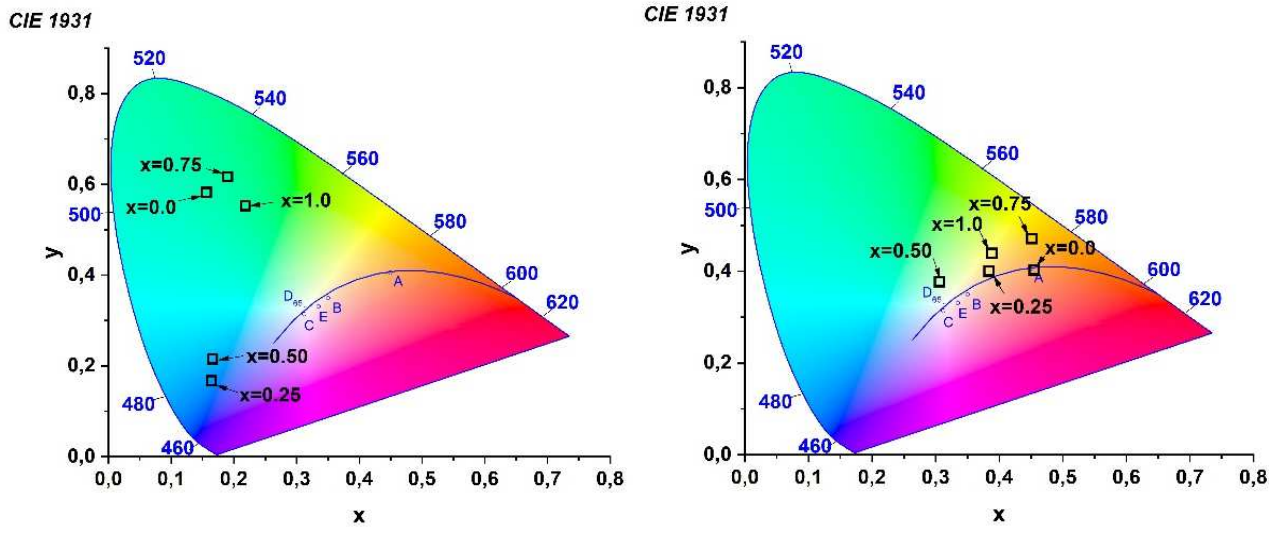


Рис. 5.18. Схематична діаграма енергетичних рівнів Eu^{3+} та Mn^{2+} у галатах магнію та цинку.

CIE діаграми свічення полікристалів твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$:0.05мол.% Mn^{2+}, 4мол.% Eu^{3+}, при $\lambda_{зб}$=240 і 280 нм представлені на рис. 5.19.

Зразки з x=0.25 і 0.50 володіють свіченням у синій області діаграми, інші ж зразки володіють свіченням у зеленій та жовто-зеленій області колірної діаграми при збудженні 240 нм. Свічення усіх зразків, при $\lambda_{зб}$=280 нм, розташоване в околі кривої абсолютно чорного тіла (рис. 5.19б). Тому ці полікристали можна розглядати як кераміки зі свіченням близьким до білого кольору. Наприклад, свічення $MgGa_2O_4$, $Mg_{0.75}Zn_{0.25}Ga_2O_4$, співлегованих 0,05мол.% Mn^{2+} та 4мол.% Eu^{3+}, розташоване найближче до кривої абсолютно чорного тіла в околі 2800 і 3700 К, відповідно. Координати свічення кераміки

$Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} розміщені поблизу точки ахроматичного білого кольору E, з колірною температурою 5400 К [150].



а б

Рис. 5.19. Хроматичні діаграми свічення полікристалів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, при збудженнях на 240 нм (а) та 280 нм (б).

Діоди із глибоким УФ випромінюванням, що здатні збуджувати матеріали в інтервалі 240-300 нм, можна застосувати для збудження люмінесценції полікристалів $MgGa_2O_4$, $Mg_{0.75}Zn_{0.25}Ga_2O_4$, $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, з метою використання як люмінофорів білого свічення при $\lambda_{зб}$=280 нм. Проте, такі світлодіоди мають невелику вихідну потужність, тому необхідно провести додаткові дослідження для практичного використання подібних пристроїв.

5.5. Особливості люмінесценції іонів Eu^{3+} в епітаксійних плівках $Lu_3Ga_5O_{12}$

Завдяки більшій густині та вищому ефективному атомному номеру порівняно з багатьма іншими оксидними матеріалами, гранат $Lu_3Ga_5O_{12}$, легований іонами Eu^{3+}, є перспективним матеріалом для люмінофорів та Х-променевих екранів [258, 259]

Нижче представлено результати вивчення люмінесцентних властивостей плівок $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$, під впливом збудження УФ-випромінюванням. Плівки отримані на підкладках $Gd_3Ga_5O_{12}$ методом рідинно-фазної епітаксії.

Іони Eu^{3+} з радіусом r=1,073 Å заміщають катіони Lu^{3+} (r=0,972 Å), які займають додекаедричні позиції в ґратці гранату. На рис. 5.20а наведений спектр збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} в епітаксійних плівках $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ в спектральній ділянці 220-500 нм при 300 К. Спектри збудження отримані при реєстрації свічення іонів Eu^{3+} на довжині хвилі 593 нм (перехід $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$). Люмінесценція іонів Eu^{3+} збуджується в широкій УФ-смузі, розміщеній від 210 до 340 нм з інтенсивними максимумами на 240, 288 і перегином в околі 308-312 нм, що спостерігається на тлі довгохвильової смуги збудження. Слід зазначити, що найбільша інтенсивність збудження спостерігається для епітаксійної плівки 2F-13.

Збудження в ультрафіолетовій спектральній ділянці 220-260 нм може бути віднесено до матриці $Lu_3Ga_5O_{12}$ та перенесення заряду між киснем (O^{2-}) та іонами домішки (Eu^{3+}). Подібна широка смуга з максимумом на 250 нм спостерігалася в [258] і пов'язана з перенесенням заряду від 2*p* орбіталей кисню до 4*f* оболонки європію ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$). У той же час, смуга збудження на 288 нм пов'язана з переходами $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ в іонах Bi^{3+} [229, 230], які є компонентами флюсу і потрапляють у плівки в процесі вирощування. Збудження люмінесценції в околі перегину 308-312 нм пов'язане з іонами Gd^{3+}, оскільки плівки $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}$ вирощені на підкладках $Gd_3Ga_5O_{12}$. Збудження в спектральній ділянці 350-450 нм зумовлене *f-f* переходами в межах конфігурації $4f^6$ іонів Eu^{3+} [258, 259] і демонструє більше ніж на порядок нижчу інтенсивність порівняно з короткохвильовими смугами збудження. Найінтенсивніша вузька лінія на 393 нм пов'язана з $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ переходами в іонах Eu^{3+}. Інші лінії з максимумами приблизно на 362 і 382 нм, відповідають переходам $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ і $^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$.

Нормовані спектри збудження люмінесценції представлені на рис. 5.20б. Слід зауважити, що не спостерігається суттєвої різниці у формі та положенні ліній збудження при реєстрації випромінювання на 593 нм (перехід $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) для

всіх плівок, легованих іонами Eu^{3+}. У той же час відносна інтенсивність збудження на 312 нм і в спектральному діапазоні 350-425 нм є найбільшою для плівки 2F-13.

Як випливає з рис.5.20, спостерігається ефективна передача енергії між $Bi^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$ при збудженні плівок $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ в ділянці збудження Bi^{3+} з максимумом на 288 нм.

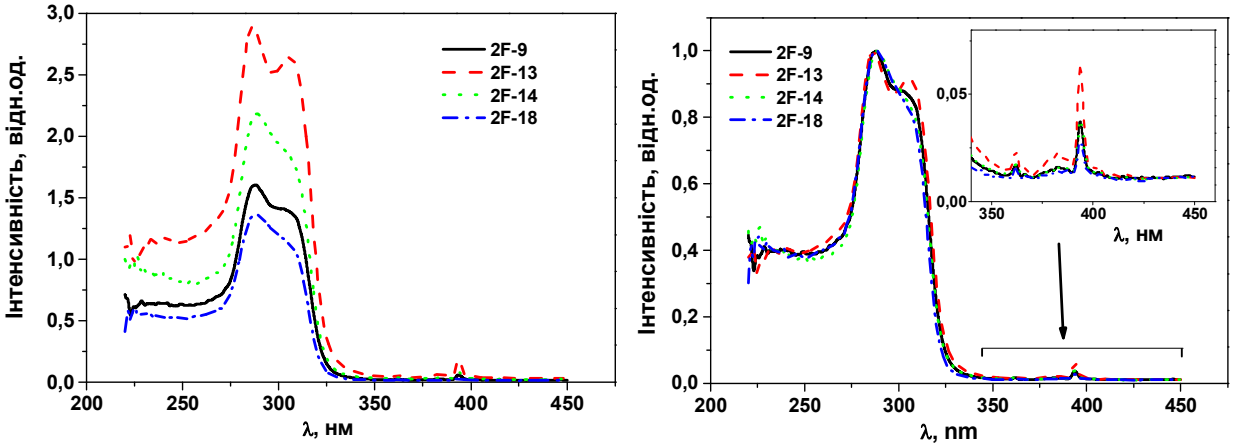


Рис. 5.20. Спектри збудження (а) і нормовані спектри збудження (б) в УФ-ділянці спектра для епітаксійних плівок $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ при реєстрації випромінювання на 593 нм (перехід $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ в іонах Eu^{3+}) при 300 К.

Плівки $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ демонструють “помаранчеве” свічення під впливом УФ-випромінювання за кімнатної температури. На спектрах фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} в $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}$: Eu^{3+} наявні характерні лінії, що відповідають *f-f* переходами в іонах Eu^{3+}, які розташовані в додекаедричних позиціях в структурі гранату. За умови збудження монокристалічних плівок $Lu_3(Ga, In)_5O_{12}$: Eu^{3+} ультрафіолетовим випромінювання у смугах 288 та 312 нм спостерігаються інтенсивні характерні лінії, пов’язані з $^5D_0\rightarrow{}^7F_j$ (j=0…4) переходами в іонах Eu^{3+} (рис. 5.21а, б). Слід зазначити, що у спектрах свічення переважає лінія на 593 нм, що відповідає $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ переходам в іонах Eu^{3+}. Крім того, спостерігаються дві інтенсивні вузькі лінії фотолюмінесценції при 612 та 709 нм, які відповідають $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ і $^5D_0\rightarrow{}^7F_4$ переходам в іонах Eu^{3+} відповідно.

Варто зазначити, що інтенсивність магнітного дипольного переходу $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ не залежить від локального оточення іона європію. З іншого боку, лінія

випромінювання $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ відповідає електричним дипольним переходам, інтенсивність яких чутлива до локального оточення навколо іонів Eu^{3+}.

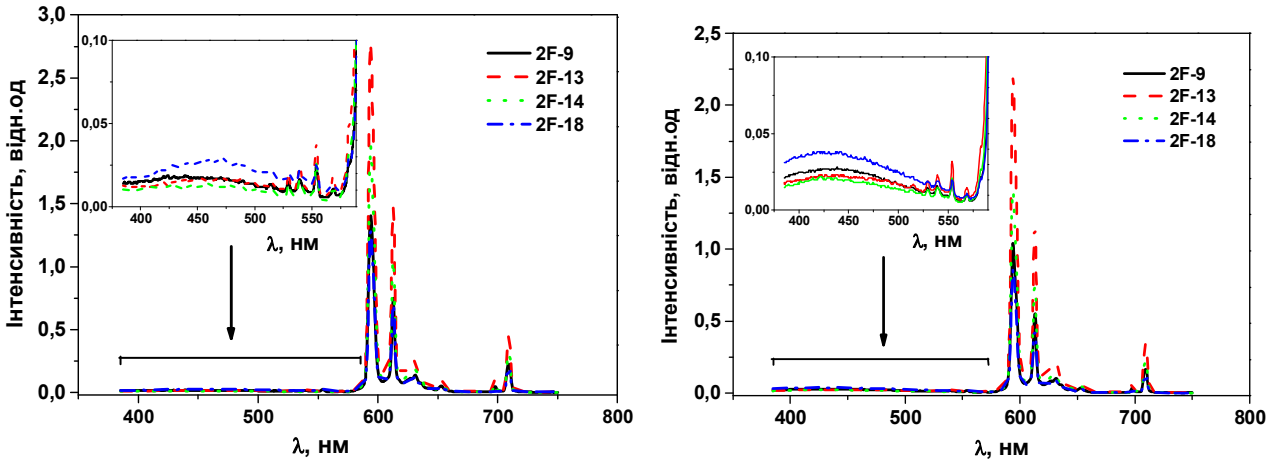


Рис. 5.21. Спектри фотолюмінесценції у видимій спектральній ділянці для епітаксійних плівок $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ при збудженні 288 нм (а) та 312 нм (б) при 300 К.

Відносна інтенсивність вузьких ліній випромінювання однакова при збудженні на 250, 288 та 312 нм. Однак, інтенсивність лінії свічення на 706-709 нм дещо знижується при збудженні на 393 нм.

Широкі смуги випромінювання в ділянці 375-550 нм (див. вставки на рис. 5.21а, б) пов'язані з домішками іонів Bi^{3+}, що потрапляють у плівки у процесі вирощування. Максимум цієї смуги зсувається від 465 нм до 430 нм при зміні збудження від 288 до 312 нм. Це вказує, що дана широка смуга є складною.

Як показано в роботі [196], для епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}:Bi^{3+}$ максимуми двох елементарних смуг свічення за кімнатної температури розташовані при 2,37 еВ (523 нм) та 2,78 еВ (446 нм).

Криві загасання люмінесценції іонів Eu^{3+} у монокристалічних плівках вивчали за допомогою наносекундної лазерної системи на основі YAG: Nd (ширина імпульсу 3-6 нс) при збудженні зразків в смузі поглинання з максимумом на 250 нм. Реєстрацію люмінесценції проводили в лініях випромінювання $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (λ=593 нм). За кімнатної температури кінетика загасання свічення іонів Eu^{3+} в епітаксійних плівках $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ описується двокомпонентною експоненційною функцією (рис. 5.22):

$I(t) = A1 \cdot \exp[t/\tau_1] + A2 \cdot \exp[t/\tau_2] + фон.$

Розкладання кривої загасання свічення, що відповідає люмінесценції іонів Eu^{3+} при 300 К, на елементарні складові, вказує на існування двох компонент із часами загасання ~356,6 та 1852,2 мкс (плівка 2F-14). Суттєвої різниці у значеннях часів загасання для всіх досліджених плівок, легованих європієм (λ_{exc}=250 нм, λ_{lum} = 593 нм) не спостерігалося. Отже, стала часу життя свічення іонів Eu^{3+} для всіх епітаксійних плівок $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}$: Eu^{3+} може бути записана як 0,36 ± 0,01 мс та 1,85 ± 0,05 мс.

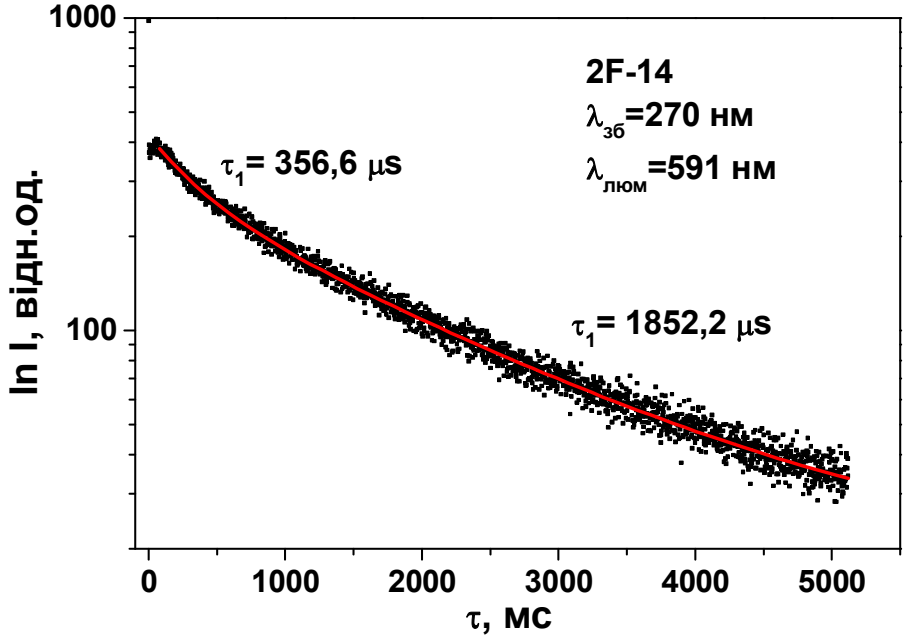


Рис. 5.22. Кінетика загасання люмінесценції з максимум при 593 нм (перехід $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) епітаксійної плівки $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}$:Eu^{3+} (2F-14) при $\lambda_{зб}$=290 нм.

5.6. Висновки до розділу 5

Смуги збудження свічення матриці та іонів Mn^{2+} в діапазоні 325-450 нм ефективно гасяться при наявності іонів Eu^{3+} в галатах магнію та цинку і твердих розчинах на їхній основі, що пояснюється перерозподілом енергії збудження між активаторами Mn^{2+} та Eu^{3+}. При реєстрації люмінесценції на довжині хвилі 617 нм спостерігається широка смуга збудження свічення, пов'язана з перенесенням заряду від іонів O^{2-} до Eu^{3+}. Лінії збудження свічення в спектральній ділянці 350–550 нм зумовлені *f–f* переходами в іонах Eu^{3+} з двома

найбільш інтенсивними лініями при 393 нм (переходи $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) і 462 нм (переходи $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$).

Поряд з інтенсивною широкою смугою ФЛ із максимумом при 505 нм, пов'язаною з іонами Mn^{2+}, полікристали галатів володіють випромінюванням в ділянці 575-650 нм, що належить до переходів із збудженого рівня $^5D_0$ до основного стану ^7F_J (j=1, 2) іонів Eu^{3+}. У спектрі ФЛ домінує лінія випромінювання червоного кольору при 617 нм, пов'язана з переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в іонах Eu^{3+}. Люмінесценція матриці повністю гаситься в цих полікристалах після легування іонами Eu^{3+}.

Інтенсивне випромінювання іонів Eu^{3+}, в червоній ділянці спектра, зумовлене домінуванням електричних дипольних переходів у полікристалах $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, легованих одночасно іонами Eu^{3+} та Mn^{2+}. Розрахований коефіцієнт асиметрії $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ для полікристалів $MgGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} дорівнює 3,4 для відношення інтенсивностей (I_{617}/I_{593}) та 2,7 для відношення площ відповідних груп ліній ($S_{605\text{-}640}/S_{585\text{-}605}$). Співвідношення між інтенсивностями електричних та магнітних дипольних переходів для $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} становить ~ 3,68, вказуючи на ще більш асиметричне розташування іонів Eu^{3+} порівняно з галатом магнію одночасно легованим іонами європію та марганцю.

Отримані значення асиметрії вказують на те, що координаційний багатогранник навколо іонів Eu^{3+} у $MgGa_2O_4$:Eu^{3+},Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$ Eu^{3+},Mn^{2+} є досить спотвореним або асиметричним, тобто іони Eu^{3+} займають позиції з низькою локальною симетрією без центра інверсії в ґратці шпінелі цих полікристалів.

Розраховано хроматичні діаграми свічення полікристалів $MgGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} для різних довжин хвиль збудження випромінювання та при зміні концентрації іонів Eu^{3+} в діапазоні 0…8 мол.%. Варіація цих параметрів люмінесценції впливає на співвідношення між інтенсивностями смуг свічення матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} в синій, зеленій та

червоній ділянках спектра відповідно і, тим самим, визначає колір свічення люмінофорів на основі галатів магнію та цинку.

В спектрах збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} в монокристалічних плівках гранату $Lu_3Ga_5O_{12}$ разом зі смугою перенесення заряду та лініями, зумовленими *f-f* переходами в іонах європію, спостерігається смуга збудження, пов'язана з іонами Bi^{3+}, які є компонентами флюсу і потрапляють у плівки в процесі вирощування, а також смуга збудження у вигляді перегину 308…312 нм, пов'язана з іонами Gd^{3+}.

У плівках $Lu_3(Ga, In)_5O_{12}$: Eu^{3+} під впливом УФ-випромінювання виявлено "помаранчеве" свічення з домінуючими магнітними дипольними переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в іонах Eu^{3+} при 593 нм, що вказує на високу симетрію локального оточення іонів Eu^{3+}, на відміну від полікристалів галатів магнію та цинку, легованих європієм. Відносна інтенсивність *f-f* ліній випромінювання не залежить від довжини хвилі УФ збудження. За кімнатної температури, криві загасання люмінесценції іонів Eu^{3+} досліджуваних плівок характеризуються значеннями часів життя люмінесценції Eu^{3+} приблизно 0,36 ± 0,01 мс та 1,85 ± 0,05 мс.

РОЗДІЛ 6. ТСЛ ТА ОСЛ В ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛАХ АКТИВОВАНИХ ІОНАМИ Mn^{2+}

Протягом останнього десятиліття значна увага приділяється оптично стимульованій люмінесценції (ОСЛ), як альтернативі ТСЛ, яка широко застосовується для пасивної дозиметрії іонізуючого випромінювання [126]. Техніка ОСЛ для радіаційної дозиметрії має низку переваг порівняно з технікою ТСЛ, що зумовлює поступову заміну ТСЛ дозиметрії на ОСЛ дозиметрію.

Крім того, для застосування матеріалу у дозиметрії існують вимоги до ОСЛ характеристик, що стимулює пошук та розробку нових функціональних матеріалів. Серед перспективних матеріалів, що застосовуються для ОСЛ дозиметрії, слід виділити низку люмінофорів, активованих іонами Mn^{2+} [260].

В останні роки великий інтерес зосереджено на вивченні люмінесцентних властивостей значної кількості оксидних люмінофорів з метою отримання ефективних люмінесцентних матеріалів зі свіченням у зеленому спектральному діапазоні. Відомо, що люмінесцентні матеріали, леговані Mn^{2+}, володіють широкою смугою свічення в спектральному діапазоні від 480 до 650 нм залежно від сили кристалічного поля матриці [261]. Фотолюмінесценція таких матеріалів зумовлена $3d^5$ електронними переходами в іонах марганцю, які відіграють роль центрів активації.

Зростання популярності методики ОСЛ було зумовлене дослідженнями кристалів Al_2O_3:C [262, 263]. Після цього з’явилася низка робіт, присвячених цьому матеріалу, а також іншим природним та штучним люмінесцентним матеріалам, які можна застосовувати для вивчення ОСЛ. Серед них: BeO [148, 264-266], природний CaF_2 [267, 268], LiF:Mg,Ti [269], $Li_2B_4O_7$:Cu [270], $CaSO_4$:Eu [271] та інші, огляд яких наведений в [126].

Потреба у доступних та стабільних дозиметричних детекторах стимулює пошук та дослідження нових матеріалів для ТСЛ дозиметрії, а особливо для ОСЛ дозиметрії. Слід зазначити, що інтенсивність сигналу ОСЛ залежить від дози опромінення і може бути використана як основа для пасивного методу дозиметрії.

Результати, представлені у даному розділі, опубліковано у наукових роботах [145, 225, 256, 272-282].

6.1. Фото- та термостимульовані процеси у галатах магнію та цинку активованих іонами Mn^{2+}

Оксидні матеріали зі структурою шпінелі привертають увагу завдяки своїм відмінним оптичним та люмінесцентним властивостям, стійкості до радіаційного випромінювання, високотемпературній та хімічній стабільності. Зокрема, сполуки алюмінату магнію ($MgAl_2O_4$) та галату магнію ($MgGa_2O_4$) є перспективними матеріалами для світлодіодів, твердотільних лазерів та різних видів дисплейних технологій, а також люмінофорів для різноманітних люмінесцентних застосувань [90].

6.1.1. Фото- та термостимульована люмінесценція галату $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$

Спектри фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції люмінофору $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ представлені на рис. 6.1. У спектрі збудження іонів Mn^{2+} при реєстрації свічення на 505 нм було виявлено інтенсивну широку смугу збудження в спектральному діапазоні 230-250 нм, а також більш слабкі смуги в діапазоні 250-460 нм (рис. 6.1, крива 1). Інтенсивна смуга в околі 235 нм належить до переходів типу зона-зона і вказує на рекомбінаційний механізм збудження іонів Mn^{2+}. Подібні результати були представлені у роботі [255]. Пояснення природи короткохвильової смуги збудження подано в статі [261]. Перегин в околі 270 нм викликаний перенесенням заряду від матриці (аніонів O^{2-}) до іонів активаторів Mn^{2+}. Складна будова спектру збудження в ділянці 320-460 нм зумовлена нерозділеними лініями, які пов’язані із внутрішньо-центровими переходами в іонах Mn^{2+}. Ці лінії можуть бути віднесені до $^6A_1$ (^6S)-$^4T_1$ (^4P) (360 нм), $^6A_1$ (^6S)-^4E (^4D) (379 нм), $^6A_1$ (^6S)-$^4T_2$ (^4D) (411 нм), $^6A_1$(^6S)-^4E, $^4A_1$ (^4G) (424 нм) та $^6A_1$(^6S)-$^4T_2$(^4G) (442 нм) електронних переходів у Mn^{2+} [90]. Таким чином, в цій спектральній ділянці спостерігається пряме збудження

люмінесценції іонів Mn^{2+}. У такому разі можна стверджувати, що природа збудження іонів Mn^{2+} в $MgGa_2O_4$ є складною і передбачає як рекомбінаційний механізм, так і резонансне збудження іонів активатора.

Інтенсивну смугу фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} з максимумом при 505 нм можна спостерігати при збудженні на 240 нм (рис. 6.1, крива 2). Смуга випромінювання іонів Mn^{2+} є дещо асиметричною на довгохвильовому краю спектра через перекриття двох підсмуг свічення, наявність яких може бути результатом впливу слабкого кристалічного поля в тетраедричних положеннях Mg^{2+}, зайнятих іонами Mn^{2+}. Таким чином, смуга випромінювання Mn^{2+} може з'являтися як результат $^4T_1$-$^6A_1$ спін-заборонених переходів у іонах Mn^{2+}, так і при рекомбінації носіїв заряду на центрах, пов'язаних з іонами Mn^{2+}. Слабка люмінесценція в спектральній ділянці 325-450 нм аналогічна до свічення номінально чистих зразків галату магнію, і пов'язана з дефектами матриці. Слід зазначити, що у досліджуваних зразках $MgGa_2O_4$:Mn^{2+} аналогічний спектр випромінювання (350-600 нм) також спостерігається при збудженні X-променями.

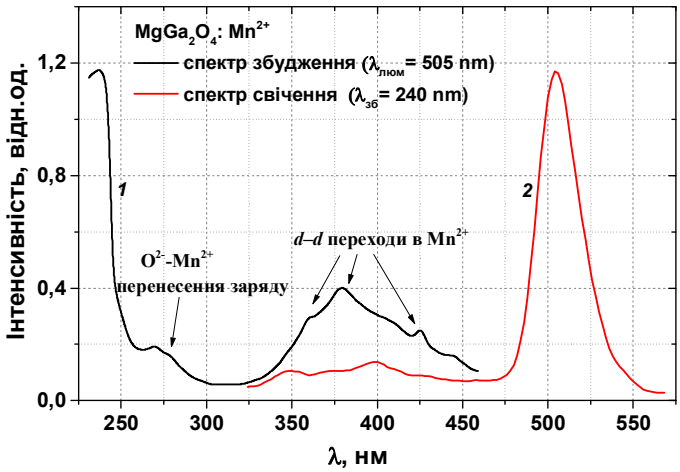


Рис. 6.1. Спектри збудження ($\lambda_{люм}$=505 нм) та фотолюмінесценції ($\lambda_{зб}$=240 нм) іонів Mn^{2+} у кераміці $MgGa_2O_4$.

Вимірювання термолюмінесценції люмінофору $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+} проводилося для визначення стабільності максимумів термовисвічування за температур, вищих ніж кімнатна, а також для оцінки розподілу центрів

захоплення електронів. Керамічні зразки $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ опромінювали Х-променями протягом 20 хв за кімнатної температури через берилієве вікно кріостату. Вимірювання ТСЛ здійснювали відразу або через декілька діб після опромінення (рис. 6.2). Доза Х-променевого опромінення протягом 20 хв, виміряна відразу після опромінення, еквівалентна поглиненій дозі приблизно 5,0 Гр для γ- або β-випромінювання. Після опромінення зразки зберігали в темноті. Всі виміри проводили за однакових умов, без виймання зразка з кріостату до закінчення всіх експериментальних дослідів. Перше зчитування сигналу ТСЛ було проведено через 15 хв після дії Х-променів, щоб уникнути впливу післясвічення за кімнатної температури, на початкову форму кривої ТСЛ.

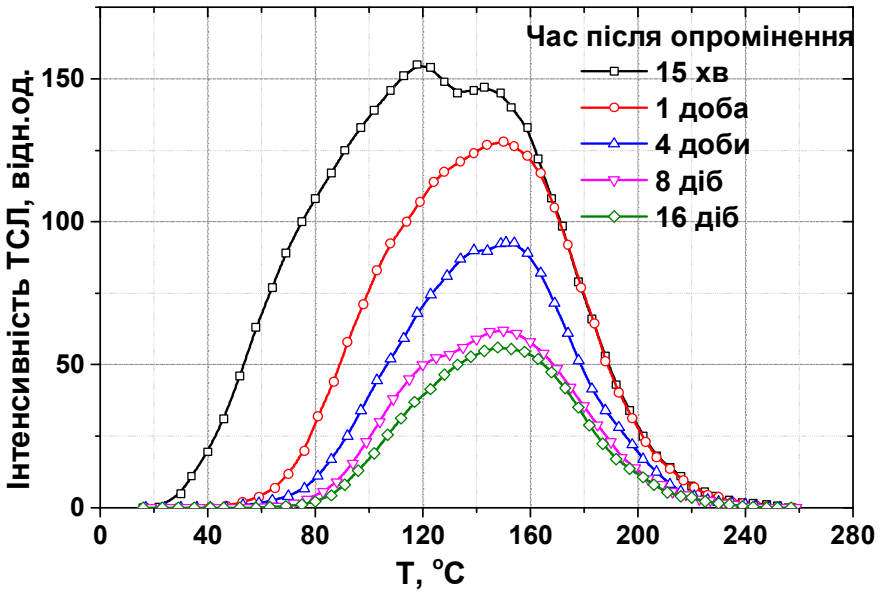


Рис. 6.2. Криві ТСЛ зразків $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, записані при реєстрації люмінесценції на 505 нм зі швидкістю нагрівання 0,2 К/с через різні часові інтервали після опромінення Х-променями.

Зміну інтенсивності ТСЛ досліджували протягом 16 діб після опромінення. Крива ТСЛ зразка $MgGa_2O_4$, легованого Mn^{2+}, складається з декількох нерозділених максимумів, розташованих у температурному діапазоні 20-240°С. Крива ТСЛ, записана через 15 хв після опромінення, складається щонайменше з трьох максимумів. Слід зазначити, що перший з них відповідає за низькотемпературну ТСЛ і майже повністю зникає після зберігання зразків за кімнатної температури в темноті протягом однієї доби. Це означає, що відповідні

плиткі пастки мають малий час життя і вивільняються, відповідно, за дуже короткий час. Високотемпературні максимуми зменшуються повільно, особливо при зберіганні понад 8 діб. Зсув максимуму кривої ТСЛ у бік високих температур виявлений за тривалішого зберігання, пов'язаний з глибокими пастками, що спричиняють ТСЛ.

Криві ТСЛ зразків $MgGa_2O_4$, легованих марганцем, досліджувались за допомогою реєстрації світлосуми як функції часу зберігання. Залежність значень світлосуми (отриманої інтегруванням кривих ТСЛ) від часу зберігання після опромінення графічно представлена на рис. 6.3. Слід зазначити, що загальна площа максимумів зменшується на 70% впродовж тижня після опромінення. Зразок через 8 діб стає більш стабільним, а загальна площа зменшується приблизно на 4 % при збільшенні часу вимірювання до 16 діб.

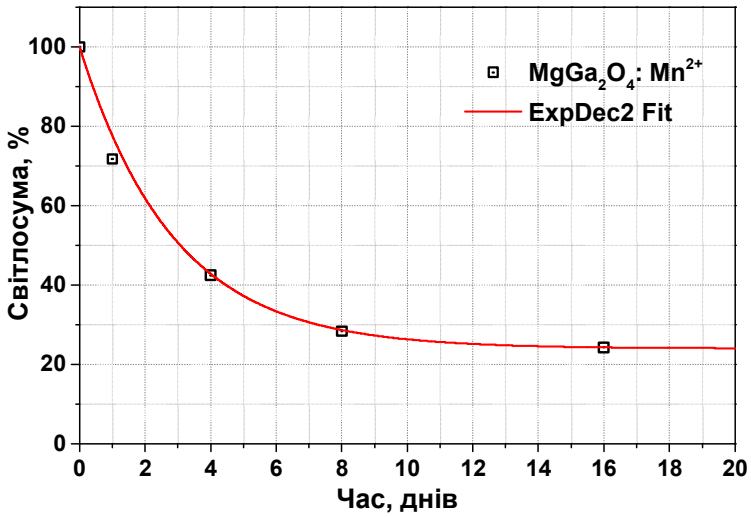


Рис. 6.3. Загасання (фединг) загальної світлосуми під час зберігання люмінофора $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ у темноті

Крива ТСЛ люмінофора $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, опроміненого джерелом β-частинок Sr^{90}/Y^{90} і виміряна через рік після опромінення, показана на рис. 6.4. Домінуючий максимум спостерігається при 160°C. Слід зазначити, що інтенсивність ТСЛ через рік після опромінення дозою 100 Гр приблизно еквівалентна інтенсивності, отриманій одразу після дії X-променів протягом 20 хв. Наведене вище спостереження вказує на можливість використання люмінофору $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ як дозиметричного матеріалу. Однак ідеальний ТСЛ

матеріал повинен володіти глибокими термічно стійкими пастками для тривалого зберігання дозиметричної інформації без істотних втрат світлосуми.

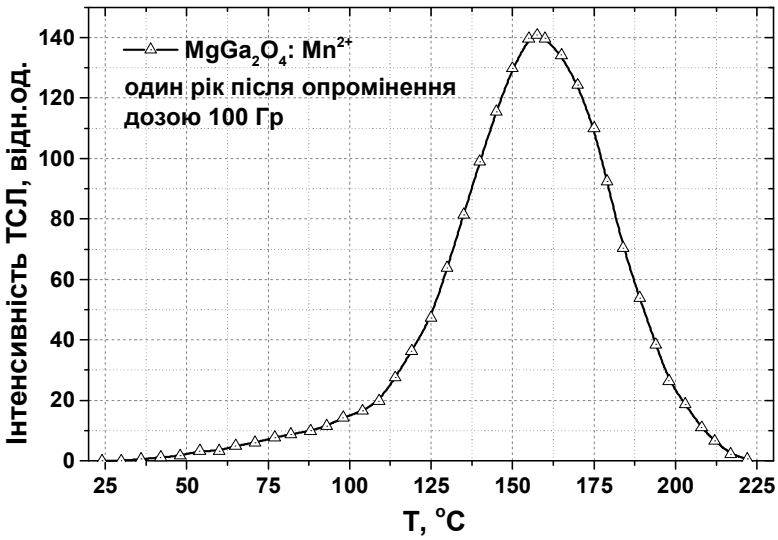


Рис. 6.4. Крива ТСЛ зразка $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ опроміненого джерелом β-частинок дозою 100 Гр та записана при реєстрації свічення на 505 нм після одного року зберігання зразка в темноті за кімнатної температури.

Комплексний характер ТСЛ з максимумами вище кімнатної температури при X-опроміненні зразків $MgAl_2O_4:Mn^{2+}$ був підтверджений в [106, 283-285]. Зокрема в [106] було показано, що перший максимум ТСЛ в діапазоні 20-220°C є складним, оскільки, після попереднього нагрівання, він зміщується до більш високих температур. Більше того, були отримані криві ТСЛ різних зразків $MgAl_2O_4$ при реєстрації свічення на 515 нм, що відповідає іонам Mn^{2+} розташованим у тетраедричних положеннях структури шпінелі [106]. Зниження інтенсивності ТСЛ (загасання) та зміщення положення цього складного максимуму відбуваються навіть за кімнатної температури, що також повідомлялося в [283]. Крім того, автори [106, 283] спостерігали складні більш високотемпературні максимуми в діапазоні 200-450°C, які відсутні у $MgGa_2O_4$:0,05мол.% Mn^{2+}. Таку форму кривих ТСЛ можна пояснити особливими властивостями шпінелей, а саме високою концентрацією дефектів заміщення через значне розупорядкування структури у штучно вирощених кристалах [285]. Отже, з аналізу робіт [106, 283], присвячених $MgAl_2O_4$, та результатів, отриманих

для $MgGa_2O_4$:Mn^{2+}, можна зробити висновок, що форма максимумів ТСЛ суттєво залежить від технологічних особливостей отримання та типу зразків.

Більше того, різні типи вимірювань, проведені в [106], вказують на те, що носії заряду, термічно звільнені з пасток у діапазоні 20-200°C, повинні бути електронного типу. У [284] було встановлено, що ТСЛ максимум на 335 К асоціюється з вивільненням електронів із пасток, які були віднесені до іонів Al^{3+} розміщених у положеннях Mg^{2+}, тобто центрів $[Al]^{+}_{Mg}$. Слід зазначити, що в ідеальній кубічній структурі шпінелі $MgAl_2O_4$, двовалентні катіони магнію займають тетраедричні позиції, а тривалентні катіони алюмінію повинні розташовуватися в октаедричних позиціях. Однак, у штучних кристалах спостерігається приблизно 30% інверсії позицій розміщення алюмінію та магнію, утворюючи дефекти катіонних заміщень [106, 285]. У той же час, інверсія структури в $MgGa_2O_4$ набуває ще вищих значень [261].

Відповідно, якщо існує дуже висока концентрація плитких електронних пасток у штучній шпінелі, викликана наявністю інверсії катіонних позицій, а також значної кількості інших точкових дефектів, це може забезпечити високу концентрацію пасток для електронів та дірок. Дефект $[Ga]^{+}_{Mg}$ (іон Ga^{3+}, що займає позицію Mg^{2+}) є ефективною пасткою для електронів, і приводить до утворення центру $[Ga]^{0}_{Mg}$ шляхом захоплення електронів під час опромінення. Іншими типами електронних пасток можуть бути кисневі вакансії в різних зарядових станах (F^{-} та/або F^{+}-центри), а також міжвузлові катіони. Дефект $[Mg]^{-}_{Ga}$ (іон Mg^{2+} у позиції Ga) може виконувати роль діркової пастки. Опромінення матеріалу X-променями створює вільні електрони та дірки, що потрапляють у пастки, яким відповідають енергетичні дефектні рівні в забороненій зоні.

Як було сказано вище, $MgGa_2O_4$ має частково інверсну структуру шпінелі, отже, іони Mn^{2+} можуть одночасно заміщати іони Mg^{2+} у тетраедричному та октаедричному положеннях. Іони марганцю здатні захоплювати дірку при X-опроміненні, утворюючи центри $Mn^{2+}p$ (Mn^{3+}). Вивільнення електронів із відповідних пасток приводить до рекомбінації електронів з дірками,

локалізованими поблизу іонів Mn^{2+} (центр Mn^{3+}), і, таким чином, до збудження іонів активаторів та виникнення характерного зеленого свічення на 505 нм. Цей процес можна показати наступним чином:

$$Mn^{2+}p + e \rightarrow (Mn^{2+})^{*} \rightarrow Mn^{2+} + h\nu_{550}$$

6.1.2. Часово-роздільна оптично-стимульована люмінесценція в $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$

Крива 1 на рис. 6.5 показує сигнал часово-роздільної ОСЛ, отриманий після опромінення $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ дозою 5 Гр та попереднього прогріву зразків (2 хв при 100°C). Витримка при температурі 100°C протягом 2 хв виключає вплив неглибоких пасток із температурними максимумами нижчими та в околі 100°C, спрощуючи форму спостережуваного профілю кривої ОСЛ. Після цього криві загасання часово-роздільної ОСЛ реєстрували за кімнатної температури. Сигнал інтегрувався протягом 10 імпульсів стимуляції, щоб досягти достатньо хорошого співвідношення сигнал/шум. Із виміряної кривої загасання сигналу ОСЛ за допомогою подвійної експоненціальної апроксимації було визначено час життя, що становить приблизно 7,1 та 158 мс. Швидка складова загасання ОСЛ 7,1 мс відповідає кінетиці загасання фотолюмінесценції. Це випливає з кривої 2 на рис.6.5, яка представляє профіль загасання часово-роздільної ОСЛ у смузі свічення Mn^{2+} для неопроміненого зразка (нагрітого до 650°C і за умови зберігання в темноті). Слід відзначити, що криву 2 отримали в тих самих експериментальних умовах, що і криву 1. У цьому випадку спостережуване загасання (крива 2) можна апроксимувати лише однією експоненціальною складовою з часом загасання приблизно 7,1 мс. Сигнал ФЛ, виміряний за таких умов (збудження зеленим світлодіодом), можливий завдяки перекриттю смуги випромінювання світлодіода та смуги збудження іонів Mn^{2+} у видимій спектральній ділянці. Крім того, сигнал ФЛ, виміряний при збудженні зеленим світлодіодом, є фоном при реєстрації часово-роздільної ОСЛ. Подібні результати часу загасання ФЛ люмінофору $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ повідомлялися у [96], де крива загасання свічення складалася з однієї константи часу загасання 7,7 мс.

Отже, повільна складова загасання часово-роздільної ОСЛ становить приблизно 158 мс. Крім того, вона практично не залежить від дози опромінення. Тривалість загасання часово-роздільної ОСЛ залежить від ймовірності переходу електрона із стану з високою енергією у стан нижчої енергії та описується як зворотна густина ймовірності спонтанного свічення [265]. Також слід зазначити, що час загасання часово-роздільної ОСЛ в $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ близький до значення часово-роздільної ОСЛ для монокристалічного $YAlO_3$: Mn^{2+}, що становить ~80 мс [274]. У той же час, стала часу загасання фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} у зразках $YAlO_3$ становить ~3,5 мс, що приблизно в два рази менше, ніж час загасання свічення Mn^{2+} у керамічних зразках шпінелі $MgGa_2O_4$.

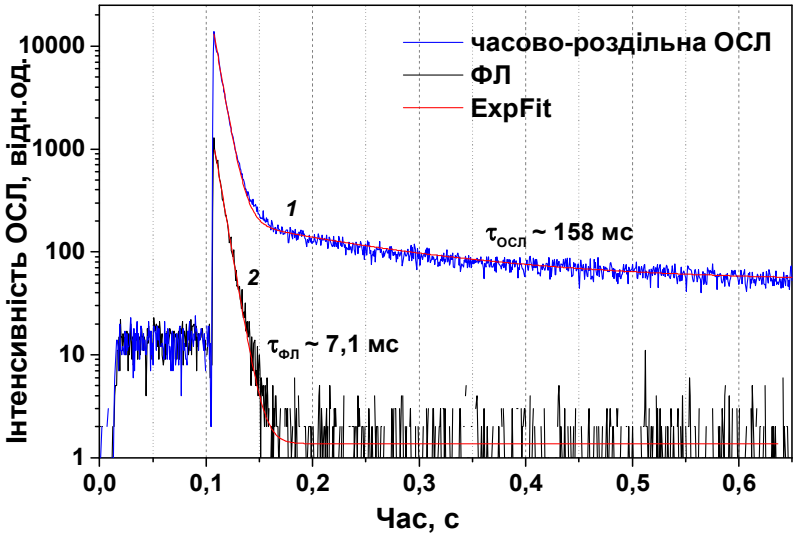


Рис. 6.5. Типовий сигнал часово-роздільної ОСЛ, отриманий за кімнатної температури для керамічних зразків $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$: 1 - після опромінення 5 Гр та попереднього прогрівання (2 хв при 100°C), 2 - не опромінений зразок (аналог загасання ФЛ).

Термостабільність інтенсивності сигналу ОСЛ показана на рис. 6.6, де представлено інтегрований сигнал часово-роздільної ОСЛ під час оптичної стимуляції за кімнатної температури як функція температури попереднього прогріву. Слід зауважити, що інтегральна інтенсивність сигналу ОСЛ отримана як інтеграл сигналу часово-роздільної ОСЛ в інтервалі часу 0÷0,655 с. У той же час, інтенсивність сигналу ФЛ, виміряна за той самий часовий інтервал,

віднімалася як фон. У цьому експерименті зразок, опромінений дозою 5 Гр, попередньо нагрівали до певної температури впродовж 2 хв і вимірювали після цього сигнал ОСЛ за кімнатної температури. Слід зазначити, що сигнал ОСЛ нормувався за допомогою кривої оптичних втрат (вставка на рис. 6.6) сигналу часово-роздільної ОСЛ для корекції зменшення сигналу внаслідок попередніх зчитувань. Отриманий сигнал ОСЛ можна пояснити вивільненням захоплених зарядів, зокрема, електронів, які поступово рекомбінують на центрах люмінесценції з іонами Mn^{2+} при стимуляції зеленим світлом світлодіода.

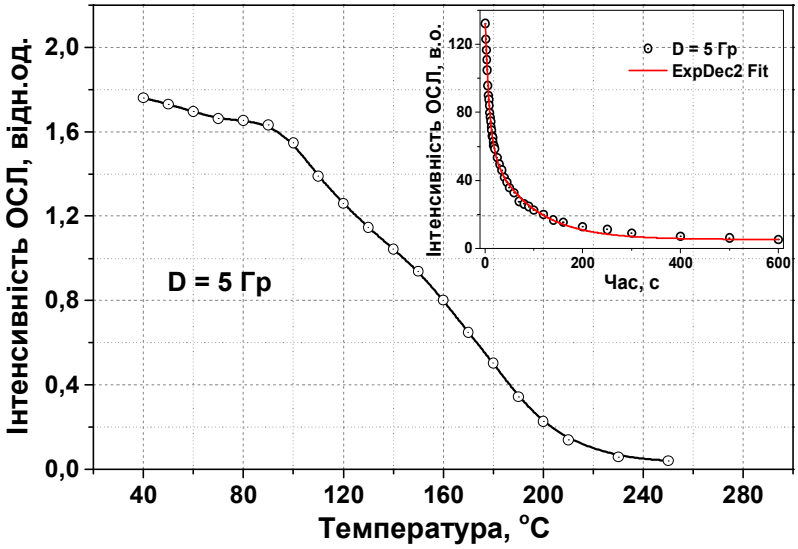


Рис. 6.6. Інтегральний сигнал часово роздільної ОСЛ кераміки $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ після опромінення зразка дозою 5 Гр як функція температури попереднього нагрівання. На вставці наведено залежність інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ після тієї ж дози опромінення від тривалості оптичної стимуляції (суцільна лінія є апроксимацією подвійним експоненціальним загасанням).

Для люмінофору $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ процес термічного виснаження сигналу часово-роздільної ОСЛ починається за кімнатної температури. Таким чином, нагрівання зразка до вищих температур приводить до руйнування сигналу ОСЛ. Після 80°C часово-роздільна ОСЛ іонів Mn^{2+} швидко знижується з підвищенням температури і має як мінімум два перегини. Цей сигнал часово-роздільної ОСЛ повністю зникає, коли температура досягає 250°C, як показано на рис. 6.6. Характер температурної залежності ОСЛ добре корелює з положеннями

максимумів ТСЛ кераміки $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ (рис. 6.2 та рис. 6.4). Зниження сигналу часово-роздільної ОСЛ при температурах, нижчих ніж 40 і 80°C, зумовлене спустошенням плитких пасток, відповідалиних за максимуми ТСЛ за низьких температур. Третя стадія починається вище 140°C і пов'язана з вивільненням електронів з пасток, відповідальних за головний максимум ТСЛ в околі 160°C (рис. 6.4). Можна припустити, що деякі, описані вище пастки, пов'язані з максимумами ТСЛ, є оптично активними та беруть участь у випромінюванні часово-роздільної ОСЛ.

Залежність інтегрованого сигналу часово-роздільної ОСЛ як функції сумарного часу оптичної стимуляції досліджувалося після опромінення зразка дозою 5 Гр (вставка на рис. 6.6). Час стимуляції розраховували як добуток тривалості імпульсу (у нашому випадку 100 мс) на кількість зчитувань. Інтегрований сигнал часово-роздільної ОСЛ кераміки $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ при оптичній стимуляції зменшувався зі збільшенням часу експозиції зеленого світла, тобто після кожного наступного зчитування. При часі стимуляції 600 с амплітуда інтегрованого сигналу часово-роздільної ОСЛ зменшувалася до ~ 3% від початкового сигналу. Крім того, інтегрований сигнал часово-роздільної ОСЛ дорівнював апаратному фону, тобто сигналу ФЛ після стимуляції ~ 1500 с. У той же час інтегральний сигнал в діапазоні 600-1500 с становить приблизно 19% від загального сигналу у всьому часовому інтервалі.

Слід зазначити, що крива загасання інтегральної інтенсивності сигналу часово-роздільної ОСЛ, що імітує загасання ОСЛ при неперервній стимуляції, може бути описана сумою двох експоненціальних функцій (суцільна лінія на вставці рис. 6.6). Складна форма отриманої залежності вказує на існування більше ніж одного рекомбінаційного центру, залученого до процесу ОСЛ.

Перспективність застосування галату магнію легованого іонами Mn^{2+} підтверджується лінійною залежністю сигналу ОСЛ в діапазоні доз від 0 до 30 Гр для полікристалів $MgGa_2O_4:0,05\%Mn^{2+}$.

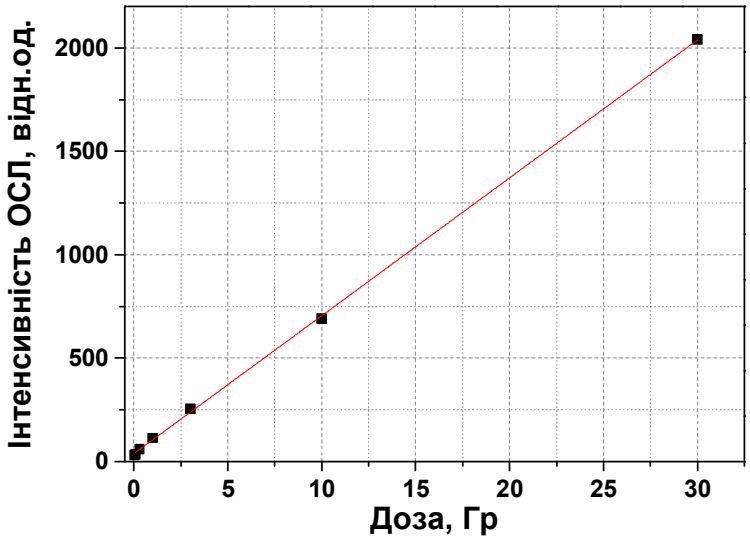


Рис.6.7. Залежність інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ від дози опромінення для $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$.

6.1.3 Особливості фотолюмінесценції, післясвічення та ТСЛ в $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$

Характеристичні спектри збудження фотолюмінесценції та фотолюмінесценції досліджуваних зразків кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$, отримані з високим спектральним розділенням за температури рідкого гелію і кімнатної температури, показані на рис. 6.8. На спектрі збудження кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ при реєстрації випромінювання на 505 нм спостерігається відносно інтенсивна смуга збудження в далекій УФ-ділянці спектру із максимумом в околі 245 нм за кімнатної температури, яка пов'язана з поглинанням матриці галату цинку і зумовлена зона-зонними переходами [243, 285]. Невеликий перегин в діапазоні 275-320 нм пов'язується із передачею заряду від кисню до іонів марганцю [104,242,286]. Охолодження до 4,5 К приводить до підвищення ефективності збудження, а також до перерозподілу інтенсивності на користь смуги перенесення заряду O^{2-}-Mn^{2+}. Слід зазначити, що слабке збудження в діапазоні довжин хвиль 360-480 нм, пов'язане із забороненими за спіном електронними *d-d* переходами в іонах Mn^{2+}, що також спостерігалося при 4,5 і 300 К. Проте їхня інтенсивність є більш ніж на порядок меншою, ніж інтенсивність збудження на 240-245 нм.

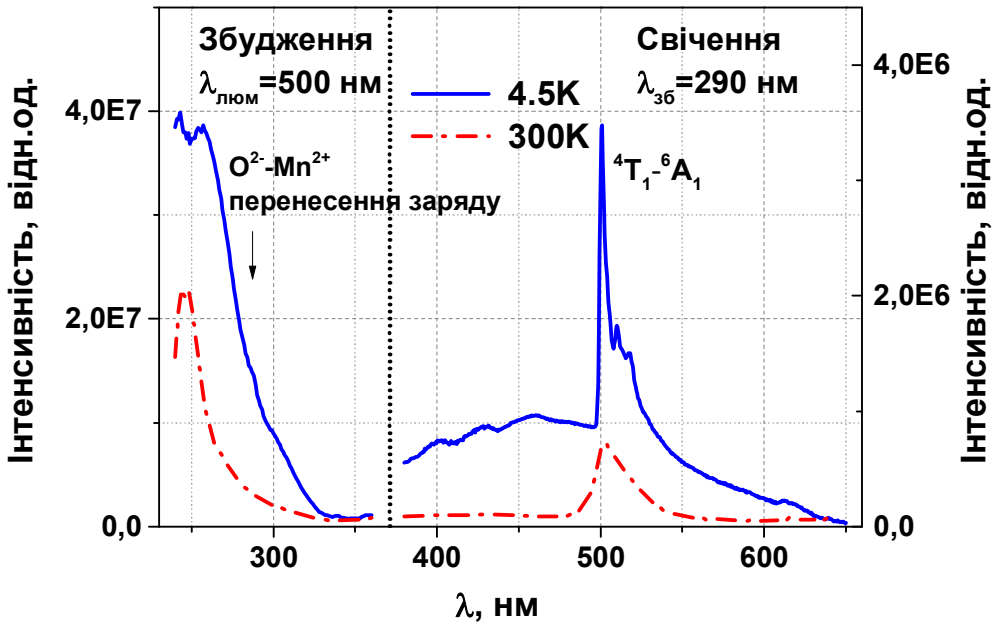


Рис. 6.8. Спектри збудження фотолюмінесценції та фотолюмінесценції кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ при температурах 4,5 і 300 К.

Як видно з рис. 6.8, збудження кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ на 290 нм, нижче енергії забороненої зони, потрапляє в смугу перенесення заряду, і генерує лише випромінювання активатора при 480-550 нм за кімнатної температури. Таке ж, але значно слабше випромінювання спостерігається за умови збудження у відносно вузькому максимумі 410 нм, пов'язаному із *d-d* електронними переходами в іонах Mn^{2+} розташованих у тетраедричних позиціях структури шпінелі. Слід зазначити, що смуга випромінювання Mn^{2+} має асиметричну форму, що вказує на її складний характер. Значні зміни спектрів випромінювання спостерігаються за більш низьких температур. При 4,5 К можна чітко виділити два типи свічення. Окрім випромінювання іонів Mn^{2+} на 490-550 нм, спостерігається також складна смуга інтенсивного свічення на 380-490 нм, що пов'язана з дефектами у структурі шпінелі. Більше того, форма спектра фотолюмінесценції іонів марганцю істотно змінюється при охолодженні. Зокрема, зростання зеленого свічення іонів Mn^{2+}, супроводжується кращим розділенням тонкої структури цієї смуги. Фіолетово-синє випромінювання виникає завдяки центрам самоактивації октаедричної Ga–O групи у ґратці шпінелі [286]. S.S. Yi та ін. пов'язали синє свічення $ZnGa_2O_4$ з групою Ga–O [85].

Зокрема, автори цієї роботи показали наявність внутрішньоцентрових електронних переходів катіонів Ga^{3+} на спектрах ФЛ. Це пояснює температурну поведінку ультрафіолетового випромінювання для випадку представлених досліджень. Зелене свічення на 500-550 нм є типовим для двовалентних іонів марганцю у тетраедричній координації (положення А) і відповідає переходу $^4T_1$-$^6A_1$ в іонах Mn^{2+} [104, 286]. Можна припустити, що лінія свічення на 502 нм зумовлена іонами Mn^{2+} у тетраедричних позиціях із високою симетрією. У той же час, лінії випромінювання на 510 та 517 нм, що спостерігаються в досліджуваній кераміці $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+} за низької температури, відносяться до іонів Mn^{2+} в позиціях із меншою симетрією, наприклад, через спотворення кисневими вакансіями.

Тут слід зазначити, що довжина хвилі збудження 245 нм знаходиться у діапазоні «зона-зонних» переходів, з врахуванням ширини забороненої зони $ZnGa_2O_4$ в околі 4,3 еВ [241]. Тому спектр ФЛ при цьому збудженні показує інтенсивне свічення зеленого кольору приблизно на 50% слабше за кімнатної температури, ніж при збудженні в смузі перенесення заряду. Більше того, даний спектр подібний до спектру люмінесценції отриманому при збудженні Х-променями, що вказує на рекомбінаційні механізми збудження в іонах Mn^{2+}, як зазначено вище.

Окрім інтенсивної фотолюмінесценції та Х-променевої люмінесценції, люмінофор $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+}, після припинення збудження, володіє стійким післясвіченням. Крива наростання інтенсивності Х-променевої люмінесценції та загасання післясвічення, отримані в режимі неперервної реєстрації на 505 нм показані на рис. 6.9. Одразу після увімкнення опромінення спостерігається надзвичайно стрімке наростання інтенсивності люмінесценції, після чого воно сповільнюється і максимальна інтенсивність випромінювання досягається через 15 хвилин. Подальше опромінення не змінює рівень інтенсивності люмінесценції у стаціонарному режимі збудження. Отже, 15 хвилинного Х-опромінення достатньо для досягнення рівня стаціонарної Х-променевої люмінесценції та ще 5 хвилин – для заповнення всіх рівнів захоплення носіїв заряду.

Кераміка $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ після опромінення X-променями впродовж 20 хв демонструє яскраве і достатньо тривале післясвічення зеленого кольору, видиме неозброєним оком у темноті впродовж однієї години. Після вимкнення X-опромінення, інтенсивність люмінесценції зменшується до початкового рівня сигналу післясвічення, що становить приблизно 44% від рівня інтенсивності стаціонарної люмінесценції. Початково, крива післясвічення демонструє швидке загасання, а згодом спостерігається свічення із значно тривалішим часом загасання. Зокрема, приблизно 3% інтенсивності стаціонарної люмінесценції все ще реєструється після 60 хвилин спостереження. Ті ж 3% інтенсивності післясвічення відповідають першій точці кривої ТСЛ через 60 хвилин після опромінення, представленій на рис. 6.10.

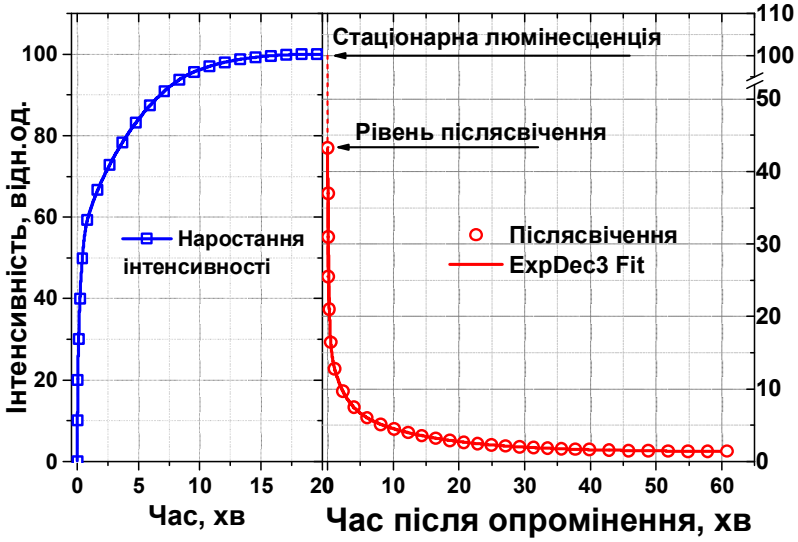


Рис. 6.9. Криві наростання інтенсивності свічення (зліва) та післясвічення (справа) досліджуваної кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ при моніторингу свічення на 505 нм (зліва) та післясвічення (справа) при опроміненні X-променями за кімнатної температури.

Спостережуване післясвічення можна пояснити вивільненням носіїв заряду з плитких пасток за кімнатної температури, енергії якої достатньо для переміщення електронів або дірок з рівня пастки до зони провідності або валентної зони, відповідно. У будь якому разі, трикомпонентний розклад чітко

вказує на складний механізм і декілька типів плитких пасток, що беруть участь у процесі післясвічення.

На рис. 6.10 показані криві ТСЛ кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$, зареєстровані через різні проміжки часу після Х-опромінення. Ці вимірювання проводили для визначення стабільності кривих ТСЛ за кімнатної температури та оцінки розподілу центрів захоплення. Під час цього експерименту зразки зберігали в темноті. Всі вимірювання ТСЛ, крім останнього (після однорічного зберігання зразка опроміненого більш високою дозою) проводили в однакових умовах, оскільки зразок залишався в кріостаті впродовж усього періоду вимірювань. Опромінення проводилося Х-променями протягом 20 хв, що відповідає поглиненій дозі для $ZnGa_2O_4$ близько 7 Гр.

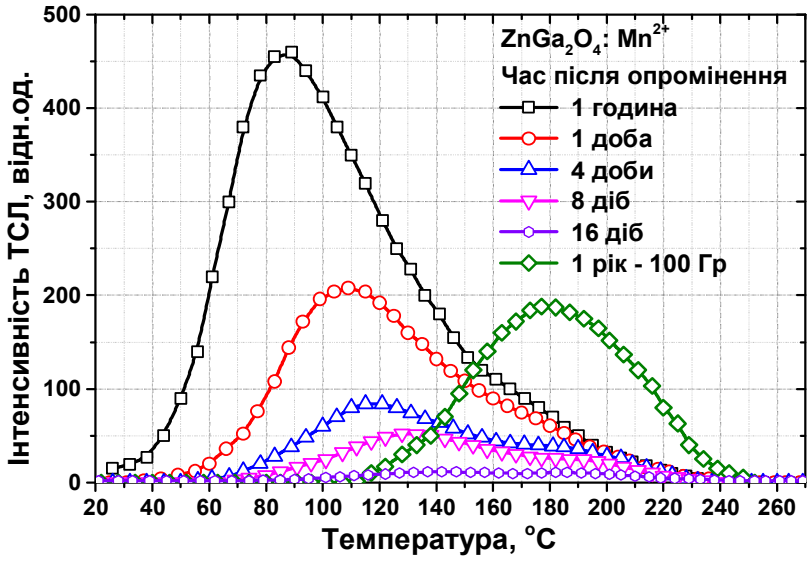


Рис. 6.10. Криві ТСЛ кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$, зареєстровані на 505 нм через різні періоди часу після опромінення Х-променями за кімнатної температури. Швидкість нагріву - 0,2 К/с. Зелена крива - після однорічного зберігання в темноті зразка опроміненого дозою 100 Гр β-джерелом Sr^{90}/Y^{90}.

Як видно з рис. 6.10, криві ТСЛ кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ містять декілька максимумів, що перекриваються. Перша крива ТСЛ отримана через 1 годину після опромінення, щоб уникнути впливу післясвічення на форму кривої. Ця крива ТСЛ має максимум близько 85°С і перегин на високотемпературному краї. Після одноденного зберігання опроміненого зразка максимум на кривів ТСЛ

спостарігається в околі 110°C. Зсув максимуму ТСЛ у бік вищих температур при збільшенні часу зберігання вказує на те, що виникнення ТСЛ пов'язане із розподілом пасток різної глибини. Через зникнення низькотемпературного максимуму ТСЛ після зберігання зразка протягом однієї доби можна припустити, що плиткі пастки, відповідальні за цей максимум, мають дуже короткий час життя і спустошуються протягом короткого періоду часу. Разом з тим, високотемпературні максимуми повільно втрачають інтенсивність, особливо при часі зберігання від 4 до 8 діб. Спостережувана ТСЛ майже повністю зникає після 16 діб зберігання. Це відрізняє досліджуваний матеріал від $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, для якого значна частина інтенсивності ТСЛ для максимуму при температурі близько 150°C все ще спостерігається після 16 діб зберігання опроміненого зразка в темноті [256].

Комплексний характер ТСЛ при опроміненні було підтверджено для оксидних сполук зі структурою шпінелі, зокрема, в [104, 287, 288]. Зокрема, використовуючи попередній нагрів різних зразків $MgAl_2O_4$ до відповідних температур, було показано зсув максимуму ТСЛ в сторону вищих температур в інтервалі 20-220°C [287]. Однак криві ТСЛ сполуки $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ мають більш складну форму [256]. Перш за все, це пов'язано з тим, що сполука $MgGa_2O_4$ має значну кількість дефектів антиструктури (коли атоми Mg і Ga обмінюються положеннями в ґратці шпінелі), тоді як галат цинку має цілком нормальну структуру шпінелі і не володіє такого роду дефектами заміщення.

Раніше в [104] повідомляли про наявність довготривалої люмінесценції у $ZnGa_2O_4$, легованому Mn^{2+}. Автори виявили, що відпал зразків при високій температурі приводить до інтенсивного випаровування ZnO з утворенням високої концентрації вакансій цинку (V_{Zn}^{2-}). Крива ТСЛ сполуки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$, досліджена авторами [104], показала інтенсивний максимум поблизу 320 K, що відповідає вивільненню дірок з дефектів V_{Zn}. Цю позицію також підтверджують результати дослідження ТСЛ у $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$, отримані в [81]. У той же час випаровування ZnO під час відпалу приводить до генерації вакансій кисню [88]. Отже, високотемпературні максимуми ТСЛ пов'язані з вивільненням електронів

з дефектів, які включають кисневі вакансії. Захоплюючи один електрон, вакансія кисню утворює F^+-центр, що, зазвичай, спостерігається в оксидних матеріалах. Подальше захоплення електронів із зони провідності змінює зарядовий стан вакансії кисню (утворення F-центру). Таким чином, беручи до уваги криві ТСЛ та раніше представлені результати [104], можна припустити, що післясвічення походить від плитких пасток вакансій цинку.

Крива ТСЛ кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$, опроміненої 100 Гр джерелом β-частинок Sr^{90}/Y^{90}, після року зберігання, показана на рис. 6.10. Слід зазначити, що інтенсивність цієї кривої ТСЛ відповідає приблизно половині інтенсивності кривої ТСЛ, отриманої через 1 годину після 20 хвилинного X-опромінення. Більше того, максимум ТСЛ при 180°C вказує на існування глибоких пасток, поряд з відносно плиткими центрами захоплення носіїв заряду. Це вказує на принципову можливість використання люмінофору $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ як дозиметричного матеріалу.

Загасання загальної світлосуми, визначеної як площа під кривою ТСЛ, як функції часу зберігання опроміненого зразка в темноті показано на рис. 6.11. Спостережуване гасіння ТСЛ може бути апроксимоване подвійним експоненціальним законом загасання (суцільна лінія на рис. 6.11). Понад 70% загальної світлосуми випромінюється вже через 4 доби зберігання зразка в темноті, що відповідає швидкій експоненціальній складовій післясвічення. Подальше загасання залишкової світлосуми стає більш повільним.

Рис. 6.11. Залежність згасання загальної світлосуми ТСЛ від часу зберігання опроміненої кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ в темноті за кімнатної температури.

6.1.4. Реєстрація часово-роздільної ОСЛ в кераміці $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$

Результати загасання часово-роздільної ОСЛ, для $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ після опромінення дозою 10 Гр та попереднього нагрівання протягом 2 хв при 40 і 100°C, представлені на рис. 6.12 (криві 1 і 2 відповідно). Після нагрівання криві реєструвались за кімнатної температури. Щоб досягти кращого співвідношення сигнал/шум, здійснювалося інтегрування сигналу для 10 імпульсів стимуляції. Як видно з рисунку, криві загасання часово-роздільної ОСЛ демонструють швидкий початковий спад з подальшим уповільненням. Аналіз кривої, проведений за допомогою апроксимації двокомпонентною експоненціальною функцією загасання, показує наявність тривалих компонент із часом життя ОСЛ 97 і 132 мс для кривих із попереднім прогрівом до 40 і 100°C, відповідно. Слід зазначити, що швидка компонента загасання з часом життя 5,1 мс відповідає загасанню фотолюмінесценції іонів Mn^{2+}. Це випливає з кривої 3 (рис. 6.12), яка отримана для неопроміненого зразка (нагрітого до 650°C), за тих же експериментальних умов, що і криві 1 і 2. Таким чином, сигнал ФЛ визначає фон для сигналу часово-роздільної ОСЛ. Подібне значення часу життя ФЛ іонів Mn^{2+} (4,2 мс) для люмінофору $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ отримано у [288].

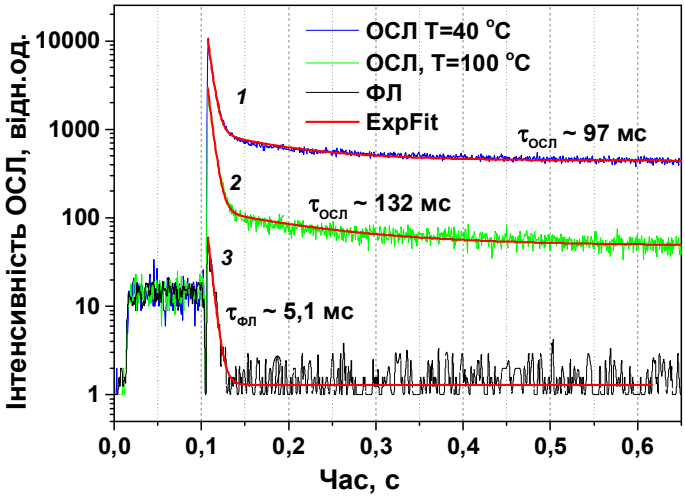


Рис. 6.12. Типові криві розпаду часово-роздільної ОСЛ, отримані для кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ за кімнатної температури після β-опромінення дозою 10 Гр та наступного нагрівання протягом 2 хв при 40°C (1) та 100°C (2), а також аналог загасання ФЛ для неопроміненого зразка (3).

Температурна стабільність сигналу ОСЛ приведена на рис. 6.13. Інтегрований сигнал ОСЛ був визначений як площа під кривою часово-роздільної ОСЛ в часовому інтервалі від 0 до 0,655 с. Крива сигналу часово-роздільної ОСЛ скорегована на сигнал ФЛ як фону у тому ж часовому інтервалі. Зразок опромінений дозою 10 Гр попередньо нагрівали до визначеної температури протягом 2 хв, після чого охолоджували до кімнатної температури та проводили зчитування ОСЛ. З метою усунення зменшення сигналу внаслідок попереднього зчитування інтенсивність сигналу ОСЛ нормувалася на криву залежності сигналу від тривалості стимуляції (вставка на рис. 6.13). Сигнал ОСЛ виникає за рахунок поступового вивільненням зарядів, захоплених на пастках, при стимуляції зеленим світлом та із подальшою їхньою рекомбінацією на центрах, що включають іони Mn^{2+}.

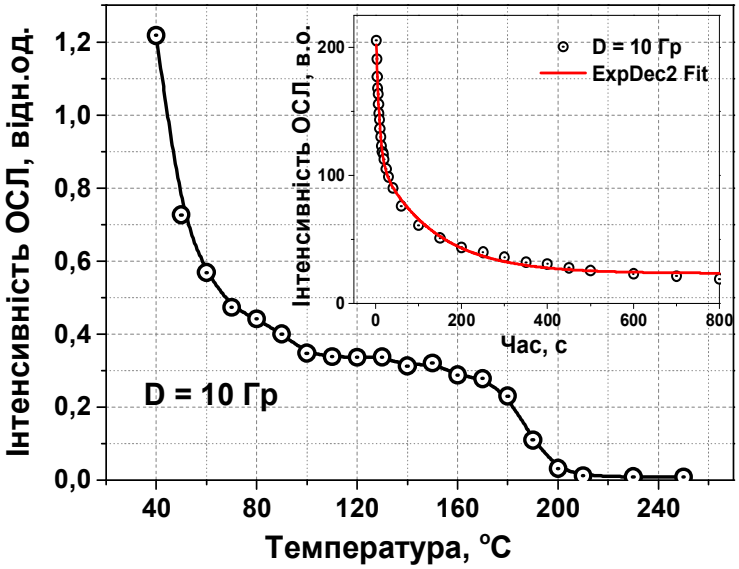


Рис. 6.13. Залежність інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ після опромінення дозою 10 Гр від температури попереднього нагрівання. На вставці представлено сигнал часово-роздільної ОСЛ як функцію сумарного часу стимуляції (суцільна лінія - апроксимація функцією подвійного експоненціального загасання).

Як видно з рис. 6.13, процес термічного виснаження інтенсивності часово-роздільної ОСЛ починається вже за кімнатної температури, демонструючи

стрімке падіння майже до 80°C. Таке різке зменшення сигналу часово-роздільної ОСЛ пояснюється сильним післясвіченням, яке, як описано вище, пов'язане з вивільненням носіїв заряду з плитких пасток, пов'язаних з вакансіями цинку. Слід зауважити, що дослідження термічної стійкості $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ не виявили аналогічного різкого зменшення сигналу ОСЛ у низькотемпературній ділянці, а навпаки його поступове зменшення. Помітний перегин, для кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$, спостерігався при температурі близько 85°C. Причому, положення цього перегину відповідає положенню максимуму кривої ТСЛ у кераміці $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$, записаному через годину після X-опромінення (рис. 6.10). Сигнал часово-роздільної ОСЛ вище 100°C показує плато з невеликим нахилом до 180°C. Отже, пастки, що відповідальні за виникнення максимумів ТСЛ, розглянутих вище, є задіяні у випромінюванні часово-роздільної ОСЛ при оптичній стимуляції.

Сигнал часово-роздільної ОСЛ залежно від часу стимуляції показаний на вставці до рис. 6.13. Сумарний час стимуляції, як і у випадку $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, розраховували як добуток тривалості імпульсу (100 мс) на кількість імпульсів. Як видно з рисунку, сигнал часово-роздільної ОСЛ кераміки $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ зменшується після кожного зчитування. Зокрема, після часу стимуляції 800 с амплітуда сигналу зменшується приблизно до 6% від початкового рівня сигналу. Після часу стимуляції близько 3000 с інтегрований сигнал часово-роздільної ОСЛ рівний апаратному фону, що відповідає сигналу ФЛ. Крива загасання сигналу часово-роздільної ОСЛ в діапазоні 0÷800 с (аналог ОСЛ в режимі неперервної стимуляції), немає моноекспоненційного загасання і може бути описана подвійною експонентою, як показано на вставці рис. 6.13. Тим не менше, важко описати цю криву подвійним експоненціальним законом у всьому часовому інтервалі 0÷3000 с. У цьому випадку загасання із часом більшим, ніж 30 с, добре описується узагальненою гіперболічною функцією. Отриманий результат вказує на існування декількох типів рекомбінаційних центрів.

6.2. Люмінесцентні властивості монокристалів $YAlO_3$ активованих іонами марганцю

Перспектива застосування легованого іонами Mn^{2+} ортоалюмінату ітрію $YAlO_3$ (YAP) для термолюмінесцентної дозиметрії (ТЛД) іонізуючого випромінювання була показана в роботах [289-291]. Зокрема, для ТЛД може бути використаний один із наступних двох типів детекторів на основі монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$. Перший тип випромінює зелене світло з максимумом при 530 нм, що пов'язане з основним максимумом ТСЛ в околі 200 °C [290], а другий тип випромінює помаранчеве світло з максимумом при 640 нм, яке пов'язане з максимумом ТСЛ, що виникає в околі 350 °C [291]. Окрім того, в роботі [292] було показано, що детектори першого типу є чутливими до денного світла.

Нижче розглянуто можливість зчитування сигналу ОСЛ в режимі неперервної оптичної стимуляції та з використанням імпульсно-модульованого сигналу в часово-роздільній ОСЛ в монокристалах $YAlO_3:Mn^{2+}$.

6.2.1. Спектри свічення та криві ТСЛ монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$

У спектрі свічення монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$,Si при збудженні X-променями спостерігаються дві широкі смуги свічення у зеленій та червоній ділянках спектра (рис. 6.14). Слід зазначити, що домішки чотиривалентних іонів кремнію (Si^{4+}) та гафнію (Hf^{4+}) з концентраціями 0,2 % вводились для стабілізації двовалентного зарядового стану іонів марганцю (Mn^{2+}).

Зелена смуга свічення з максимумом при 530 нм у $YAlO_3:Mn^{2+}$ зумовлена електронними переходами від верхнього $^4T_{1g}$ рівня до основного стану $^6A_1$ іона Mn^{2+} [293]. Менш інтенсивна смуга випромінювання при довжинах хвиль 650-800 нм з максимумом в околі 705 нм, зумовлена нерозділеними переходами $^2E_{2g}\rightarrow{}^4A_{2g}$ в іонах Mn^{4+} та їх фононними повтореннями [294, 295]. При цьому інтенсивність випромінювання іонів марганцю в зарядових станах 2+ та 4+ зростає на ~ 24 % із збільшенням концентрації іонів активатора від 0,02 до 0,035 %, а при подальшому збільшенні концентрації марганцю до 0,05 % зменшується

на ~ 18 %. Крім того, для досліджуваних концентрацій марганцю, відношення інтенсивностей випромінювання в максимумах смуг (I_{530}/I_{705}) становить ~ 1,85.

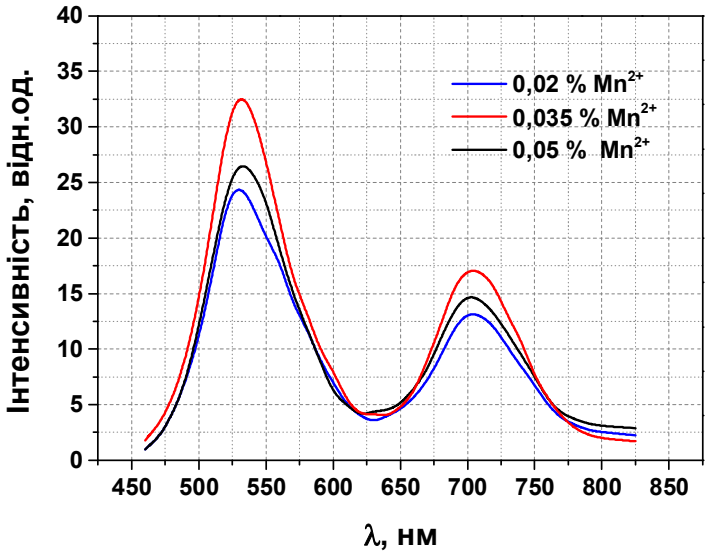


Рис. 6.14. Спектри свічення монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$,Si при збудженні X-променями за кімнатної температури.

Суттєво краще співвідношення інтенсивностей в спектрах свічення монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ між випромінюванням у зеленій та червоній ділянках спектра при збудженні X-променями спостерігається для монокристалів співлегованих іонами марганцю та гафнію. Зокрема, для монокристала $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf люмінесценція іонів Mn^{2+} при 530 нм в ~ 4,4 рази переважає свічення іонів Mn^{4+} при 705 нм (рис. 6.15)

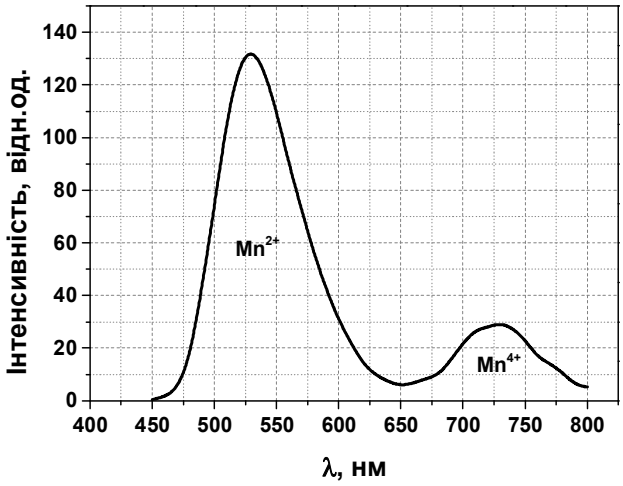


Рис. 6.15. Спектр свічення монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf при збудженні X-променями за кімнатної температури.

Спектр збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} в монокристалах $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf, виміряний за кімнатної температури, представлений на рис. 6.16. Спектр збудження ФЛ містить вузьку подвійну лінію на 412 та 414 нм (перехід $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, ^4E (^4G)), а також менш інтенсивні максимуми на 348, 368, 379 та 435 нм, які можна віднести до переходів від основного стану $^6A_1$ на рівні $^4T_1$ (^4P), ^4E (^4D), $^4T_2$ (^4D) і $^4T_2$ (^4G), відповідно [296]. Вузькі лінії поблизу 412 і 414 нм узгоджуються з двома слабкими лініями, що спостерігаються на спектрах поглинання монокристалів $YAlO_3$:Mn представлених у [297].

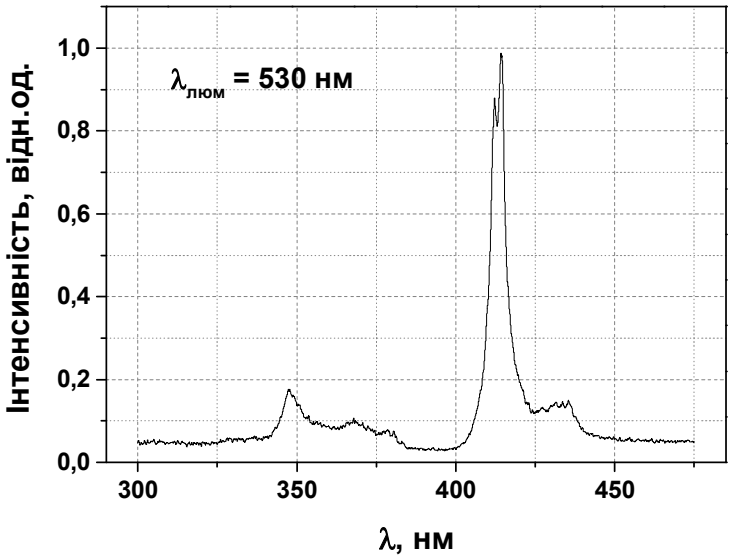


Рис. 6.16. Спектр збудження ФЛ монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf при реєстрації свічення на 530 нм за кімнатної температури.

Слід зауважити, що спектр ФЛ виявляє широку смугу випромінювання в діапазоні довжин хвиль 450-650 нм з максимумом при 530 нм (перехід $^4T_1$ (^4G) $\rightarrow$ $^6A_1$ (^6S) у іонах Mn^{2+}). Енергія цього переходу знаходиться в зеленій спектральній ділянці та вказує на низьку напруженість кристалічного поля Mn^{2+}, що знаходиться в додекаедричних позиціях іонів Y^{3+}. Слід зазначити, що випромінювання зеленого кольору при резонансному збудженні 320-450 нм є відносно слабкими, оскільки всі переходи в іонах Mn^{2+} від основного стану до більш високого рівня є заборонені. Тому інтенсивне свічення іонів Mn^{2+},

зазвичай, спостерігається при високоенергетичному збудженні, зокрема X-променями.

Дослідження ТСЛ монокристалів $YAlO_3$:Mn [289] і порівняння результатів зі стандартним термолюмінесцентним кристалофосфором LiF:Mg,Ti (TLD-100) показали придатність та перспективність застосування монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ для реєстрації іонізуючого випромінювання у широкому інтервалі поглинених доз радіації (від 10^{-4} до близько 10^4 Гр), з використанням термолюмінесцентної дозиметрії.

Криві ТСЛ монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$,Si залежно від концентрації іонів Mn^{2+}, представлено на рис. 6.17. Основний максимум ТСЛ спостерігається в околі 195 °C. Також спостерігаються менш інтенсивні максимуми в поблизу 100, 250 та 320°C. Слід зауважити, що максимальна інтенсивність ТСЛ спостерігалася для концентрації іонів Mn^{2+} рівної 0,035%. Поза цією концентрацією інтенсивність ТСЛ зменшується. При концентраціях 0,02 та 0,05% інтенсивність зменшується у ~ 1,7 та 1,4 разів, відповідно. При цьому, інтенсивність основного максимуму ТСЛ зростає із збільшенням дози опромінення X-променями.

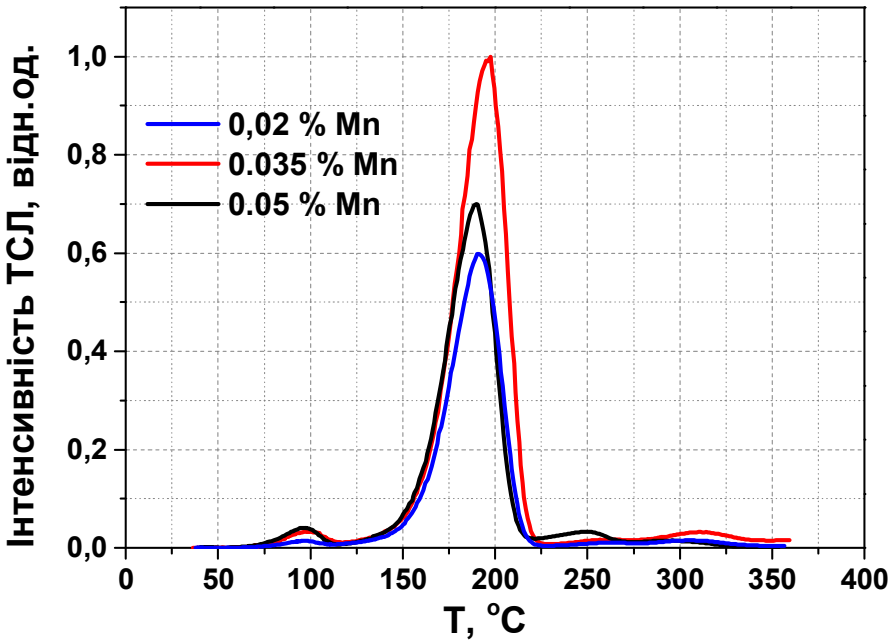


Рис. 6.17. Криві ТСЛ монокристалів $YAlO_3$:x% Mn^{2+}, 0,2% Si при реєстрації свічення на 530 нм і швидкості нагрівання 2 град/с.

6.2.2 ОСЛ в режимі неперервної стимуляції в монокристалах $YAlO_3:Mn^{2+}$

Одним із можливих способів зчитування сигналу ОСЛ опромінених монокристалів $YAlO_3$: Mn^{2+} є використання стимулюючого світла синього кольору в спектральному діапазоні 450-480 нм та реєстрація сигналу у зелено-жовтій ділянці спектра 500-600 нм.

На рис. 6.18 представлено криві ОСЛ монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$,Si, залежно від концентрації домішки марганцю, отримані при неперервній оптичній стимуляції світлом з λ=450 нм. Сигнал ОСЛ реєструвався в смузі свічення іонів Mn^{2+} на 530 нм. Слід зазначити, що всі досліджені зразки демонструють сигнал ОСЛ. Найвищою інтенсивністю ОСЛ володіють кристали з концентрацією іонів активатора 0,035 %. Отриманий результат добре корелює зі спектрами свічення при фото- та Х-променевому збудженнях, а також з кривими ТСЛ монокристалів $YAlO_3$: Mn^{2+}, Si з різною концентрацією домішки марганцю.

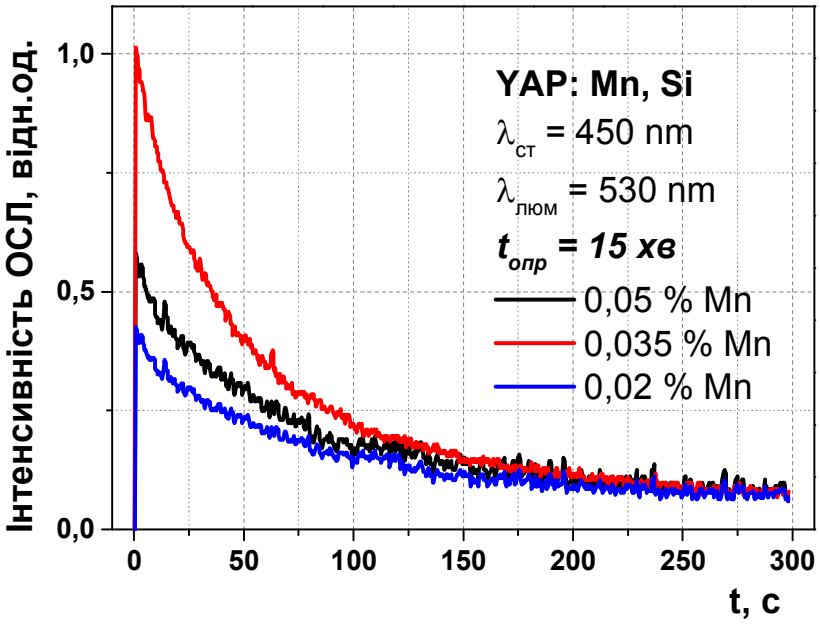


Рис. 6.18. Криві ОСЛ в режимі неперервної стимуляції ($\lambda_{ст}$ = 450 нм) монокристалів $YAlO_3$:x% Mn^{2+}, 0,2% Si залежно від концентрації легуючої домішки Mn^{2+} після їх опромінення Х-променями протягом 15 хвилин. Реєстрація ОСЛ здійснювалася на довжина хвилі 530 нм.

Кінетичний аналіз експериментальних кривих ОСЛ було здійснено з використанням подвійної експоненційної функції (рис.6.19), що вказує на участь принаймі двох типів пасток в ОСЛ за умови неперервної оптичної стимуляції.

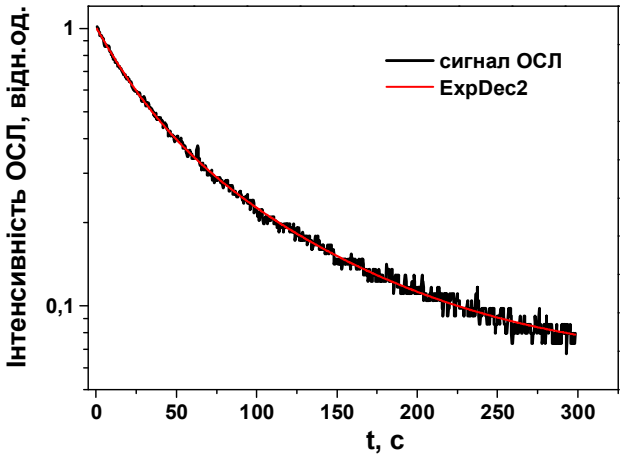


Рис. 6.19. Апроксимація кривої ОСЛ монокристала $YAlO_3$:0,035% Mn^{2+}, 0,2% Si опроміненого X-променями.

На рис. 6.20 показані криві ОСЛ зразка $YAlO_3$:0,035% Mn^{2+}, 0,2% Si для різних часів опромінення X-променями. Як бачимо, зі збільшенням часу опромінення початкова та загальна інтенсивність ОСЛ збільшується. Це пояснюється зростанням концентрації заповнених пасток зі збільшенням дози опромінення.

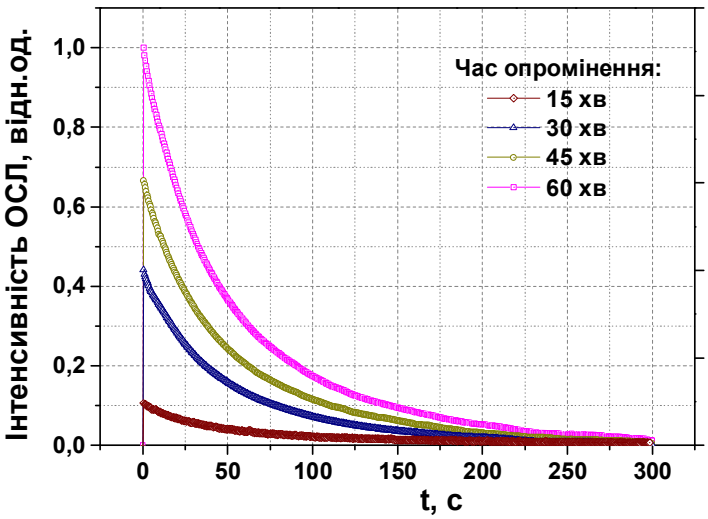


Рис. 6.20. Криві ОСЛ в режимі неперервної стимуляції ($\lambda_{ст}$ = 450 нм) монокристалів $YAlO_3$:0,035% Mn, 0,2% Si залежно від тривалості опромінення X-променями. Довжина хвилі реєстрації - 530 нм.

Слід також відзначити, що в межах досліджуваного діапазону доз спостерігається лінійна залежність між накопиченою світлосумою (інтеграл під кривою ОСЛ) та часом опромінення, який є пропорційним до поглиненої дози (рис.6.21). Це вказує на те, що детектори на основі монокристалів $YAlO_3$:0,035% Mn, 0,2% Si можуть використовуватися для дозиметрії X-променів.

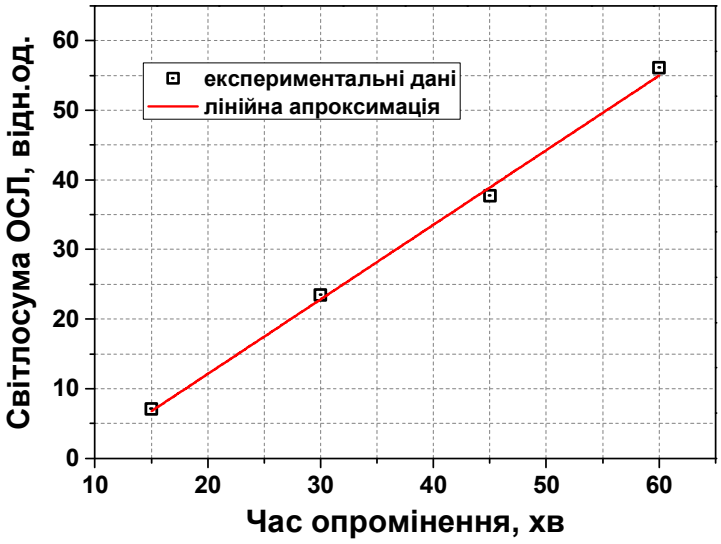


Рис. 6.21. Дозова залежність інтегрального сигналу ОСЛ в режимі неперервної стимуляції монокристалів $YAlO_3$:0,035% Mn^{2+}, 0,2% Si. Суцільна лінія - лінійна апроксимація.

Порівняння сигналу ОСЛ в режимі неперервної стимуляції для монокристалів $YAlO_3$:0,035% Mn^{2+}, 0,2% Si та $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf представлено на рис. 6.22. Слід зазначити, що інтегральна інтенсивність зразків співлегованих іонами Mn^{2+} та Hf^{4+} у ~ 7 разів вища, ніж інтегральна інтенсивність сигналу ОСЛ зразків, співлегованих іонами Mn^{2+} та Si^{4+}, що корелює з інтенсивністю сигналу ТСЛ цих монокристалів. Крім того, загасання ОСЛ зразків співлегованих гафнієм (крива 2 на рис. 6.22) демонструє квазі-одноекспоненційну залежність, на відміну від зразків співлегованих кремнієм (рис. 6.19), що вказує на переважаючий внесок одного типу центрів захоплення, відповідальних за виникнення ОСЛ.

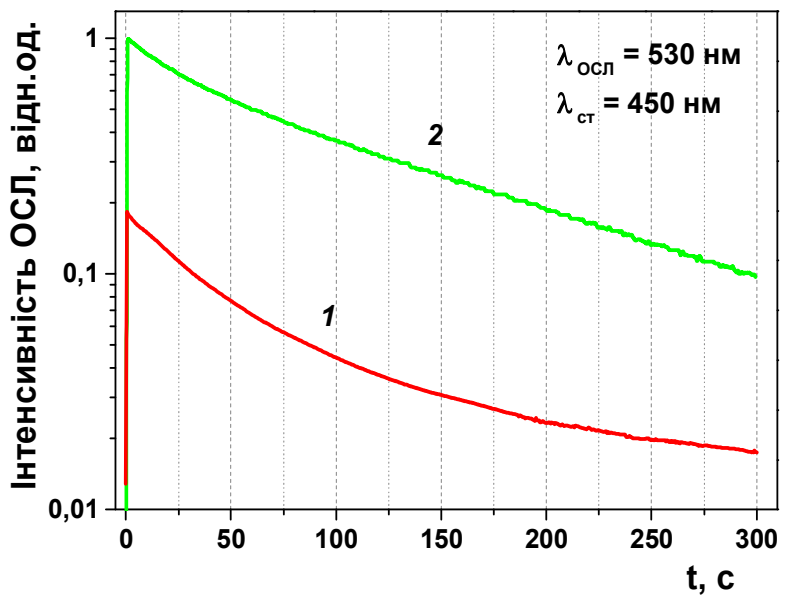


Рис. 6.22. Криві ОСЛ монокристалів $YAlO_3$:0,035% Mn^{2+}, 0,2% Si та $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf після їхнього опромінення X-променями ($t_{опр}$=30 хв).

Спектри стимуляції ОСЛ монокристалів $YAlO_3$:Mn^{2+} показані на рис. 6.23**.** У спектрах, виміряних відразу після опромінення зразків X-променями, спостерігається максимум в околі 280 нм і перегин в околі 375 нм. Слід також відзначити, що ефективність оптичної стимуляції зменшується, якщо довжина хвилі зміщується у сторону червоного спектрального діапазону.

Оптична стимуляція в УФ-діапазоні менш придатна для зчитування сигналу ОСЛ, оскільки, як було показано в [289], освітлення матеріалу ультрафіолетовим світлом може генерувати сигнал ТСЛ, що є пропорційним до дози іонізуючого опромінення до 1 Гр. Отже, для оптичної стимуляції $YAlO_3$:Mn^{2+} найкраще придатне світло з довжиною хвилі у спектральному діапазоні 450-500 нм. Тому оптична стимуляція при 450 нм, яка не створює сигналу ТСЛ і є спектрально розділена з довжиною випромінювання ОСЛ при 530 нм, є більш придатною для реєстрації ОСЛ в режимі неперервної стимуляції.

Рисунок 6.24, крім спектру стимуляції ОСЛ монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf виміряного відразу після опромінення зразка дозою γ-променів рівною 1 кГр, демонструє також проміжний спектр стимуляції ОСЛ зразка після короткотривалого його перебування на денному світлі (крива 2), а

також зразка, виміряного за тих самих експериментальних умов, після повного зчитування сигналу ОСЛ (крива 3).

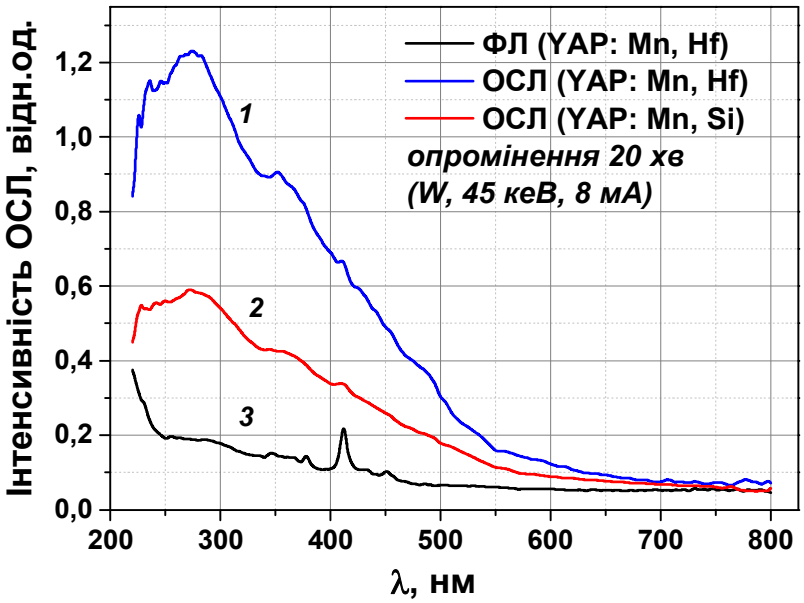


Рис. 6.23. Спектри стимуляції ОСЛ монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf (1) та $YAlO_3$:0,035% Mn^{2+}, 0,2% Si (2) після їхнього опромінення X-променями (U = 45 кВ, I = 8 мА) протягом 20 хвилин та після прогрівання $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf при 400 °C (3).

Спектри стимуляції зразків, для яких повністю відсутній сигнал ОСЛ за рахунок тривалої дії видимого світла (криві 3 на рис. 6.23 та рис. 6.24) відповідають спектру збудження фотолюмінесценції, приведеному на рис. 6.16. Слід зазначити, що зразок після опромінення дозою 1 кГр (тобто близький до насичення сигналу ТСЛ/ОСЛ) не виявляє резонансної лінії збудження іонів Mn^{2+} при 414 нм.

6.2.3. Дозові залежності часово-роздільної ОСЛ у монокристалах $YAlO_3$:Mn

Основним недоліком зчитування сигналу ОСЛ у режимі неперервної стимуляції – тобто при оптичній стимуляції синім світлом та реєстрації ОСЛ у зеленій ділянці спектру, є необхідність надійного спектрального розділення довжин хвиль стимуляції та реєстрації, а також достатньо високий рівень

фонового сигналу, зумовлений фотолюмінесценцією іонів Mn^{2+} та інших можливих неконтрольованих домішок або точкових дефектів структури матеріалу. Тому більш перспективною є можливість стимуляції світлом зеленого кольору та реєстрації у цій же або дещо більш високоенергетичній ділянці спектра, що є принципово можливим із використанням методу імпульсної стимуляції з часовим розділенням оптичних каналів стимуляції та реєстрації.

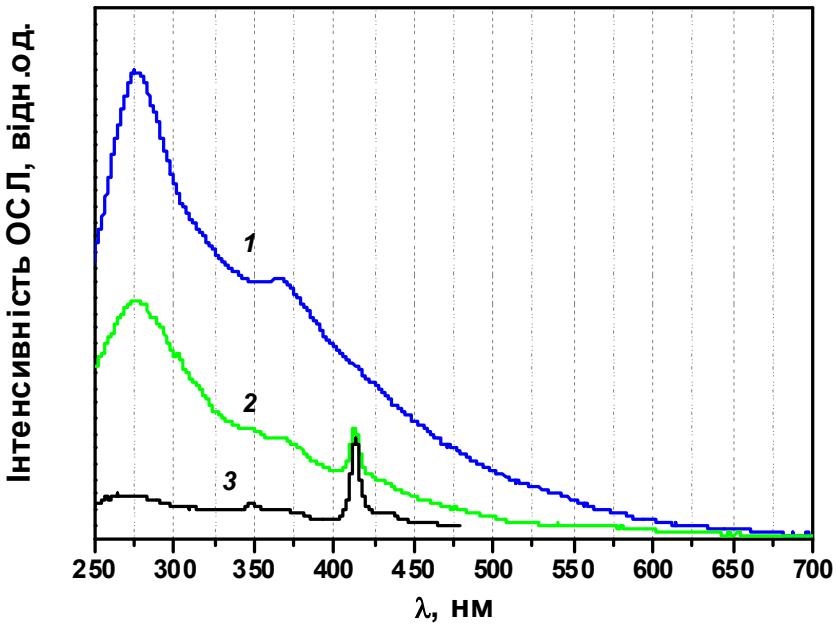


Рис. 6.24. Спектри стимуляції ОСЛ досліджуваних монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf: одразу після опромінення 1 кГр (1), після короткочасної дії видимого світла (2) та повного спустошення пасток, відповідальних за ОСЛ (3).

Як було показано вище, оптичну стимуляцію зеленим світлом при 525 нм можна успішно використовувати для оптичного зчитування монокристалів $YAlO_3$:Mn^{2+} в часово-роздільній ОСЛ. В результатах, представлених нижче, для стимуляції використовували лазерний діод, який випромінює світло зеленого кольору (λ = 525 нм) із густиною потужності 10 мВт/см^2.

Типова крива часово-роздільної ОСЛ, отримана після опромінення монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf дозою 1 Гр, представлена на рис. 6.25. Для досягнення хорошого співвідношення сигнал/шум, сигнал ОСЛ накопичувався протягом 10 імпульсів оптичного стимулювання, що відповідає

сумарному часу стимуляції 1 с за одне зчитування. Спостережуваний розпад ОСЛ можна апроксимувати двома експоненціальними кривими із часами життя близько 3,5 і 80 мс.

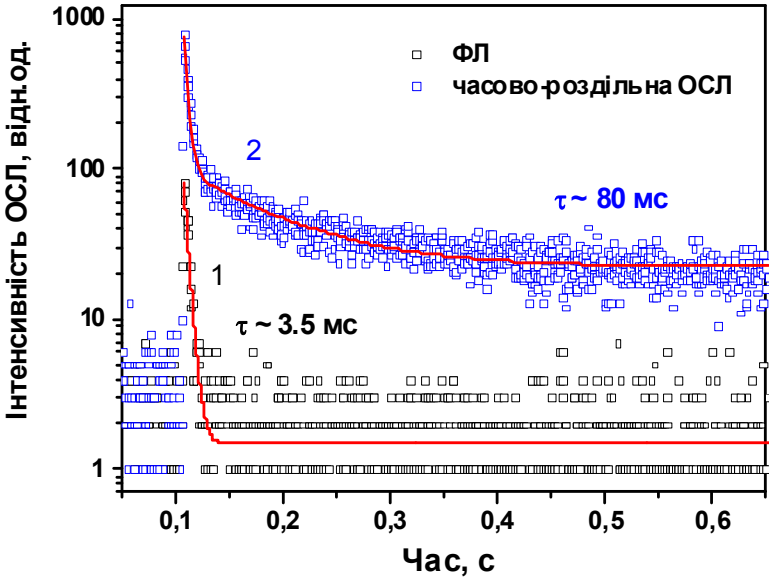


Рис. 6.25. ОСЛ-сигнал монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf, зареєстрований при імпульсній стимуляції та часовому розділенні стимуляції і реєстрації: 1 – неопромінений кристал, 2 – цей же кристал після γ-опромінення (D = 1 Гр). Стимуляція здійснювалась на 525 нм, а реєстрація на 490±10 нм.

Швидка компонента розпаду відповідає розпаду фотолюмінесценції іонів Mn^{2+}. Щоб підтвердити це, загасання часово-роздільної ОСЛ неопроміненого зразка (нагрітого до 700 °C, який після цього зберігався в темноті) вимірювали в тих же експериментальних умовах (крива 1 на рис. 6.25). Загасання свічення, виміряне у цьому випадку, має лише одну компоненту із часом життя 3,5 мс. Сигнал фотолюмінесценції, виміряний за таких умов при збудженні зеленим світлодіодом, є можливим завдяки відносно великій півширині смуги випромінювання світлодіода, яка попадає в смугу резонансного (внутрішньоцентрового) збудження рівня $^4T_1$ (^4G) іонів Mn^{2+}. Як видно зі спектра збудження фотолюмінесценції (рис. 6.16), інтенсивність збудження на довжинах хвиль до 480 нм не опускається до рівня збудження при 390 нм. При цьому, сигнал фотолюмінесценції, виміряний за таких умов, є фоном для вимірювань часово-роздільної ОСЛ. Таким чином, ОСЛ-сигнал після закінчення імпульсу

стимуляції загасає із характерним часом життя $\tau_{ОСЛ}$ ~ 80 мс. Слід відзначити, що фотолюмінесценція іонів Mn^{2+} загасає набагато швидше, ніж сигнал ОСЛ, тому використання часового розділення для початку реєстрації ОСЛ з часом 35 мс після припинення збудження (у 10 разів вищому, ніж час загасання фотолюмінесценції), повністю виключає внесок сигналу фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} у ОСЛ.

Час життя випромінювання ОСЛ (близько 80 мс), який є набагато більшим, ніж випромінювання фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} (3,5 мс), вказує на складний механізм рекомбінації, пов'язаний з іонами Mn^{2+}, що включає також участь неглибоких пасток.

Вимірювання, які проводились за різних доз опромінення, показали що на час розпаду ОСЛ не впливає величина поглиненої дози опромінення. Як видно з рис. 6.26, форма кривої розпаду ОСЛ залишається однаковою (з часом життя ОСЛ близько $\tau_{ОСЛ}$ = 80 мс) в діапазоні доз від 50 мГр до 1 кГр, що дуже важливо для застосування досліджуваного матеріалу в дозиметрії. Криві загасання ОСЛ (рис. 6.26) нормовані та зміщені по часовій шкалі для кращої візуалізації. Зменшення співвідношення сигнал/шум при дозах від 25 Гр до 300 Гр зумовлено використанням відповідних діафрагм.

Для підтвердження факту, що спостережуваний сигнал є дійсно сигналом ОСЛ, було проведено експеримент, в якому послідовно контролювали сигнал часово-роздільної ОСЛ при оптичній стимуляції зразка. Рисунок 6.27 демонструє залежність сигналу часово-роздільної ОСЛ монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf як функцію часу оптичної стимуляції. Інтенсивність сигналу ОСЛ зменшується після кожного повторного зчитування. Як було згадано вище, кожне вимірювання відповідає сумарному часу стимуляції 1 с. Інтенсивність сигналу ОСЛ розраховано як інтеграл виміряного сигналу часово-роздільної ОСЛ у часовому інтервалі до 0,655 с. При цьому інтенсивність сигналу фотолюмінесценції, виміряна для того самого інтервалу часу, віднімалася як фон. Загасання інтегрованої інтенсивності сигналу ОСЛ як функції сукупного часу стимуляції, що відтворює загасання ОСЛ в режимі

неперервної стимуляції (як і у випадку полікристалів $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ та $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$) можна апроксимувати за допомогою функції подвійного експоненціального розпаду. За даних умов вимірювання інтенсивність сигналу ОСЛ досягає майже фонових рівнів приблизно за 200 с стимуляції.

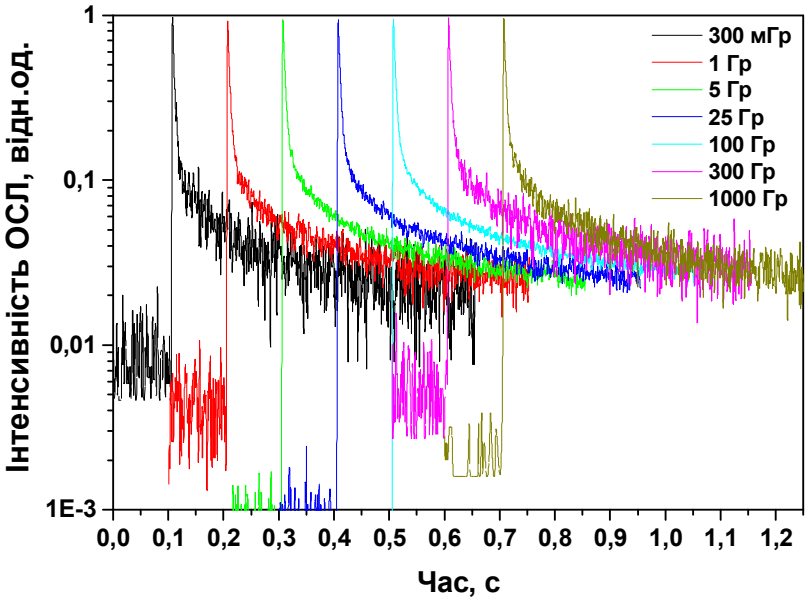


Рис. 6.26. Нормований сигнал ОСЛ монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf, отриманий при імпульсній стимуляції та часовому розділенні стимуляції і реєстрації, після опромінення різними дозами.

Як видно з рис.6.27, за таких умов зчитування відбувається лише незначна втрата сигналу накопиченого кристалом при опроміненні. Це дає змогу багаторазового зчитування сигналу, а у випадку малих доз опромінення – акумулювати (сумувати) сигнал протягом довшого часу оптичної стимуляції – аж до повного зникнення сигналу.

Теплова стабільність сигналу ОСЛ є однією з важливих характеристик кристалу для застосування в радіаційній дозиметрії. Теплову стабільність інтенсивності сигналу ОСЛ досліджували шляхом попереднього нагрівання опроміненого зразка $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf до певної температури, а вимірювання сигналу ОСЛ після цього проводили за кімнатної температури, як зазначено вище. Залежність інтенсивності сигналу ОСЛ від температури попереднього нагріву приведена на рис. 6.28. При цьому інтенсивність сигналу

ОСЛ нормувалася за допомогою кривої, зображеної на рис. 6.27 для виключення зменшення сигналу внаслідок кожного попереднього зчитування.

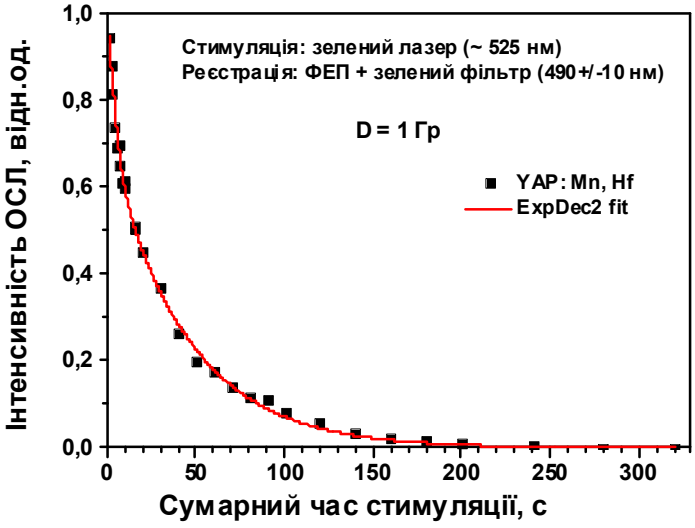


Рис. 6.27. Залежність інтенсивності інтегрального сигналу ОСЛ монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf при імпульсному ОСЛ-зчитуванні від тривалості оптичної стимуляції (кількості повторних зчитувань). Суцільна лінія – апроксимація подвійною експоненціальною функцією.

Спостережуваний характер температурної залежності інтенсивності ОСЛ добре узгоджується з кривими ТСЛ монокристалів $YAlO_3$, співактивованих іонами Mn^{2+} та Si^{4+} (рис. 6.17). Перший діапазон зниження інтенсивності нижче 80°C можна пояснити вивільненням плитких пасток, які відповідають за низькотемпературні максимуми ТСЛ, тоді як основний дозиметричний максимум ТСЛ залишається незмінним після короткочасного попереднього нагрівання до 120°C. Другий (основний) діапазон зниження інтенсивності ОСЛ починається після 120°C і вказує на спустошення пасток, відповідальних за основний максимум ТСЛ, що розташований в околі 200°C (рис. 6.17 та вставка на рис. 6.28). Початкове зниження інтенсивності сигналу ОСЛ та плато, яке спостерігається в температурному інтервалі між 60 і 120°C, означає, що зразки слід прогрівати перед вимірюванням ОСЛ.

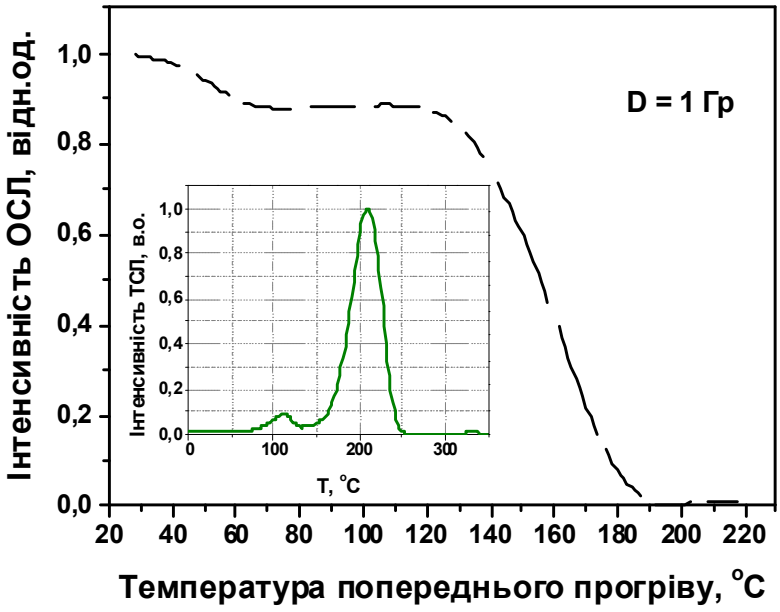


Рис. 6.28. Залежність сигналу часово-роздільної ОСЛ після опромінення монокристала $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf дозою 1 Гр від температури попереднього нагрівання. На вставці – крива ТСЛ цього зразка при швидкості нагрівання 2 град/с.

Дозова залежність інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ досліджуваних монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf показана на рис. 6.29. Відгук на дозу залишається лінійним при дозах опромінення майже до 1 кГр. Цей результат корелює з дозовою залежністю сигналу ТСЛ, яка приводилась в роботі [290] для $YAlO_3$:Mn^{2+},Si. Слід зазначити, що інтегральний сигнал часово-роздільної ОСЛ після дози опромінення 50 мГр вже був близький до межі реєстрації в умовах вимірювання (потужність світла стимуляції і час накопичення), описаних вище.

Зниження порогу реєстрації можна досягнути шляхом підбору оптимальної потужності, довжини хвилі світла та часу оптичної стимуляції. Проте його мінімальне значення буде також обмежуватись сигналом ФЛ, тому довжину хвилі стимуляції необхідно максимально змістити у сторону більших довжин хвиль, наприклад в оранжево-червону ділянку спектра.

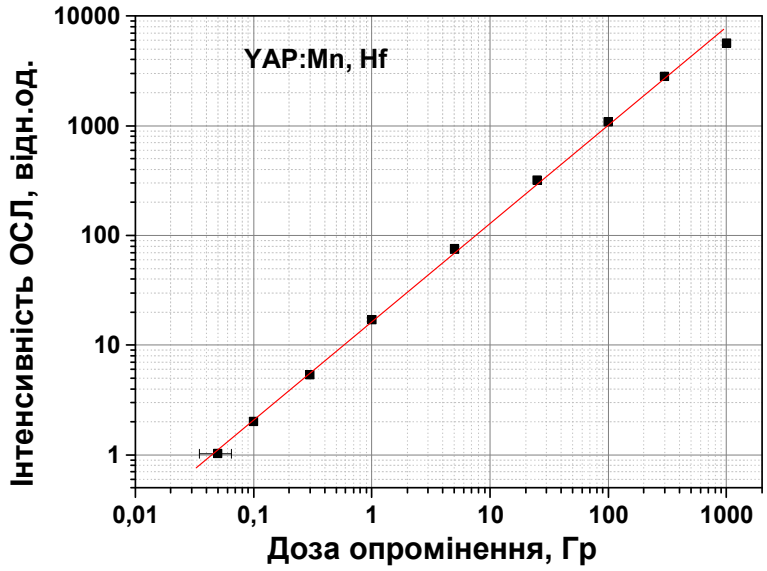


Рис. 6.29. Дозова залежність інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ досліджуваних монокристалів $YAlO_3$:0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf.

6.3. Висновки до розділу 6

Люмінофори галату магнію та цинку, леговані 0,05 мол.% іонів Mn^{2+}, було успішно синтезовано методом твердофазної реакції. Х-променеві дифракційні дослідження підтвердили структуру шпінелі з просторовою групою Fd-3m для полікристалів $MgGa_2O_4$:Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+}. Випромінювання іонів Mn^{2+} за кімнатної температури спостерігалося у максимумі близько 505 нм, що збуджується в області переходів “зона-зона”, смузі перенесення заряду O^{2-}-Mn^{2+} (при 270 нм) або *d*-*d*-переходах в іонах Mn^{2+} (350-450 нм).

Вивільнення електронів з центрів $[Ga]^{+}_{Mg}$ або вакансій кисню, приводить до рекомбінації електронів з дірками, локалізованими поблизу іонів Mn^{2+}, і виникнення характерного зеленого випромінювання при реєстрації кривих ТСЛ. Максимуми, що наявні у температурному діапазоні 20-100 °C, нестабільні і практично повністю зникають протягом тижня після опромінення. Світлосума люмінофору $MgGa_2O_4$:Mn^{2+}, після тижня зберігання, зменшується на 70% та ще на 4% – у наступні 8 діб. За основний максимум ТЛ у люмінофорі $MgGa_2O_4$:Mn^{2+}, при температурі близько 160°C, відповідальні пастки з достатньою глибиною залягання, що забезпечує стабільність зберігання світлосуми протягом року після опромінення β-частинками з дозою 100 Гр.

Опромінена кераміка $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ має інтенсивний сигнал часово-роздільної ОСЛ, при стимуляції зеленим світлом. Крива втрат сигналу ОСЛ при підвищенні температури добре корелює з кривими ТСЛ. Наявність плитких пасток у $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ викликає загасання ОСЛ, за рахунох перезахоплення зарядів з глибоких пасток. Залежність інтегрованого сигналу часово-роздільної ОСЛ від часу оптичної стимуляції апроксимується подвійною експоненціальною функцією загасання. Визначено швидку (7,1 мс) та повільну (158 мс) компоненти загасання, що відповідають кінетиці загасання ФЛ іонів Mn^{2+} та сигналу ОСЛ, пов'язаного із вивільненням електронів з пасток.

Кераміка $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ після Х-опромінення демонструє тривале зелене післясвічення, яке видно неозброєним оком у темноті впродовж однієї години. Це післясвічення викликано тепловим звільненням носіїв зарядів з плитких пасток, зокрема вакансій кисню, відповідальних за ТСЛ максимуми за температур трохи вищих, ніж кімнатна.

Аналіз кінетики загасання післясвічення показав, що після вимкнення Х-опромінення інтенсивність випромінювання спадає до початкового рівня післясвічення, що становить приблизно 44% від інтенсивності стаціонарної Х-променевої люмінесценції. Після 60 хвилин спостереження приблизно 3% інтенсивності все ще реєструється. Після цього, половина накопиченої енергії вивільняється протягом першої доби зберігання зразка в темноті, що було підтверджено вимірюваннями залишкового сигналу ТСЛ. Виявлено, що практично весь сигнал ТСЛ зникає протягом понад двох тижнів зберігання зразка у темноті.

Після Х-опромінення невелика кількість зарядів заповнює глибокі пастки, які відповідають за ТСЛ максимум поблизу 180°С. Цей максимум ТСЛ спостерігається також після зберігання зразка, опроміненого дозою 100 Гр, в темноті протягом року, що вказує на перспективність використання люмінофору $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ як дозиметричного матеріалу.

Таким чином, метод оптичної стимуляції може бути використаний як альтернатива термічній стимуляції для вивільнення енергії, що зберігається в

досліджуваному матеріалі після іонізуючого опромінення. Типовий час загасання ОСЛ для $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ становить від 97 до 132 мс залежно від температури попереднього прогріву опроміненого зразка. Час життя сигналу ОСЛ можна визначити, якщо відомий час загасання фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} у $ZnGa_2O_4$, що становить 5,1 мс.

Для випадку зчитування сигналу ОСЛ в режимі неперервної стимуляції необхідною умовою є ефективне спектральне розділення довжин хвиль оптичної стимуляції та реєстрації. Навіть якщо таке спектральне розділення буде забезпечено (наприклад стимуляція синім світлом та реєстрація в зеленій спектральній ділянці) фотолюмінесценція іонів Mn^{2+}, як фоновий сигнал, може істотно зменшити можливість виявлення низьких доз.

Показана можливість імпульсного зчитування ОСЛ монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ за допомогою стимуляції зеленим світлом та оптичній реєстрації в близькому спектральному діапазоні. Виявлено характерний час розпаду ОСЛ приблизно 80 мс, який не залежить від дози опромінення. Лінійний відгук сигналу ОСЛ в діапазоні від 50 мГр до 1 кГр можна використати для визначення поглиненої дози.

Імпульсна методика ОСЛ з часовим розділенням, дозволяє застосовувати ту саму довжину хвилі для оптичної стимуляції та реєстрації, що, безперечно, є корисним у випадку $YAlO_3:Mn^{2+}$. Крім того, було показано, що фотолюмінесценцію Mn^{2+} в $YAlO_3$ з часом загасання 3,5 мс можна легко відділити від ОСЛ шляхом відповідного часового розділення за допомогою імпульсно-модульованої ОСЛ.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

З використанням низки сучасних експериментальних методик та теоретичних підходів отримано сукупність результатів, які розв'язують важливу науково-прикладну проблему встановлення природи і закономірностей фото- та термостимульованих електронних процесів, що визначають основні люмінесцентні характеристики оксидних матеріалів на основі галію та алюмінію, розширюючи можливості їхнього практичного використання.

До основних результатів роботи належать такі:

1. Встановлено, що основними власними точковими дефектами нелегованих кристалів оксиду галію, які утворюють плиткі та глибокі енергетичні рівні в забороненій зоні, є кисневі вакансії, міжвузловий галій, а також асоціати вакансій галію і кисню. Енергетичні рівні E_c–(0,15–0,2) еВ, віднесені до міжвузлового галію, а рівні захоплення з глибиною залягання E_c–(0.8–1.0) еВ зумовлені кисневими вакансіями. Запропонована зонна схема локальних енергетичних рівнів, а кореляція між положенням максимумів ТСП та ТСЛ, вказує на електронну природу центрів захоплення.
2. Використовуючи температурні залежності інтенсивності та часу загасання фотолюмінесценції іонів Cr^{3+} в монокристалах β-Ga_2O_3, розраховано значення ефективної енергії фононів ($\hbar\omega$ = 0,017 еВ), яка відповідає величині розщеплення метастабільного рівня ^2E, а також енергетичну відстань між верхнім підрівнем рівня ^2E та рівнем $^4T_2$ (ΔE = 0,086 еВ). Встановлено, що зміщення положення та зростання півширини R-ліній люмінесценції іонів Cr^{3+}, за зміни температури, виникає за рахунок електрон-фононної взаємодії.
3. Показано, що ТСЛ в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$, активованих іонами Cr^{3+} виникає внаслідок делокалізації електронів з центрів захоплення, пов'язаних з іонами хрому і кисневими вакансіями, та їхньою наступною рекомбінацією з дірками, локалізованими на нерівноважних центрах Cr^{4+}. Дві компоненти загасання активаторного свічення зумовлені наявністю випромінювальних переходів у двох різних типах центрів, пов'язаних з іонами Cr^{3+}. В

монокристалічних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr спостерігається одноекспоненційна поведінка загасання фотолюмінесценції іонів Cr^{3+}, що вказує на існування у цих матеріалах лише одного типу центрів хрому.

4. Встановлено, що при високоенергетичному опроміненні полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$: 0,1 і 1,0 мол.% Tb^{3+}, виникають діркові центри Tb^{4+}, які виступають як конкуруючий канал рекомбінації відносно неконтрольованої домішки хрому в зарядовому стані Cr^{4+}. Інтенсивність свічення нанокерамік $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1,0 мол.% Tb^{3+} зростає втричі відносно інтенсивності активаторного свічення полікристалів, що пояснюється меншою концентрацією власних та домішкових дефектів у нанокристалічних зразках.
5. Встановлено, що у монокристалічних плівках $Y_3Al_5O_{12}$:Yb інтенсивність свічення в ІЧ ділянці спектра, яка відповідає *f-f* переходам в іонах Yb^{3+}, зменшується з пониженням температури від 300 до 100 К. Запропоновано механізми температурного гасіння люмінесценції іонів ітербію у видимій та ІЧ ділянках спектра. Продемонстрована кореляція між енергією активації температурного гасіння смуги видимого свічення і глибиною пасток, які відповідають за низькотемпературний максимум ТСЛ в околі 165 К.
6. Встановлено, що зменшення інтенсивності збудження фотолюмінесценції та ІЧ випромінювання, а також скорочення часу загасання свічення серії вихідних та відпалених на повітрі нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+} пов'язані з концентраційним гасінням випромінювання Yb^{3+} за рахунок диполь-квадрупольної взаємодії. З'ясовано, що відпал нанопорошків на повітрі при температурі 1200 °C протягом 20 годин зумовлює зростання інтенсивності свічення та виникнення моноекспоненційного загасання випромінювання при 1030 нм за внутрішньоцентрового збудження.
7. Запропоновано спосіб отримання свічення із кольорами від синьо-зеленого до червоного при комбінації смуг випромінювання матриці галатів $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, а також іонів активаторів Mn^{2+} та Eu^{3+}, що можна використати для створення люмінофорів із заданими спектральними характеристиками. Встановлено, що заміщення двовалентних катіонів Mg^{2+} на Zn^{2+} в галаті

магнію зумовлює зростання внеску смуги власного свічення при збудженні 280 нм і, як результат, виникнення свічення з кольором, наближеним до білого.

8. Показано, що вивільнення захоплених електронів з дефектів заміщення $[Ga]^{+}_{Mg/Zn}$ та/або вакансій кисню, спричиняє їхню наступну рекомбінацію з дірками, локалізованими поблизу іонів Mn^{2+}, наслідком чого є виникнення характерного “зеленого” випромінювання полікристалів $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ та $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$. Показана можливість використання світлосуми накопиченої в основному максимумі ТСЛ в околі 160-180°C для дозиметрії іонізуючого випромінювання.
9. Встановлено, що опромінені полікристали $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ та $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ володіють інтенсивним сигналом часово-роздільної ОСЛ, при стимуляції “зеленим” світлом. Визначено швидку та повільну компоненти загасання, що відповідають кінетиці загасання ФЛ іонів Mn^{2+} та сигналу ОСЛ, пов’язаного із вивільненням електронів із пасток.
10. Встановлено, що імпульсне зчитування ОСЛ кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ є можливе при стимуляції світлом зеленого кольору та оптичній реєстрації в близькому спектральному діапазоні. Визначено характерний час загасання ОСЛ, який становить приблизно 80 мс і незалежить від дози опромінення. Ділянка лінійності інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ знаходиться в діапазоні поглинених доз від 50 мГр до 1 кГр і дає можливість оптимального використання ортоалюмінату ітрію легованого іонами Mn^{2+} в дозиметрії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Large-size β-Ga_2O_3 single crystals and wafers / E.G. Víllora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, N. Ichinose // Journal of Crystal Growth. – 2004. – Vol.270. – P. 420-426.

[2] Growth of β-Ga_2O_3 single crystals using vertical Bridgman method in ambient air / K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, C. Miyagawa, Y. Nakamura // Journal of Crystal Growth. – 2016. – Vol. – P. 447 36-41.

[3] Relationship between crystal defects and leakage current in β-Ga2O3 Schottky barrier diodes / M. Kasu, K. Hanada, T. Moribayashi, A. Hashiguchi, T. Oshima, T. Oishi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda // Japanese Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 55. – P. 1202BB.

[4] A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices / S. Pearton, J. Yang, P.H. Cary IV, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro // Applied Physics Reviews. – 2018. – Vol. 5. – P. 011301.

[5] Scaling-up of bulk β-Ga_2O_3 single crystals by the Czochralski method / Z. Galazka, R. Uecker, D. Klimm, K. Irmscher, M. Naumann, M. Pietsch, A. Kwasniewski, R. Bertram, S. Ganschow, M. Bickermann // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2016. – Vol. 6. – P. Q3007.

[6] On the bulk β-Ga_2O_3 single crystals grown by the Czochralski method / Z. Galazka, K. Irmscher, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasniewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm // Journal of Crystal Growth. – 2014. – Vol. 404. – P. 184-191.

[7] Czochralski growth and characterization of β-Ga_2O_3 single crystals / Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brützam, R. Bertram, S. Ganschow, R. Fornari // Crystal Research and Technology. – 2010. – Vol. 45. – P. 1229-1236.

[8] Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped β-Ga_2O_3 single crystal / N. Suzuki, S. Ohira, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, T. Shishido // Physica status solidi C. – 2007. – Vol. 4. – P. 2310-2313.

[9] MBE grown Ga_2O_3 and its power device applications / K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi // Journal of Crystal Growth. – 2013. – Vol. 378. – P. 591-595.

[10] Fast growth rate of epitaxial β–Ga_2O_3 by close coupled showerhead MOCVD / F. Alema, B. Hertog, A. Osinsky, P. Mukhopadhyay, M. Toporkov, W.V. Schoenfeld // Journal of Crystal Growth. – 2017. – Vol. 475. – P. 77-82.

[11] β-Ga_2O_3 nanowires: synthesis, characterization, and p-channel field-effect transistor / P.-C. Chang, Z. Fan, W.-Y. Tseng, A. Rajagopal, J.G. Lu // Applied physics letters. – 2007. – Vol. 87. – P. 222102.

[12] Gallium oxide nanorods as novel, safe and durable anode material for Li-and Na-ion batteries / G. Meligrana, W. Lueangchaichaweng, F. Colò, M. Destro, S. Fiorilli, P.P. Pescarmona, C. Gerbaldi // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 235. – P. 143-149.

[13] Design and performance of a simple, room-temperature Ga_2O_3 nanowire gas sensor / S. Arnold, S. Prokes, F. Perkins, M. Zaghloul // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 95. – P. 103102.

[14] Geller S. Crystal structure of β-Ga_2O_3 / S. Geller // The Journal of Chemical Physics. – 1960. Vol. 33. – P. 676-684.

[15] Binet L. Relation between electron band structure and magnetic bistability of conduction electrons in β-Ga_2O_3 / L. Binet, D. Gourier, C. Minot // Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – Vol. 113. – P. 420-433.

[16] Harwig T. Electrical properties of β-Ga_2O_3 single crystals / T. Harwig, G. Wubs, G. Dirksen // Solid State Communications. – 1976. – Vol. 18. – P. 1223-1225.

[17] Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β-Ga_2O_3 single crystals / N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 70. – P. 3561-3563.

[18] Electrical properties of β-Ga_2O_3 single crystals grown by the Czochralski method / K. Irmscher, Z. Galazka, M. Pietsch, R. Uecker, R. Fornari // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – P. 063720.

[19] Oxygen vacancies and donor impurities in β-Ga_2O_3 / J.B. Varley, J.R. Weber, A. Janotti, C.G. Van de Walle // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – P. 142106.

[20] High-quality β-Ga_2O_3 single crystals grown by edge-defined film-fed growth / A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, S. Yamakoshi // Japanese Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 55. – P. 1202A2.

[21] Anisotropy of electrical and optical properties in β-Ga_2O_3 single crystals / N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 71. – P. 933-935.

[22] Hao J. Optical and luminescent properties of undoped and rare-earth-doped Ga_2O_3 thin films deposited by spray pyrolysis / J. Hao, M. Cocivera // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – Vol. 35. – P. 433.

[23] Luminescence of undoped β-Ga_2O_3 single crystals excited by picosecond X-ray and sub-picosecond UV pulses / E.G. Vıllora, K. Hatanaka, H. Odaka, T. Sugawara, T. Miura, H. Fukumura, T. Fukuda // Solid state communications. – 2003. – Vol. 127. – P. 385-388.

[24] Temperature-dependence of X-ray excited luminescence of β-Ga_2O_3 single crystals / H. Tang, N. He, Z. Zhu, M. Gu, B. Liu, J. Xu, M. Xu, L. Chen, J. Liu, X. Ouyang // Applied Physics Letters. – 2019. – Vol. 115. – P. 071904.

[25] Tippins H. Optical and microwave properties of trivalent chromium in β-Ga_2O_3 / H. Tippins // Physical Review. – 1965. – Vol. 137. – P. A865.

[26] Vasil'tsiv V. Effects of electron capture by impurity centers on the luminescent parameters of β-Ga_2O_3:Cr crystals / V. Vasil'tsiv, Y.M. Zakarko // Journal of Applied Spectroscopy. – 1983. – Vol. 39. – P. 1037-1041.

[27] Luminescence from β-Ga_2O_3:Cr^{3+} / C. Walsh, J. Donegan, T. Glynn, G. Morgan, G. Imbusch, J. Remeika // Journal of Luminescence. – 1988. – Vol. 40. – P. 103-104.

[28] Tokida Y. Photoluminescence spectroscopy and energy-level analysis of metal-organic-deposited Ga_2O_3:Cr^{3+} films / Y. Tokida, S. Adachi // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – P. 063522.

[29] Red luminescence of Cr in β-Ga_2O_3 nanowires / E. Nogales, J.A. García, B. Méndez, J. Piqueras // Journal of applied physics. – 2007. – Vol. 101. – P. 033517.
[30] Persistent luminescence and photocatalytic properties of Ga_2O_3:Cr^{3+},Zn^{2+} phosphors / Y. Wang, K. Xu, D. Li, H. Zhao, Z. Hu // Optical Materials. – 2014. – Vol. 36. – P. 1798-1801.
[31] Gallium oxide (Ga_2O_3) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β-Ga_2O_3 (010) substrates / M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – P. 013504.
[32] Oxygen sensitivity in gallium oxide thin films and single crystals at high temperatures / M. Bartic, Y. Toyoda, C.-I. Baban, M. Ogita // Japanese Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 45. – P. 5186.
[33] An assessment of wide bandgap semiconductors for power devices / J.L. Hudgins, G.S. Simin, E. Santi, M.A. Khan // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2003. – Vol. 18. – P. 907-914.
[34] Development of gallium oxide power devices / M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi // Physica Status Solidi (A). – 2014. – Vol. 211. – P. 21-26.
[35] High-voltage field effect transistors with wide-bandgap β-Ga_2O_3 nanomembranes / W.S. Hwang, A. Verma, H. Peelaers, V. Protasenko, S. Rouvimov, H. Xing, A. Seabaugh, W. Haensch, C.V. de Walle, Z. Galazka // Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 104. – P. 203111.
[36] Suchocki A. Laser-induced grating spectroscopy of Cr^{3+}-doped $Gd_3Ga_5O_{12}$ and $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ crystals / A. Suchocki, R.C. Powell // Chemical physics. – 1988. – Vol 128. – P. 59-71.
[37] Morrison C.A. Energy levels of Cr^{3+} ions in C_{3i} sites of $Y_3Al_5O_{12}$ / C.A. Morrison, J.B. Gruber, M.E. Hills // Chemical physics. – 1991. – Vol. 154. – P. 437-447.
[38] $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr – a phosphor for two-dimensional thermometry in internal combustion engines / N. Fuhrmann, T. Kissel, A. Dreizler, J. Brübach // Measurement Science and Technology. – 2011. – Vol. 22. – P. 045301.

[39] The growth of Cr^{4+}:YAG and Cr^{4+}:GGG thin films by pulsed laser deposition / S. Fukaya, K. Adachi, M. Obara, H. Kumagai // Optics communications. – 2001. – Vol. 187. – P. 373-377.

[40] Okhrimchuk A. Performance of YAG:Cr^{4+} laser crystal / A. Okhrimchuk, A. Shestakov // Optical materials. – 1994. – Vol. 3. – P. 1-13.

[41] Excited-state absorption studies of Cr^{4+} ions in several garnet host crystals / Z. Burshtein, P. Blau, Y. Kalisky, Y. Shimony, M. Kikta // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1998. Vol. 34. – P. 292-299.

[42] Гармаш В. Спектральные свойства кристаллов редкоземельных гранатов, содержащих примеси хрома и магния / В. Гармаш, В. Житнюк, А. Охримчук // Известия АН СССР. Неорган. Материалы. – 1990. – Вып. 26. – С. 1700-1705.

[43] Chromium recharging processes in the $Y_3Al_5O_{12}$:Mg,Cr single crystal under the reducing and oxidizing annealing influence / S.B. Ubizskii, S.S. Melnyk, B.V. Padlyak, A.O. Matkovskii, A. Jankowska-Frydel, Z. Frukacz // International Conference on Solid State Crystals 2000: Growth, Characterization, and Applications of Single Crystals: Proceedings, 10 August 2001. – International Society for Optics and Photonics. – P. 63-68.

[44] Feldman R. Dynamics of chromium ion valence transformations in Cr, Ca:YAG crystals used as laser gain and passive Q-switching media / R. Feldman, Y. Shimony, Z. Burshtein // Optical Materials. – 2003. – Vol. 24. – P. 333-344.

[45] Tb-содержащие монокристаллы гранатов как материал для рентгенографических экранов / В. Рандошкин, Н. Васильева, В. Колобанов, В. Михайлин, Н. Петровнин, Д. Спасский, Н. Сысоев, М. Тимошечкин // Письма в ЖТФ. – 2006 – Вып. 22. – С. 1-5.

[46] Cathodoluminescence study of novel sol–gel derived $Y_{3-x}Al_5O_{12}$:Tb_x phosphors / J. Choe, D. Ravichandran, S. Blomquist, K. Kirchner, E. Forsythe, D. Morton // Journal of Luminescence. – 2001. – Vol. 93. – P. 119-128.

[47] Спектрально-люминесцентные свойства эпитаксиальных пленок гадолиний-галлиевого граната, легированных тербием / Н. Васильева, В. Рандошкин, В. Колобанов, Е. Крюкова, В. Михайлин, Н. Петровнин, В. Плотниченко,

Ю. Пырков, Д. Спасский, Н. Сысоев // Физика твердого тела. – 2007. – Вып. 49. – С. 460-464.

[48] Носенко .А.Е. Дослідження спектральних властивостей іонів Tb^{3+} у кристалах тригонального кальцієвого галогерманату / Носенко А.Е. Костик Л.В., Кравчишин В.В. // Укр. фіз. журнал. – 1997. – Вип. 42.

[49] Pang M. Growth and optical properties of nanocrystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$:Ln (Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}) powders and thin films via Pechini sol–gel process / M. Pang, J. Lin // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 284. – P. 262-269.

[50] Formation of nanostructured Tb^{3+}-doped yttrium aluminium garnets by the glycol route / P. Mazur, D. Hreniak, J. Niittykoski, W. Stręk, J. Hölsä // Materials Science-Poland. – 2005. – Vol. 23. – P. 261-268.

[51] Solvothermal synthesis and luminescence properties of Tb^{3+}-doped gadolinium aluminum garnet / J.Y. Park, H.C. Jung, G.S.R. Raju, B.K. Moon, J.H. Jeong, J.H. Kim // Journal of Luminescence. – 2010. – Vol. 130. – P. 478-482.

[52] Growth and optical properties of Yb doped new scintillator crystals / A. Yoshikawa, H. Ogino, J. Lee, M. Nikl, N. Solovieva, N. Garnier, C. Dujardin, K. Lebbou, C. Pedrini, T. Fukuda // Optical Materials. – 2003. – Vol. 24. – P. 275-279.

[53] Novel pump design of Yb:YAG thin disc laser for operation at room temperature with improved efficiency / S. Erhard, A. Giesen, M. Karszewski, T. Rupp, C. Stewen, I. Johannsen, K. Contag // Optical Society of America Publishing. Advanced Solid State Lasers: Proceedings, 31 January. – Boston, Massachusetts, United States, 1999. – P. MC3.

[54] Charge transfer luminescence of Yb^{3+} / L. Van Pieterson, M. Heeroma, E. De Heer, A. Meijerink // Journal of Luminescence. – 2000. – Vol. 91. – P. 177-193.

[55] Growth and spectroscopic analysis of Yb^{3+}-doped $Y_3Al_5O_{12}$ fiber single crystals / A. Yoshikawa, G. Boulon, L. Laversenne, H. Canibano, K. Lebbou, A. Collombet, Y. Guyot, T. Fukuda // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94. – P. 5479-5488.

[56] Determining the Stark structure of Yb^{3+} energy levels in $Y_3Al_5O_{12}$ and CaF_2 using principal component analysis of temperature dependences of fluorescence spectra /

M. Khodasevich, Y. Varaksa, G. Sinitsyn, V. Aseev, M. Demesh, A. Yasukevich // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 187. – P. 295-297.

[57] Cooperative emission in Yb^{3+}:YAG planar epitaxial waveguides / M. Malinowski, M. Kaczkan, R. Piramidowicz, Z. Frukacz, J. Sarnecki // Journal of luminescence. – 2001. – Vol. 94. – P. 29-33.

[58] Optical properties of epitaxial YAG: Yb films / S. Ubizskii, A. Matkovskii, S. Melnyk, I. Syvorotka, V. Müller, V. Peters, K. Petermann, A. Beyertt, A. Giesen // Physica Status Solidi (A). – 2004. – Vol. 201. – P. 791-797.

[59] Effects of Yb concentration on the spectroscopic properties of Yb: $Y_3Al_5O_{12}$ / X. Wang, X. Xu, X. Zeng, Z. Zhao, B. Jiang, X. He, J. Xu // Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2006. – Vol. 63. -- P 49-54.

[60] Henke M. Preparation and spectroscopy of Yb^{2+}-doped $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, and $LiBaF_3$ / M. Henke, J. Persson, S. Kück // Journal of Luminescence. – 2000. – Vol. 87. – P. 1049-1051.

[61] X-ray excited charge transfer luminescence of ytterbium-containing aluminium garnets / N. Guerassimova, N. Garnier, C. Dujardin, A. Petrosyan, C. Pedrini // Chemical Physics Letters. – 2001. – Vol. 339. – P. 197-202.

[62] Charge transfer fluorescence and *f–f* luminescence in ytterbium compounds / I. Kamenskikh, N. Guerassimova, C. Dujardin, N. Garnier, G. Ledoux, C. Pedrini, M. Kirm, A. Petrosyan, D. Spassky // Optical Materials. – 2003. – Vol. 24. – P. 267-274.

[63]$\{Y_{3-x}, Yb_x\}[Ga]_2(Ga)_3O_{12}$ and $\{Lu_2Yb_1\}[Al]_2(Al)_3O_{12}$ single crystals for scintillator application grown by the modified micro-pulling-down method / A. Yoshikawa, T. Akagi, M. Nikl, N. Solovieva, K. Lebbou, C. Dujardin, C. Pédrini, T. Fukuda // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2002. – Vol. 486. – P. 79-82.

[64] Charge-transfer luminescence and spectroscopic properties of Yb^{3+} in aluminium and gallium garnets / N. Guerassimova, C. Dujardin, N. Garnier, C. Pedrini, A. Petrosyan, I. Kamenskikh, V. Mikhailin, I. Shpinkov, D. Spassky, K. Ovanesyan //

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2002. – Vol. 486. – P. 278-282.
[65], Spectroscopic properties of Yb_{3+}-doped $Y_3Al_5O_{12}$ nano-ceramics obtained under different sintering pressures / W. Zhao, D. Hreniak, G. Boulon, W. Strek, A. Brenier, M. Yin, P. Gluchowski, A. Lukowiak, R. Wiglusz, T. Epicier // Radiation Measurements. – 2010. – Vol. 45. – P. 304-306.
[66] Structural-phase state and lasing of 5–15 at% Yb^{3+}: $Y_3Al_5O_{12}$ optical ceramics / I. Vorona, R. Yavetskiy, A. Doroshenko, S. Parkhomenko, V. Baumer, A. Tolmachev, D.Y. Kosyanov, V. Vovna, V. Kuryavyi, M. Greculeasa // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37. – P. 4115-4122.
[67] Effect of surfactant on the preparation of nano-powder for Yb doping laser transparent YAG ceramic / X.G. Cao, J. Wang, Q.B. Wu, H.Y. Zhang // High Temperature Materials and Processes. – 2017. – Vol. 32. – P. 511-515.
[68] Kumar S.A. Co-precipitation synthesis and spectroscopic studies of YAG and Yb: YAG nanopowder for opto-electronic applications / S.A. Kumar, J. Senthilselvan // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2015. – Vol. 68. – P. 153-159.
[69] Size-effect on concentration quenching in Yb^{3+}-doped $Y_3Al_5O_{12}$ nano-crystals / J. Amami, D. Hreniak, Y. Guyot, W. Zhao, G. Boulon // Journal of luminescence. – 2010. – Vol. 130. – P. 603-610.
[70] Yb^{3+} ions distribution in YAG nanoceramics analyzed by both optical and TEM-EDX techniques / G. Boulon, Y. Guyot, M. Guzik, T. Epicier, P. Gluchowski, D. Hreniak, W. Strek // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – P. 15474-15486.
[71] Xu X. Distribution of ytterbium in Yb: YAG crystals and lattice parameters of the crystals / X. Xu, Z. Zhao, J. Xu, P. Deng // Journal of crystal growth. – 2003. – Vol. 255. – P. 338-341.
[72] Hill R.J. Systematics of the spinel structure type / R.J. Hill, J.R. Craig, G. Gibbs // Physics and Chemistry of Minerals. – 1979. – Vol. 4. – P. 317-339.
[73] Crystallographic and spectroscopic characterization of a natural Zn-rich spinel approaching the endmember gahnite ($ZnAl_2O_4$) composition / V. D'Ippolito,

G.B. Andreozzi, F. Bosi, U. Hålenius, L. Mantovani, D. Bersani, R.A. Fregola // Mineralogical Magazine. – 2013. – Vol. 77. – P. 2941-2953.

[74] Cation ordering and structural variations with temperature in $MgAl_2O_4$ spinel: An X-ray single-crystal study / G.B. Andreozzi, F. Princivalle, H. Skogby, A. Della Giusta // American Mineralogist. – 2000. – Vol. 85. – P. 1164-1171.

[75] Cation distributions and microwave dielectric properties of spinel-structured $MgGa_2O_4$ ceramics / A. Kan, T. Moriyama, S. Takahashi, H. Ogawa // Japanese Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 52. – P. 09KH01.

[76] Luminescence of native defects in $MgGa_2O_4$ / Z. Liu, P. Hu, X. Jing, L. Wang // Journal of The Electrochemical Societyю – 2008. – Vol. 156. – P. H43.

[77] Defect processes in $MgAl_2O_4$ spinel / J. Ball, S. Murphy, R. Grimes, D. Bacorisen, R. Smith, B. Uberuaga, K. Sickafus // Solid State Sciences. – 2008. – Vol. 10. – P. 717-724.

[78] $MgGa_2O_4$ as a new wide bandgap transparent semiconducting oxide: growth and properties of bulk single crystals / Z. Galazka, D. Klimm, K. Irmscher, R. Uecker, M. Pietsch, R. Bertram, M. Naumann, M. Albrecht, A. Kwasniewski, R. Schewski // Physica Status Solidi (A). – 2015. – Vol. 212. – P. 1455-1460.

[79] Crystal Structures and Electrical and Optical Properties of $MgIn_{2-x}Ga_xO_4$ Solid Solutions / T. Moriga, T. Sakamoto, Y. Sato, A.H. Khalid, R. Suenari, I. Nakabayashi // Journal of Solid State Chemistry. – 1999. – Vol. 142. – P. 206-213.

[80] Full color emission in $ZnGa_2O_4$: simultaneous control of the spherical morphology, luminescent, and electric properties via hydrothermal approach / Y. Zhang, Z. Wu, D. Geng, X. Kang, M. Shang, X. Li, H. Lian, Z. Cheng, J. Lin // Advanced Functional Materials. – 2014. – Vol. 24. – P. 6581-6593.

[81] Interplay between chromium content and lattice disorder on persistent luminescence of $ZnGa_2O_4$: Cr^{3+} for in vivo imaging / S.K. Sharma, A. Bessière, N. Basavaraju, K.R. Priolkar, L. Binet, B. Viana, D. Gourier // Journal of Luminescence. – 2014. – Vol. 155. – P. 251-256.

[82] Akazawa H. Efficient optical activation of Eu^{3+} ions doped in $ZnGa_2O_4$ thin films: Correlation between crystalline phase and photoluminescence / H. Akazawa,

H. Shinojima // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – Vol. 117. – P. 60-69.

[83] Opto-electronic response of spinels $MgAl_2O_4$ and $MgGa_2O_4$ through modified Becke-Johnson exchange potential / B. Amin, R. Khenata, A. Bouhemadou, I. Ahmad, M. Maqbool // Physica B: Condensed Matter. – 2012. – Vol. 407. – P. 2588-2592.

[84] Synthesis and characterization of $ZnGa_2O_4$ particles prepared by solid state reaction / M.M. Can, G.H. Jaffari, S. Aksoy, S.I. Shah, T. Fırat // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 549. – P. 303-307.

[85] S Luminescence characteristics of $ZnGa_2O_4$ thin film phosphors grown by pulsed laser deposition / S. Yi, I. Kim, J. Bae, B. Moon, S. Kim, J. Jeong // Materials Letters. – 2002. – Vol. 57. – P. 904-909.

[86] Jeong I.-K. Two self-activated optical centers of blue emission in zinc gallate / I.-K. Jeong, H.L. Park, S.-i. Mho // Solid State Communications. – 1998. – Vol. 105. – P. 179-183.

[87] Color variation of $ZnGa_2O_4$ phosphor by reduction-oxidation processes / J. Kim, H. Kang, W. Kim, J. Kim, J. Choi, H. Park, G. Kim, T. Kim, Y. Hwang, S. Mho // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 82. – P. 2029-2031.

[88] Strong mechanoluminescence from UV-irradiated spinels of $ZnGa_2O_4$: Mn and $MgGa_2O_4$: Mn / H. Matsui, C.-N. Xu, M. Akiyama, T. Watanabe // Japanese Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 39. – P. 6582.

[89] Yan Z. Electrical Conductivity in Transparent $ZnGa_2O_4$: Reduction and Surface-Layer Structure Transformation / Z. Yan, H. Takei, H. Kawazoe // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Vol. 81. – P. 180-186.

[90] Preparation, structure analysis and photoluminescence properties of $MgGa_2O_4$:Mn^{2+} / G. Costa, S. Pedro, I. Carvalho, L. Sosman // Optical materials. – 2009. – Vol. 31. – P. 1620-1627.

[91] Characterization, EPR and luminescence studies of $ZnAl_2O_4$:Mn phosphors / V. Singh, R. Chakradhar, J. Rao, D.-K. Kim Journal of Luminescence. – 2008. – Vol. 128. – P. 394-402.

[92] A novel red-emitting Mn-activated BaZnOS phosphor / Y. Xia, F. Huang, W. Wang, Y. Wang, K. Yuan, M. Liu, J. Shi // Optical Materials. – 2008. – Vol. 31. – P. 311-314.

[93] Hao Y. Synthesis and photoluminescence of new phosphors M_2 (Mg, Zn) Si_2O_7:Mn^{2+} (M= Ca, Sr, Ba) / Y. Hao, Y.-H. Wang // Materials Research Bulletin. – 2007. – Vol. 42. – P. 2219-2223.

[94] Yu C.F. Ac powder electroluminescence devices using $ZnGa_2O_4$:Mn phosphor / C.F. Yu, P. Lin // Journal of Materials Science Letters. – 1998. – Vol. 17. – P. 555-557.

[95] Kim J.H. Photoluminescent and alternating-current electroluminescent characteristics of manganese-activated zinc gallate thin films / J.H. Kim, K.H. Yoon // Journal of the Korean Physical Society. – 2009. – Vol. 54. – P. 2400-2403.

[96] Takesada M. Glycothermal synthesis and photoluminescence of $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} nanophosphors: Comparison to $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} nanophosphors / M. Takesada, M. Osada, T. Isobe // Journal of the Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156. – P. J97.

[97] Monochromatic blue-green and red emission of rare-earth ions in $MgGa_2O_4$ spinel / Y. Li, P. Niu, L. Hu, X. Xu, C. Tang // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol. 129. – P. 1204-1206.

[98] Investigation of structure, morphology, and luminescence properties in blue-red emitter, europium-activated $ZnAl_2O_4$ nanospinels / R.J. Wiglusz, T. Grzyb, A. Bednarkiewicz, S. Lis, W. Strek // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – P. 3418-3426.

[99] Tsai B.-S. Nanostructured red-emitting $MgGa_2O_4$:Eu^{3+} phosphors / B.-S. Tsai, Y.-H. Chang, Y.-C. Chen // Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19. – P. 1504-1508.

[100] Yen W.M. Practical applications of phosphors / W.M. Yen, H. Yamamoto // CRC press. – 2018. – 528 p.

[101] Tsai B.-S. Preparation and luminescent characteristics of Eu^{3+}-activated $MgxZn_{1-x}Ga_2O_4$ nanocrystals / B.-S. Tsai, Y.-H. Chang, Y.-C. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 407. – P. 289-293.

[102] Optical and structural properties of $ZnGa_2O_4:Eu^{3+}$ nanophosphor by hydrothermal method / J.S. Kim, A.K. Kwon, J.S. Kim, H.L. Park, G.C. Kim, S. do Han // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 122. – P. 851-854.

[103] Duan X. Synthesis and luminescence properties of $ZnGa_2O_4$ spinel doped with Co^{2+} and Eu^{3+} ions / X. Duan, F. Yu, Y. Wu // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 261. – P. 830-834.

[104] Synthesis and long-period phosphorescence of $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} spinel / K. Uheda, T. Maruyama, H. Takizawa, T. Endo // Journal of Alloys and Aompounds. – 1997. – Vol. 262. – P. 60-64.

[105] Charge carrier rearrangement in spinel crystals irradiated at low temperatures / V. Gritsyna, I. Afanasyev-Charkin, V. Kobyakov, T. Voitsenya, K. Sickafus // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2000. – Vol. 166. P. 244-249.

[106] Ibarra A. Thermoluminescent processes of $MgAl_2O_4$ irradiated at room temperature / A. Ibarra, D. Mariani, M.J. De Castro // Physical Review B. – 1991. – Vol. 44. – P. 12158.

[107] McKeever S.W. Optically stimulated luminescence dosimetry / S.W. McKeever // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2001. – Vol. 184. – P. 29-54.

[108] C. Reuven, Advantages and Disadvantages in the Utilisation of Thermoluminescence (Tl) and Optically Stimulated Luminescence (OSL) for Radiation Dosimetry / C. Reuven // IRPA Regional Congress on Radiation Protection in Central Europe May 20-25, 2001. – Dubrovnik, Croatia, 2001. – P. 24

[109] Bøtter-Jensen L. Optically stimulated luminescence dosimetry / L. Bøtter-Jensen, S.W. McKeever, A.G. Wintle // Elsevier Science. – 2003. – 374p.

[110] Huntly D. Optical dating of sediments / D. Huntly, D. Godfrey-Smith, M. Thewalt // Nature. – 1985. – Vol. 313. – P. 105-107.

[111] Hütt G. Optical dating: K-feldspars optical response stimulation spectra / G. Hütt, I. Jaek, J. Tchonka // Quaternary Science Reviews. – 1988. – Vol. 7. – P. 381-385.

[112] Bøtter-Jensen L. Optically stimulated luminescence dosimetry using natural and synthetic materials / L. Bøtter-Jensen, S. McKeever // Radiation Protection Dosimetry. – 1996. – Vol. 65. – P. 273-280.

[113] Bailey R. Depletion of the quartz OSL signal using low photon energy stimulation / R. Bailey // Ancient TL. – 1998. – Vol. 16. – P. 33-36.

[114] Akselrod M. A procedure for the distinction between static and dynamic radiation exposures of personal radiation badges using pulsed optically stimulated luminescence / M. Akselrod, N.A. Larsen, S. McKeever // Radiation Measurements. – 2000. – Vol. 32. – P. 215-225.

[115] Kulkarni M. A versatile integrated system for thermoluminescence and optically stimulated luminescence measurements / M. Kulkarni, D. Mishra, D. Sharma // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2007. – Vol. 262. – P. 348-356.

[116] Studies on new neutron-sensitive dosimeters using an optically stimulated luminescence technique / M. Kulkarni, M. Luszik-Bhadra, R. Behrens, K. Muthe, N. Rawat, S. Gupta, D. Sharma // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2011. – Vol. 269. – P. 1465-1470.

[117] Akselrod M. Optically stimulated luminescence and its use in medical dosimetry / M. Akselrod, L. Bøtter-Jensen, S. McKeever // Radiation Measurements. – 2006. – Vol. 41. – P. S78-S99.

[118] Schembri V. Optically stimulated luminescence (OSL) of carbon-doped aluminum oxide for film dosimetry in radiotherapy / V. Schembri, B. Heijmen // Medical physics. – 2007. – Vol. 34. – P. 2113-2118.

[119] Milman I. Dosimetry of mixed gamma-neutron fields using TLD-500K detectors based on anion-defective corundum / I. Milman, S. Nikiforov, V. Kortov // Radiation measurements. – 2001. – Vol. 33. – P. 561-564.

[120] The energy response of TLD-500K thermoluminescence detectors over the range of 12–45 keV under synchrotron radiation / V. Kortov, V. Pustovarov, A. Syurdo, K. Zolotarev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1998. – Vol. 405. – P. 289-291.

[121] The wavelength dependence of light-induced fading of thermoluminescence from α-Al_2O_3:C / F. Walker, L. Colyott, N.A. Larsen, S. McKeever // Radiation Measurements. – 1996. – Vol. 26. – P. 711-718.

[122] Highly sensitive thermoluminescent anion-defect alpha-Al_2O_3:C single crystal detectors / M. Akselrod, V. Kortov, D. Kravetsky, V. Gotlib // Radiation Protection Dosimetry. – 1990. – Vol. 33. – P. 119-122.

[123] Optically stimulated luminescence of Al_2O_3 / M. Akselrod, A. Lucas, J. Polf, S. McKeever // Radiation Measurements. – 1998. – Vol. 29. – P. 391-399.

[124] Akselrod M. A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence // M. Akselrod, S. McKeever // Radiation Protection Dosimetry – 1999. – Vol. 81. – P. 167-175.

[125] McKeever S. On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry / S. McKeever, M. Moscovitch // Radiation Protection Dosimetry. – 2003. – Vol. 104. – P. 263-270.

[126] Yukihara E.G. Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications / E.G. Yukihara, S.W. McKeever // John Wiley & Sons. – 2011. – 388 p.

[127] Recent advances in dosimetry using the optically stimulated luminescence of Al_2O_3:C / S.W. McKeever, M.W. Blair, E. Bulur, R. Gaza, R. Gaza, R. Kalchgruber, D.M. Klein, E.G. Yukihara // Radiation Protection Dosimetry. – 2004. – Vol. 109. – P. 269-276.

[128] A fiber-dosimetry method based on OSL from Al_2O_3:C for radiotherapy applications / R. Gaza, S. McKeever, M. Akselrod, A. Akselrod, T. Underwood, C. Yoder, C. Andersen, M. Aznar, C. Marckmann, L. Bøtter-Jensen // Radiation Measurements. – 2004. – Vol. 38. – P. 809-812.

[129] CW-OSL measurement protocols using optical fibre Al_2O_3:C dosemeters / J. Edmund, C. Andersen, C. Marckmann, M. Aznar, M. Akselrod, L. Bøtter-Jensen // Radiation Protection Dosimetry. – 2006. – Vol. 119. – P. 368-374.

[130] Temperature dependence of OSL decay curves: experimental and theoretical aspects / S. McKeever, L. Bøtter-Jensen, N.A. Larsen, G. Duller // Radiation Measurements. – 1997. – Vol. 27. – P. 161-170.

[131] Bøtter-Jensen L. Excitation and emission spectrometry of stimulated luminescence from quartz and feldspars / L. Bøtter-Jensen, G. Duller, N. Poolton // Radiation Measurements. – 1994. – Vol. 23. – P. 613-616.

[132] Spooner N.A. On the optical dating signal from quartz / N.A. Spooner // Radiation Measurements. – 1994. – Vol. 23. – P. 593-600.

[133] Whitley V.H. Photoionization of deep centers in Al_2O_3 / V.H. Whitley, S. McKeever // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87. – P. 249-256.

[134] Bulur E. An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment / E. Bulur // Radiation Measurements. – 1996. – Vol. 26. – P. 701-709.

[135] Bulur E. LM-OSL signals from some insulators: an analysis of the dependency of the detrapping probability on stimulation light intensity / E. Bulur, L. Bøtter-Jensen, A. Murray // Radiation Measurements. – 2001. – Vol. 33. – P. 715-719.

[136] Bulur E. A simple transformation for converting CW-OSL curves to LM-OSL curves / E. Bulur // Radiation Measurements. – 2000. – Vol. 32. – P. 141-145.

[137] Markey B. Time-resolved optically stimulated luminescence from α-Al_2O_3:C / B. Markey, L. Colyott, S. McKeever // Radiation Measurements. – 1995. – Vol. 24. – P. 457-463.

[138] Yoder R. A dosimetry system based on delayed optically stimulated luminescence / R. Yoder // Health Phys. – 1997. – Vol. 72. – P. S18-S19.

[139] High-precision dosimetry for radiotherapy using the optically stimulated luminescence technique and thin Al_2O_3:C dosimeters / E. Yukihara, E. Yoshimura, T. Lindstrom, S. Ahmad, K. Taylor, G. Mardirossian // Physics in Medicine & Biology. – 2005. – Vol. 50. – P. 5619.

[140] Real-time optical-fibre luminescence dosimetry for radiotherapy: physical characteristics and applications in photon beams / M.C. Aznar, C.E. Andersen, L. Bøtter-Jensen, S.Å.J. Bäck, S. Mattsson, F. Kjær-Kristoffersen, J. Medin // Physics in Medicine & Biology. – 2004 – Vol. 49. – P. 1655.
[141] Göksu H. Telephone chip-cards as individual dosemeters / H. Göksu // Radiation Measurements. – 2003. – Vol. 37. – P. 617-620.
[142] Inrig E. Optically stimulated luminescence of electronic components for forensic, retrospective, and accident dosimetry / E. Inrig, D. Godfrey-Smith, S. Khanna // Radiation Measurements. – 2008. Vol. 43. – P. 726-730.
[143] Structural evaluation of defects in β-Ga_2O_3 single crystals grown by edge-defined film-fed growth process / O. Ueda, N. Ikenaga, K. Koshi, K. Iizuka, A. Kuramata, K. Hanada, T. Moribayashi, S. Yamakoshi, M. Kasu // Japanese Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 55. – P. 1202BD.
[144] Characterization of defects in β-Ga_2O_3 single crystals / K. Nakai, T. Nagai, K. Noami, T. Futagi // Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 54. – P. 051103.
[145] Optical observation of the recharging processes of manganese ions in $YAlO_3$: Mn crystals under radiation and thermal treatment / Y. Zhydachevskii, A. Suchocki, D. Sugak, A. Luchechko, M. Berkowski, S. Warchol, R. Jakieła // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 5389-5403.
[146] Photoluminescence of Eu^{3+} Ions in $Lu_3(Ga, In)_5O_{12}$: Eu^{3+} Films Grown by LPE Method / A. Luchechko, I. Syvorotka, Y. Zakharko, I.M. Syvorotka // in: Solid State Phenomena, Trans Tech Publ. – 2015. – Vol. 230. – P. 166-171.
[147] Growing features and luminescence of Bi^{3+} ions in $Gd_3Ga_5O_{12}$ epitaxial films / A.P. Luchechko, I.I. Syvorotka, Y. Zakharko, I. Syvorotka// in: Solid State Phenomena, Trans Tech Publ. – 2013. – Vol. 200. – P. 215-219.
[148] Bulur E. Time-resolved OSL studies on BeO ceramics / E. Bulur, B. Saraç // Radiation measurements. – 2013. – Vol. 59. – P. 129-138.

[149] Bright green emission from the Mn^{2+}-doped zinc gallogermanate phosphors / X. Xu, J. Ren, G. Chen, D. Kong, C. Gu, C. Chen, L. Kong // Optical Materials Express. – 2013. – Vol. 3. – P. 1727-1732.

[150] Luchechko A. Novel visible phosphors based on $MgGa_2O_4$-$ZnGa_2O_4$ solid solutions with spinel structure co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / A. Luchechko, O. Kravets // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 192. – P. 11-16.

[151] Origin of point defects in β-Ga_2O_3 single crystals doped with M^{g2+} ions / A. Luchechko, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133. – P. 811–815.

[152] Thermally stimulated luminescence and conductivity of β-Ga_2O_3 crystals / A. Luchechko, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // Journal of Nano and Electronic Physics. – 2019. – Vol. 11, No 3, – P. 03035 (1-7).

[153] The Effect of Cr^{3+} and Mg^{2+} Impurities on Thermoluminescence and Deep Traps in β-Ga_2O_3 Crystals / A. Luchechko, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2020. – Vol. 9. – P. 045008 (1-5).

[154] Shallow and deep trap levels in X-ray irradiated β-Ga_2O_3: Mg / A. Luchechko, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A. Popov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2019. – Vol. 441. – P. 12-17.

[155] Dual-Channel Solar-Blind UV Photodetector Based on β-Ga_2O_3 / A. Luchechko, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, B. Pavlyk // Physica Status Solidi (a) – Applications and Materials Science. – 2019. – Vol. 216, Issue 22. – P. 1900444 (1-3).

[156] Luminescence spectroscopy of Cr^{3+} ions in bulk single crystalline β-Ga_2O_3 / A. Luchechko, V. Vasyltsiv, Ya. Zhydachevskyy, M. Kushlyk, S. Ubizskii and A. Suchocki // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2020. – Vol. 53. – P. 354001 (1-8).

[157] Елементно-фазові та структурні дослідження полікристалічних поверхонь сполук системи β-Ga_2O_3-SnO_2 / П. Галій, В. Васильців, А. Лучечко, П. Мазур, Т.

Ненчук, О. Цвєткова, І. Яровець // Журнал Нано- та Електронної Фізики. – 2018. – Т. 10, Вип. 5. – Р. 05039.
[158] Effect of Deep Trap Levels on Green Luminescence in β-Ga_2O_3 / V. Vasyltsiv, A. Luchechko, L. Kostyk, B. Pavlyk // Proceedings of the XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019). – September 16-18, 2019. – Lviv, Ukraine. – P. 303 – 306.
[159] Пат. № 123932 Україна, МПК C01G 15/00, H01L 31/08. Матеріал для фотоелектричних приймачів УФ-випромінювання / Лучечко А.П., Васильців В.І., Цвєткова О.В., Костик Л.В., Шпопюк Я.О. Заявник і власник - Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201710247, заявл. 23.10.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.
[160] Deep levels in β-Ga_2O_3 single crystals doped with Mg^{2+} ions / A. Luchechko, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2017): Book of Abstracts, May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 56.
[161] Люмінесценція кристалів β-Ga_2O_3, легованих хромом / А.П. Лучечко, В.І. Васильців, Л.В. Костик, О.В. Цвєткова, Б.В. Павлик // Журнал фізичних досліджень. – 2019. – Т. 23, № 3. – Р. 3301(1-6).
[162] Dohy D. Raman spectra and valence force field of single-crystalline β-Ga_2O_3 / D. Dohy, G. Lucazeau, A. Revcolevschi // Journal of Solid State Chemistry. – 1982. – Vol. 45. – P. 180-192.
[163] Powell R.C. Physics of solid-state laser materials / R.C. Powell // Springer-Verlag New York. – 1998. – 423 p.
[164] Fiber-optic thermometer using Cr-doped $YAlO_3$ sensor head / H. Uchiyama, H. Aizawa, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, E. Toba // Review of scientific instruments. – 2003. – Vol. 74. – P. 3883-3885.
[165] Photoluminescence studies of Mn^{4+} ions in YAlO3 crystals at ambient and high pressure / Y. Zhydachevskii, D. Galanciak, S. Kobyakov, M. Berkowski, A. Kamińska, A. Suchocki, Y. Zakharko, A. Durygin // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 11385.

[166] Formation of semi-insulating layers on semiconducting β-Ga_2O_3 single crystals by thermal oxidation / T. Oshima, K. Kaminaga, A. Mukai, K. Sasaki, T. Masui, A. Kuramata, S. Yamakoshi, S. Fujita, A. Ohtomo // Japanese Journal of Applied Physics. 2013. – Vol. 52. – P. 051101.
[167] Vasyltsiv V. On the nature of the blue and green luminescence bands of β-Ga_2O_3, / V. Vasyltsiv, Y. Zakharko, Y. Rym // Ukrainian Journal of Physics. – 1988. – Vol. 33. – P. 1320-1324.
[168] p-type β-gallium oxide: A new perspective for power and optoelectronic devices / E. Chikoidze, A. Fellous, A. Perez-Tomas, G. Sauthier, T. Tchelidze, C. Ton-That, T.T. Huynh, M. Phillips, S. Russell, M. Jennings // Materials Today Physics. – 2017. – Vol. 3. – P. 118-126.
[169] Cojocaru L. Electrical conductivity and thermogravimetric studies of β-Ga_2O_3 / L. Cojocaru, A. Prodan // Revue Roumaine de Physique. – 1974. – Vol. 19. – P. 209-214.
[170] Deep level defects throughout the bandgap of (010) β-Ga_2O_3 detected by optically and thermally stimulated defect spectroscopy / Z. Zhang, E. Farzana, A. Arehart, S. Ringel // Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 108. – P. 052105.
[171] Iron and intrinsic deep level states in Ga_2O_3 / M.E. Ingebrigtsen, J. Varley, A.Y. Kuznetsov, B.G. Svensson, G. Alfieri, A. Mihaila, U. Badstübner, L. Vines // Applied Physics Letters. – 2018. – Vol. 112. – P. 042104.
[172] Nakano Y. Communication-Electrical Characterization of β-Ga_2O_3 Single Crystal Substrates / Y. Nakano // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2017. – Vol. 6. – P. 615.
[173] Electrical conductivity and carrier concentration control in β-Ga_2O_3 by Si doping / E.G. Víllora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, K. Aoki // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – P. 202120.
[174] Electron paramagnetic resonance study of neutral Mg acceptors in β-Ga_2O_3 crystals / B. Kananen, L. Halliburton, E. Scherrer, K. Stevens, G. Foundos, K. Chang, N. Giles // Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 111. – P. 072102.

[175] Long-lasting near-infrared persistent luminescence from β-Ga_2O_3: Cr^{3+} nanowire assemblies / Y.-Y. Lu, F. Liu, Z. Gu, Z. Pan // Journal of luminescence. – 2011. – Vol. 131. – P. 2784-2787.

[176] Transformation of valence states and luminescence of chromium ions in the YAG: Cr, Mg and GGG: Cr, Mg single crystalline films / Y.M. Zakharko, A. Luchechko, I. Syvorotka, I. Syvorotka, S. Ubizskii, S. Melnyk // Physica Status Solidi (c). – 2005. – Vol. 2. – P. 551-554.

[177] Review of Ga_2O_3-based optoelectronic devices / D. Guo, Q. Guo, Z. Chen, Z. Wu, P. Li, W. Tang // Materials Today Physics. – 2019. – Vol. 11. – P. 100157.

[178] Study of trap levels in β-Ga_2O_3 by thermoluminescence spectroscopy / M.M. Islam, D. Rana, A. Hernandez, M. Haseman, F. Selim // Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 125. – P. 055701.

[179] Impact of proton irradiation on conductivity and deep level defects in β-Ga_2O_3 / M.E. Ingebrigtsen, A.Y. Kuznetsov, B.G. Svensson, G. Alfieri, A. Mihaila, U. Badstübner, A. Perron, L. Vines, J.B. Varley // APL Materials. – 2019. – Vol. 7. – P. 022510.

[180] Deep ultraviolet photodiodes based on β-Ga_2O_3/SiC heterojunction / S. Nakagomi, T. Momo, S. Takahashi, Y. Kokubun // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 103. – P. 072105.

[181] Schottky barrier diode based on β-Ga_2O_3 (100) single crystal substrate and its temperature-dependent electrical characteristics / Q. He, W. Mu, H. Dong, S. Long, Z. Jia, H. Lv, Q. Liu, M. Tang, X. Tao, M. Liu // Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 110. – P. 093503.

[182] Enhancement of responsivity in solar-blind β-Ga_2O_3 photodiodes with a Au Schottky contact fabricated on single crystal substrates by annealing / R. Suzuki, S. Nakagomi, Y. Kokubun, N. Arai, S. Ohira // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 94. – P. 222102.

[183] Schühle U. Solar-blind UV detectors based on wide band gap semiconductors / U. Schühle, J.-F. Hochedez // in: Observing Photons in Space, Springer. – 2013. – P. 467-477.

[184] Vasyltsiv V.Optical absorption and photoconductivity at the band edge of β-$Ga_{2-X}In_XO_3$ / V. Vasyltsiv, Y.I. Rym, Y.M. Zakharko // Physica Status Solidi (b). – 1996. – Vol. 195. – P. 653-658.

[185] Growth of high quality Cr, Yb codoped gadolinium gallium garnet ($Gd_3Ga_5O_{12}$) crystal and its spectral properties / B. Jiang, Z. Zhao, X. Xu, P. Song, X. Wang, J. Xu, P. Deng // Optical Materials. – 2007. – Vol. 29. – P. 1188-1191.

[186] Green-Emitting $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} Nanoparticles Phosphor: Synthesis, Structure, and Luminescence / A. Luchechko, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova, O. Kravets // Nanoscale research letters. – 2017. – Vol. 12. – P. 263 (1-6).

[187] Origin of Bi^{3+}–related luminescence in $Gd_3Ga_5O_{12}$: Bi epitaxial films / A. Krasnikov, A. Luchechko, E. Mihokova, M. Nikl, I. Syvorotka, S. Zazubovich, Y. Zhydachevskii // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 190. – P. 81-88.

[188] Optical absorption and luminescence of $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr, Mg epitaxial films / Y. Zakharko, I. Syvorotka, A. Luchechko, I. Syvorotka, D. Sugak, M. Vakiv // Acta Physica Polonica-Series A General Physics. – 2010. – Vol. 117. – P. 111-113.

[189] Cr-related centers in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystals / L. Kostyk, A. Luchechko, Y. Zakharko, O. Tsvetkova, B. Kukliński // Journal of luminescence. – 2009. – Vol. 129. – P. 312-316.

[190] The recombination channels of luminescence excitation in YAG: Yb single crystalline films / Y.M. Zakharko, A. Luchechko, S. Ubizskii, I. Syvorotka, N. Martynyuk, I. Syvorotka // Radiation measurements. – 2007. – Vol. 42. – P. 843-846.

[191] Рекомбінаційна люмінесценція у полікристалах гадоліній галієвого гранату активованого іонами Tb^{3+} / А. Лучечко, Л. Костик, О. Цвєткова, Б. Павлик // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Т. 54 – С. 51-63.

[192] Люмінесцентна спектроскопія іонів Tb^{3+} у полікристалах гадоліній-галієвого гранату / Л. Костик , А. Лучечко, О. Цвєткова, Т. Теплий // Електроніка та інформаційні технології. – 2013. – Вип. 3. – С. 47–53.

[193] Цвєткова О. Отримання та спектрально-люмінесцентні властивості нанокристалічного гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$, легованого йонами Tb^{3+} / О. Цвєткова, Л.

Костик, А. Лучечко // Електроніка та інформаційні технології. – 2012. – Вип.2. – С.65–70.
[194] Глибокі рівні захоплення в кристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$з домішкою хрому / Л.В. Костик, Я.М. Захарко, О.В. Цвєткова, А.П. Лучечко, М.Р. Панасюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 4. – С. 723-728.
[195] Growth and luminescent properties of $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ epitaxial films / A. Luchechko, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko and I.M. Syvorotka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2014): Book of Conference Proceedings, 26-30 May, 2014 – Lviv, Ukraine, 2014. − P. 151-152.
[196] Luminescence of Bi^{3+} Ions in GGG Epitaxial Films / A. Luchechko, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko and I.M. Syvorotka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2012): Proceedings, 3-7 September, 2012 – Lviv, Ukraine, 2012. − P. 215-216.
[197] Luminescent and structural studies of $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders doped with different concentrations of Yb^{3+} ions / I.I. Syvorotka, A.P. Luchechko, D.Yu. Sugak, L.O. Vasylechko, Ya.A. Zhydachevskii, S.B. Ubizskii, A. Suchocki // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2017): Book of Abstracts, May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 89.
[198] The effect of annealing and ytterbium concentrations on the spectral and structure characteristics of $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders / I.I. Syvorotka, A.P. Luchechko, D.Yu. Sugak, L.O. Vasylechko, Ya.A. Zhydachevskii, S.B. Ubizskii, A. Suchocki // International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017): Book of Abstracts, 23-26 August, 2017. – Chernivtsi, Ukraine, 2017. – P. 312.
[199] Green emitting $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} nanoparticles phosphor: synthesis, structure and luminescence / A. Luchechko, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova, O. Kravets // International research and practica conference: Nanotechnology and Nanomaterials

(NANO-2016)): Book of Abstracts. - August 24-27, 2016. - Lviv, Ukraine, 2016. – P. 392.

[200] Luchechko A. Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions in $Lu_3Ga_5O_{12}$ garnet / A. Luchechko, I.I. Syvorotka, I.M. Syvorotka // The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM 2015): Book of Abstracts, 31st August - 4th September, 2015. Budva, Montenegro, 2015. – P. 238.

[201] Спектральні характеристики іонів Tb^{3+} в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ / О. Павлюк, А.Лучечко, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014: Тези доповідей, Львів, 15–17 травня 2014. – Львів, Україна, 2014. - С.72.

[202] Kostyk L. Photoluminescence of Tb^{3+} ions in nanocrystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$ / L. Kostyk, A. Luchechko, O.Tsvetkova // The XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Book of Proceedings. May 20 – 25, 2013. − Ivano-Frankivsk, Ukraine. 2013. − P. 391.

[203] Рибак С. Вплив відновного відпалу на оптико-люмінесцентні властивості плівок YAG: Yb / С. Рибак, А. Лучечко, І. Сиворотка // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013: Тези доповідей, Львів, 15-17 травня 2013. – Львів, Україна, 2013. – В2.

[204] Growth and luminescent properties of Eu-doped epitaxial films based on $Lu_3Ga_5O_{12}$ for X-ray converter / I.I. Syvorotka, A. Luchechko, I.M. Syvorotka, Ya. Zakharko // 8-th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR-2012) : Book of Abstracts, 10-14 September, 2012. - Halle (Saale), Germany, 2012. - P-Thu-27.

[205] Kostyk L. Rekombination luminescence in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystalline ceramics doped with Tb^{3+} / L. Kostyk, A. Luchechko, O. Tsvetkova // The XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS) : Book of Abstract, September 12 – 15, 2012. − Lviv, Ukraine, 2012.− P. 87.

[206] Люмінесцентна спектроскопія європію в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ / В. Родич, А. Лучечко, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012: Тези доповідей, Львів, 19–22 квітня 2012. – Львів, Україна, 2012. − С. 11.

[207] Лучечко А. Рекомбінаційна люмінесценція в полі- та нанокераміках $Gd_3Ga_5O_{12}$ легованих іонами Tb^{3+} / А. Лучечко, Л. Костик, О. Цвєткова // Матеріали IV науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2012): Тези доповідей, 30 серпня-2 вересня 2012. − Львів-Чинадієво, 2012. − С. 148-149.

[208] Synthesis and investigations of gadolinium-gallium garnet nanomaterials / B. Pavlyk, O. Tsvetkova, S. Varvarenko, A. Luchechko, L.Kostyk // XIII Міжнар. конф. з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (МКФТТПН-XIII) : Тези доповідей, 16-21 травня 2011. − Івано-Франківськ, 2011. − P. 290.

[209] Peculiarities of Yb^{3+} luminescence in LPE grown $Y_3Al_5O_{12}$ epitaxial films / A.Luchechko, I.I.Syvorotka, S.Ubizskii, Ya.Zhakharko, I.M. Syvorotka // IV International Workshop "Physical aspects of the luminescence of complex oxide dielectrics" (LOD 2011) : Book of Abstract, Oct. 3-8, 2011. − Partenit, Ukraine, 2011. − P. 450.

[210] Syvorotka I.I. Comparison optical-luminescent properties of GGG:Cr,Mg films grown by LPE method from PbO and Bi_2O_3 based flux / I.I. Syvorotka, A.P. Luchechko, Y.M. Zakharko, I.M. Syvorotka. // Матеріали Всеукр. наук.-технічна конф. з міжнар. участю “ Лазерні технології. Лазери та їх застосування”: тези доповідей, 21-24 червня 2011. − Трускавець, Україна. − С. 39-40.

[211] Luminescence of Nanocrystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$ Powders / A. Luchechko, S. Varvarenko, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A. Vas’kiv // XVI International seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS’10) : Book of Abstract, 6–9 June 2010. Lviv, Ukraine, 2010. – P. 78.

[212] Optical-luminescent studies of $Gd_3Ga_5O_{12}$ epitaxial films doped with chromium and magnesium ions / A. Luchechko, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko, I.M. Syvorotka, D.

Sugak // 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010): Book of Abstract, 12–16 July 2010. Pecs, Hungary, 2010. – P. 193.
[213] Optical absorption and luminescence of chromium doped $Gd_3Ga_5O_{12}$ epitaxial films / Ya. Zakharko, I.I. Syvorotka, A. Luchechko, I.M. Syvorotka, D. Sugak, M. Vakiv // International Scientific Workchop "Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2009)": Book of Abstracts, 22-26 June, 2009. – Lviv, Ukraine, 2009. – P. 86.
[214] Thermo- and Photostumilated Processes in $Gd_3Ga_5O_{12}$ ceramics / L. Kostyk, A. Luchechko, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova // 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials: Book of Abstracts, 31 August-6 September, 2008. – Lviv, Ukraine, 2008. – P. 108-109.
[215] Лучечко А. Люмінесцентні властивості епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr, Mg. / А. Лучечко, І. Сиворотка, Ю. Кісіль // Тези міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2008. 19-21 травня 2008. Львів, Україна. – 2008. – D4.
[216] Synthesis and TSL study of $Gd_3Ga_5O_{12}$ ceramics / L. Kostyk, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, A. Luchechko // International Conf. Crystal materials 2007 (ICCM 2007): Book of Abstracts, September 17-20, 2007. – Kharkov, Ukraine. 2007. – P. 91.
[217] Deep traps in $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet doped with Yb and Cr / A. Luchechko, Ya. Zakharko, L. Kostyk, O. Tsvetkova // 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR' 2006): Book of Abstracts. - June 19-23, 2006. – Lviv, Ukraine. – 2006. – P. 197.
[218] Kostyk L.V. Luminescence characteristics of Tb^{3+} doped nano- and polycrystalline ceramics of $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet / L.V. Kostyk, A.P. Luchechko, O.V. Tsvetkova // 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014): Book of Abstracts, 13-18 July, 2014. - Wroclaw, Poland, 2014. – P. 75.
[219] Time-resolved streak camera system with solid state laser and optical parametric generator in different spectroscopic applications / A.A. Kubicki, P. Bojarski, M.

Grinberg, M. Sadownik, B. Kukliński // Optics communications. – 2006. – Vol. 263. – P. 275-280.

[220] Bandwidth and time evolution of the Cr^{3+} fluorescence in (Ca, Zr)-substituted $Gd_3Ga_5O_{12}$, / M. Grinberg, A. Brenier, G. Boulon, C. Pedrini, C. Madej // Journal of luminescence. – 1993. – Vol. 55. – P. 303-314.

[221] Luminescence and photoconductivity of gadolinium gallium garnet single crystals irradiated by high-energy electrons and neutrons / V. Vasyltsiv, Y.M. Zakharko, A. Matkovskii, D.Y. Sugak, S. Ubizskii, Y.I. Rym, A.Y. Gavrilyuk // Physica Status Solidi. A, Applied Research. – 1993. – Vol. 140. – P. 353-361.

[222] Trap levels in Y-aluminum garnet scintillating crystals / A. Vedda, D. Di Martino, M. Martini, J. Mares, E. Mihokova, M. Nikl, N. Solovieva, K. Blazek, K. Nejezchleb // Radiation measurements. – 2004. – Vol. 38. – P. 673-676.

[223] Кулагин Н. Структурные и радиационные центры окраски и диэлектрические свойства примесных кристаллов алюмоиттриевого граната / Н. Кулагин, Я. Дойчилович // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – С. 234-241.

[224] Щепина Л. Фототропные центры в лазерных системах на основе кристаллов редкоземельных гранатов / Л. Щепина, О. Бородина, Л. Ружников // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – С. 23-28.

[225] Technological approaches for improving thermoluminescent properties of the Czochralski-grown $YAlO_3$: Mn crystals / Y. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, D. Sugak, A. Luchechko, S. Warchol // Journal of crystal growth. – 2008. – Vol. 310. – P. 3219-3223.

[226] Pujats A. The F-type centres in YAG crystals / A. Pujats, M. Springis // Radiation effects and defects in solids. – 2001. – Vol. 155. – P. 65-69.

[227] Lundt H. A comparison of the Cr^{3+} to Nd^{3+} energy transfer efficiency in Cr: Nd: GGG and Cr: Nd: GSGG / H. Lundt, H. Weidner // Optics communications. – 1990. – Vol. 75 – P. 430-434.

[228] Molva E. Microchip lasers and their applications in optical microsystems / E. Molva // Optical Materials. – 1999. – Vol. 11 – P. 289-299.

[229] Study on shaped single crystal growth and scintillating properties of Bi-doped rare-earth garnets / A. Novoselov, A. Yoshikawa, M. Nikl, N. Solovieva, T. Fukuda // Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography. – 2005. – Vol. 40. – P. 419-423.

[230] Setlur A. The nature of Bi^{3+} luminescence in garnet hosts / A. Setlur, A. Srivastava // Optical Materials. – 2006. – Vol. 29. – P. 410-415.

[231] Luminescence of Bi^{3+} ions in $Y_3Al_5O_{12}$: Bi single crystalline films / Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, V. Vistovsky, S. Nedilko, M. Nikl // Radiation measurements. – 2007. – Vol. 42. – P. 882-886.

[232] Kostyk L. Effect of defects of a crystal lattice on luminescent properties of Tb^{3+} ions in calcium-gallium-germanium garnet crystals / L. Kostyk, A. Nosenko, V. Kravchishin // OptSp. – 1997. – Vol. 82. – P. 548-551.

[233] Zakharko Y. Luminescence properties of $YGaO_3$ and $Y_3Ga_5O_{12}$ activated with bismuth / Y. Zakharko, V. Andriichuk // Journal of Applied Spectroscopy. – 1983. – Vol. 38. – P. 291-294.

[234] X-ray excited luminescence of ytterbium containing YAG single crystalline films / Y.M. Zakharko, A. Luchechko, I. Syvorotka, I. Syvorotka, S. Ubizskii // Functional Materials. – 2005 . – T. 12, № 2. – C. 274-277

[235] Pédrini C. Electronic processes in rare earth activated wide gap materials / C. Pédrini // Physica status solidi (a). – 2005. – Vol. 202. – P. 185-194.

[236] Kuklja M.M. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study / M.M. Kuklja // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – Vol. 12. – P. 2953.

[237] Ozawa L. Determination of Self-Concentration Quenching Mechanisms of Rare Earth Luminescence from Intensity Measurements on Powdered Phosphor Screens / L. Ozawa // Journal of The Electrochemical Society. – 1979. – Vol. 126. – P. 106.

[238] Dexter D.L. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors / D.L. Dexter, J.H. Schulman // The Journal of Chemical Physics. – 1954. – Vol. 22. – P. 1063-1070.

[239] Structural, thermal, and luminescent properties of Yb-doped $Y_3Al_5O_{12}$ crystals / X. Xu, Z. Zhao, P. Song, G. Zhou, J. Xu, P. Deng // JOSA B. – 2004. – Vol. 21. – P. 543-547.

[240] Luminescence properties and decay kinetics of Mn^{2+} and Eu^{3+} co-dopant ions in $MgGa_2O_4$ ceramics / A. Luchechko, Y. Zhydachevskyy, D. Sugak, O. Kravets, N. Martynyuk, A.I. Popov, S. Ubizskii, A. Suchocki // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. – 2018. – Vol. 55. – P. 43-51.

[241] Structure, morphology and optical-luminescence investigations of spinel $ZnGa_2O_4$ ceramics co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / O. Kravets, O. Zaremba, Y. Shpotyuk, A. Luchechko, K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, O. Shpotyuk // Applied Nanoscience. – 2019. – Vol. 9. – P. 907-915.

[242] Luchechko A. Optical and luminescence spectroscopy of zinc gallate phosphors codoped with manganese and europium ions / A. Luchechko, O. Kravets, I.I. Syvorotka // Spectroscopy Letters. – 2017. – Vol. 50. – P. 404-410.

[243] Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} and Mn^{2+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel / A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // Radiation Measurements. – 2016. – Vol. 90. – P. 47-50.

[244] Термостимульована люмінесценція та термостимульована деполяризація шпінелей $MgGa_2O_4$ / О. Кравець, Р. Лис, О. Цвєткова, А. Лучечко, Б. Павлик // Журнал фізичних досліджень. – 2018. – Т. 22. – С. 1602 (1-7).

[245] Лучечко А.П. Структурні та оптико-люмінесцентні характеристики керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} / А.П. Лучечко, О.П. Кравець, О.В. Цвєткова // Журнал Нано- та Електронної Фізики. – 2017. – Том 9. – С. 01003(1-6).

[246] Luminescence and Nanopores in Spinel $ZnGa_2O_4$ Ceramics Doped with Mn^{2+} Ions / O. Kravets, O. Zaremba, Ya. Shpotyuk, A. Luchechko, K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, O. Shpotyuk // Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018). – September 9-14, 2018. – Zatoka, Ukraine. – Part 1, P. 01SPN60-1-4.

[247] Nanoscale multi-experimental investigation of Eu^{3+} and Mn^{2+} co-doped $ZnGa_2O_4$ and $MgGa_2O_4$ phosphors / O. Kravets, O. Zaremba, Ya. Shpotyuk, A. Luchechko, K.

Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, O. Shpotyuk // 7th International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019): Book of Abstracts, 27-30 August 2019. - Kyiv, Ukraine, 2019. - P. 595.

[248] Luminescence Properties and Decay Kinetics of Mn^{2+} and Eu^{3+} Ions in $MgGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$ Ceramics / D. Sugak, A. Luchechko, N. Martynyuk, O. Kravets, A.I. Popov, S. Ubizskii // International Conference of Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2018): Book of Abstracts, 2-5 October 2018. – Riga, Latvia, 2018. – P. 161.

[249] Luchechko A. Luminescence investigations of $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} and $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} compounds with spinel structure / A. Luchechko, O. Kravets, I. I. Syvorotka // 19th Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids DPC2016: Book of Abstracts, July 17-22, 2016. - Paris, France, 2016. – P. 109.

[250] Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі, активовані іонами Mn^{2+} / О. Кравець, А. Лучечко, Л. Костик, О. Цветкова, О. Тузяк // Матеріали VII-ої Українсько-польської науково-практичної конференції “Електроніка та інформаційні технології” (ЕлІТ-2015), 27-30 серпня 2015 р., − Львів-Чинадієво, Україна, 2015. – С.181-184.

[251] Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel / A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015): Book of Abstracts, 20-25 September, 2015. Tartu, Estonia, 2015. – Tu-P-42.

[252] Luminescence spectroscopy of $MgGa_2O_4$ spinel co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS 2015): Book of Abstract, 12 – 15 September, 2015. − Lviv. Ukraine, 2015.− P.42.

[253] Кравець О. Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі, активовані іонами Eu^{3+} / О. Кравець, А.Лучечко, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (ЕВРИКА-2015): Тези доповідей, Львів, 13–15 травня 2015. – Львів, Україна, 2015. – С. В9.

[254] Radiation-induced luminescence in magnesium aluminate spinel crystals and ceramics / V. Gritsyna, Y.G. Kazarinov, V. Kobyakov, I. Reimanis // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2006. – Vol. 250. – P. 342-348.

[255] Luchechko A. Synthesis and luminescent properties of magnesium gallate spinel doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / A. Luchechko, O. Kravets // Physica status solidi C. – 2017. – Vol. 14. – P. 1600146.

[256] TL and OSL properties of Mn^{2+}-doped $MgGa_2O_4$ phosphor / A. Luchechko, Y. Zhydachevskyy, D. Maraba, E. Bulur, S. Ubizskii, O. Kravets // Optical Materials. – 2018. – Vol. 78. – P. 502-507.

[257] Yu M. Citrate–gel synthesis and luminescent properties of $ZnGa_2O_4$ doped with Mn2+ and Eu3+ / M. Yu, J. Lin, Y. Zhou, S. Wang // Materials Letters. – 2002. – Vol. 56. – P. 1007-1013.

[258] Liu X. Synthesis and luminescent properties of $Lu_3Ga_5O_{12}$: RE^{3+} (RE= Eu, Tb, and Pr) nanocrystalline phosphors via sol-gel process / X. Liu, L. Zhu, L. Wang, C. Yu, J. Lin // Journal of the Electrochemical Society. – 2008. – Vol. 155. – P. 21.

[259] Venkatramu V. Nanocrystalline lanthanide-doped $Lu_3Ga_5O_{12}$ garnets: interesting materials for light-emitting devices / V. Venkatramu, M. Giarola, G. Mariotto, S. Enzo, S. Polizzi, C. Jayasankar, F. Piccinelli, M. Bettinelli, A. Speghini // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21. – P. 175703.

[260] State of art: Optically stimulated luminescence dosimetry–Frontiers of future research / E.G. Yukihara, S.W. McKeever, M.S. Akselrod // Radiation Measurements. – 2014. – Vol. 71. – P. 15-24.

[261] Electron paramagnetic resonance and luminescent properties of Mn^{2+}: $MgGa_2O_4$ phosphor / B. Yasoda, R. Sreekanth Chakradhar, J. Lakshmana Rao, N. Gopal, C. Xu // Journal of applied physics. – 2005. – Vol. 98. – P. 053910.

[262] McKeever S. Pulsed optically stimulated luminescence dosimetry using alpha-Al_2O_3: C / S. McKeever, M. Akselrod, B. Markey // Radiation Protection Dosimetry. – 1996. – Vol. 65. – P. 267-272.

[263] McKeever S. Radiation dosimetry using pulsed optically stimulated luminescence of Al_2O_3: C / S. McKeever, M. Akselrod // Radiation protection dosimetry. – 1999. – Vol. 84. – P. 317-320.
[264] Bulur E. OSL from BeO ceramics: new observations from an old material / E. Bulur, H. Göksu // Radiation measurements. – 1998. – Vol. 29. – P. 639-650.
[265] Bulur E. More on the TR-OSL signal from BeO ceramics / E. Bulur // Radiation measurements. – 2014. – Vol. 66. – P. 12-20.
[266] Sommer M.Beryllium oxide as optically stimulated luminescence dosimeter / M. Sommer, A. Jahn, J. Henniger // Radiation Measurements. – 2008. – Vol. 43. – P. 353-356.
[267] Chougaonkar M. Blue light stimulated luminescence in calcium fluoride, its characteristics and implications in radiation dosimetry / M. Chougaonkar, B. Bhatt // Radiation protection dosimetry. – 2004. – Vol. 112. – P. 311-321.
[268] Correlation of optically and thermally stimulated luminescence of natural fluorite pellets / F. Ferreira Jr, E. Yoshimura, N. Umisedo, R. Do Nascimento // Radiation measurements. – 20014. – Vol. 71. – P. 254-257.
[269] Oster L. Optically stimulated luminescence in LiF: Mg, Ti: application to solid-state radiation dosimetry / L. Oster, S. Druzhyna, Y. Horowitz // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2011. – Vol. 648. – P. 261-265.
[270] Aydın T. TL/OSL studies of $Li_2B_4O_7$: Cu dosimetric phosphors / T. Aydın, H. Demirtaş, S. Aydın // Radiation measurements. – 2013. – Vol. 58. – P. 24-32.
[271] Optically stimulated luminescence from $CaSO_4$: Eu–Preliminary results / M. Kulkarni, R. Patil, A. Patle, N. Rawat, P. Ratna, B. Bhatt, S. Moharil // Radiation measurements. – 2014. – Vol. 71. – P. 95-98.
[272] Afterglow, TL and OSL properties of Mn^{2+}-doped $ZnGa_2O_4$ phosphor / A. Luchechko, Y. Zhydachevskyy, S. Ubizskii, O. Kravets, A.I. Popov, U. Rogulis, E. Elsts, E. Bulur, A. Suchocki // Scientific reports. – 2019. – Vol. 9. – P. 1-8.

[273] Time-resolved pulsed OSL of ceramic YAP: Mn phosphors / D. Afanassyev, S. Ubizskii, Y. Zhydachevskyy, A. Luchechko, A. Popov, A. Suchocki // Integrated Ferroelectrics. – 2019. – Vol. 196. – P. 24-31.
[274] Time-resolved OSL studies of $YAlO_3$: Mn^{2+} crystals / Y. Zhydachevskii, A. Luchechko, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // Radiation Measurements. – 2016. – Vol. 94. P. 18-22.
[275] Solid-state and solar sintering of YAP: Mn, Hf ceramics applicable for thermoluminescent dosimetry / Y. Zhydachevskii, J. Fidelus, A. Luchechko, A. Cabaj, A. Pieniążek, M. Berkowski, A. Suchocki, I.C. Martinez, J.R. Garcia // Optical Materials. – 2015. – Vol. 45. – P. 246-251.
[276] Compact TL-OSL reader for YAP:Mn detectors / D. Afanassyev, V. Rabyk, Ya. Zhydachevskyy, A. Luchechko, S. Ubizskii // 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2018): Book of Abstracts, 9-14 September 2018. – Prague, Czech Republic, 2018. – P. 190.
[277] Studies of Mn^{2+}-doped MgGa2O4 phosphor for TL and OSL dosimetry / A. Luchechko, Ya. Zhydachevskyy, D. Maraba, S. Ubizskii, E. Bulur, O. Kravets // The Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (PS-IWASOM): Book of Abstracts, 9-14 July 2017. – Gdańsk, Poland, 2017. – P. 149.
[278] Pulsed OSL readout of detectors based on $YAlO_3$: Mn crystals / Y. Zhydachevskyy, A. Luchechko, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // Fifth international conference on radiation and applications in various fields of research (RAD-2017): Book of Abstracts, 12-16 June 2017. – Budva, Montenegro, 2017. – P. 173.
[279] Optical bleaching in YAP single crystals doped with manganese ions // A. Luchechko, Ya. Zhydachevskii, M. Glowacki, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // 19th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM2016: Book of Abstracts.- July 10 - 15, 2016. – Lion, France, 2016. – Tu-P-51.
[280] Time-resolved luminescence studies of Mn^{2+} ions in $YAlO_3$ / Ya. Zhydachevskii, A. Luchechko, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M.

Berkowski, A. Suchocki // 18th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD-18): Book of Abstracts.- July 3-8, 2016. -Munich, Germany, 2016. – MAT-P-37.
[281] Dosimetry application of the $YAlO_3$:Mn based materials / Ya. Zhydachevskii, A. Luchechko, N. Martynyuk, A. Morgun, A. Barcz, S. Ubizskii, V. Chumak, M. Berkowski, A. Suchocki // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015):Book of Abstracts, 20-25 September, 2015. Tartu, Estonia, 2015. – WE-P-37.
[282] TL/OSL detectors based on $YAlO_3$:Mn crystals and ceramics / Ya. Zhydachevskii, A. Luchechko, N. Martynyuk, M. Berkowski, S. Ubizskii, A. Suchocki // Third International Conference on radiation and applications in various fields of research (RAD 2015): Book of Abstracts, 8-12 June, 2015. Slovenska Plaza, Bubva, Montenegro, 2015. – P. 157.
[283] Yoshimura E. Optically stimulated luminescence of magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel / E. Yoshimura, E. Yukihara // Radiation measurements. – 2006. – Vol. 41. – P. 163-169.
[284] Lorincz A. Thermally stimulated processes involving defects in γ-and x-irradiated spinel ($MgAl_2O_4$) / A. Lorincz, M. Puma, F.J. James, J. Crawford // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 53. – P. 927-932.
[285] Gritsyna V. Defects and radiation induced electronic processes in magnesium aluminate spinel of different compositions / V. Gritsyna, Y.G. Kazarinov, V. Kobyakov, K. Sickafus // Radiation effects and defects in solids. – 2002. – Vol. 157. – P. 659-663.
[286] Yu C.F. Manganese-activated luminescence in $ZnGa_2O_4$ / C.F. Yu, P. Lin // Journal of applied physics. – 1996. – Vol. 79. – P. 7191-7197.
[287] Yoshimura E. Optically stimulated luminescence: searching for new dosimetric materials / E. Yoshimura, E. Yukihara // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2006. – Vol. 250. – P. 337-341.

[288] The Luminescence of Mn^{2+}-Activated $ZnGa_2O_4$ / S. Poort, D. Cetin, A. Meijerink, G. Blasse // Journal of the Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144. – P. 2179.

[289] Mn-doped $YAlO_3$ crystal: a new potential TLD phosphor / Y. Zhydachevskii, A. Durygin, A. Suchocki, A. Matkovskii, D. Sugak, P. Bilski, S. Warchol // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2005. – Vol. 227. – P. 545-550.

[290] Characterization of $YAlO_3$: Mn^{2+} thermoluminescent detectors / Y. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, P. Bilski, S. Warchol // Radiation Measurements. – 2010. – Vol. 45. – P. 516-518.

[291] Y. Zhydachevskii, M. Berkowski, S. Warchol, A. Suchocki, Dosimetric properties of the 570 K thermoluminescence peak of YAlO3: Mn crystals, Radiation measurements, 46 (2011) 494-497.

[292] Optically stimulated luminescence of $YAlO_3$: Mn^{2+} for radiation dosimetry / Y. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Y. Zakharko // Radiation measurements. – 2007. – Vol. 42. – P. 625-627.

[293] Laser–induced defect centers and valence state change of Mn ions in sodium borate glasses / S. Lee, M.-T. Trinh, J.-R. Nam, K.-S. Lim, M. Lee, E. Kim // Journal of luminescence. – 2007. – Vol. 122. – P. 142-145.

[294] Fluorescence properties of Mn^{4+} in $CaAl_{12}O_{19}$ compounds as red-emitting phosphor for white LED / T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga, T. Hase // Journal of luminescence. – 2005. – Vol. 114. – P. 207-212.

[295] Brik M. On the optical properties of the Mn^{4+} ion in solids / M. Brik, A. Srivastava // Journal of luminescence. – 2013. – Vol. 133. – P. 69-72.

[296] Crystal field effects on the thermoluminescence of manganese in carbonate lattices / T. Calderon, P. Townsend, P. Beneitez, J. Garcia-Guinea, A. Millan, H. Rendell, A. Tookey, M. Urbina, R. Wood // Radiation Measurements. – 1996. – Vol. 26. – P. 719-731.

[297] Noginov M. Spectroscopic studies of Mn^{3+} and Mn^{2+} ions in $YAlO_3$ / M. Noginov, G. Loutts, M. Warren // JOSA B. – 1999. – Vol. 16. – P. 475-483.

ДОДАТОК А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у міжнародних наукових журналах, індексованих у SCOPUS та/або Web of Science

1. Luminescence spectroscopy of Cr^{3+} ions in bulk single crystalline β-Ga_2O_3 / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, Ya. Zhydachevskyy, M. Kushlyk, S. Ubizskii and A. Suchocki // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2020. – Vol. 53. – P. 354001 1-8. (**Q1**, **IF-3.169**).

   (Здобувачу належить постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень, розрахунки енергій активації та люмінесцентних параметрів, опрацювання та інтерпретація результатів, висновки роботи)
2. The Effect of Cr^{3+} and Mg^{2+} Impurities on Thermoluminescence and Deep Traps in β-Ga_2O_3 Crystals / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2020. – Vol. 9. – P. 045008 1-5. (**Q2**, **IF-2.142**).

   (Здобувачу належить постановка задачі, результати експериментальних досліджень кривих ТСЛ, розрахунок енергій активації, а також інтерпретація одержаних результатів, висновки роботи)
3. Dual-Channel Solar-Blind UV Photodetector Based on β-Ga_2O_3 / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, B. Pavlyk // Physica Status Solidi (a) – Applications and Materials Science. – 2019. – Vol. 216, Issue 22. – P. 1900444 1-3. (**Q2**, **IF-1.759)**.

   (Здобувач брав участь у постановці задачі, інтерпретації результатів, обговоренні принципу роботи двоканального УФ фотоприймача, сформулював висновки роботи)
4. Luminescence Properties and Decay Kinetics of Mn^{2+} and Eu^{3+} Co-Dopant Ions in $MgGa_2O_4$ Ceramics / **A. Luchechko**, Ya. Zhydachevskyy, D. Sugak, O. Kravets, N. Martynyuk, A.I.Popov, S. Ubizskii, A. Suchocki // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. – December 2018. – Vol. 55, Issue 6. – P. 43-51. (**Q3**, **IF-0.33)**

   (Здобувачу належить постановка задачі, результати вимірювання спектрів свічення, збудження та кінетики загасання люмінесценції, інтерпретація результатів, висновки роботи)

5. Afterglow, TL and OSL properties of Mn^{2+}-doped $ZnGa_2O_4$ phosphor / **A. Luchechko,** Y. Zhydachevskyy, S. Ubizskii, O. Kravets, A.I. Popov, U. Rogulis, E. Elsts, E. Bulur, A. Suchocki // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, Issue 1. – P. 9544 (1-8). (**Q1**, **IF-4.011)**
   (Здобувачу належить постановка задачі, результати вимірювання часово-роздільної ОСЛ, інтерпретація результатів, висновки роботи. Брав участь у вимірюваннях люмінесценції та кривих ТСЛ)
6. Shallow and deep trap levels in X-ray irradiated β-Ga_2O_3: Mg / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A.I. Popov // Nuclear Instr.and Methods in Physsics Research B. – 2019. – Vol. 441. – P. 12-17. (**Q2, IF-1.270**)
   (Здобувач брав участь у постановці задачі, вимірюваннях кривих ТСЛ, інтерпретації результатів, запропонував зонну модель локальних енергетичних рівнів, сформулював висновки роботи)
7. Structure, morphology and optical-luminescence investigations of spinel $ZnGa_2O_4$ ceramics co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / O. Kravets, O. Zaremba, Y. Shpotyuk, **A. Luchechko,** K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, , Shpotyuk, O. // Applied Nanoscience – 2019. – Vol. 9, Issue 5. – P. 907-915. (**Q2, IF-2.880)**
   (Здобувач брав участь у постановці задачі, йому належать результати вимірювання люмінесцентних характеристик та їхня інтерпретація, сформулював висновки роботи)
8. Time-resolved pulsed OSL of ceramic YAP:Mn phosphors / D. Afanassyev, S. Ubizskii, Y. Zhydachevskyy, **A. Luchechko,** A.I. Popov, A. Suchocki // Integrated Ferroelectrics – 2019. – Vol. 196, Issue 1. – P. 24-31. (**Q3, IF-0.557**)
   (Здобувач брав участь у постановці задачі, вимірюваннях кривих ОСЛ та їхній інтерпретації)
9. TL and OSL properties of Mn^{2+}-doped $MgGa_2O_4$ phosphor / **A. Luchechko**, Ya Zhydachevskyy, D. Maraba, E. Bulur, S. Ubizskii, O. Kravets // Optical Materials. – Vol. 78. – 2018. – P. 502-507. (**Q2, IF-2.77)**
   (Здобувачу належить постановка задачі, результати вимірювань характеристик часово-роздільної ОСЛ, спектрів люмінесценції та кривих ТСЛ, інтерпретація результатів, висновки роботи)
10. Origin of point defects in β-Ga_2O_3 single crystals doped with Mg^{2+} ions / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133. – P. 811–815. (**Q3, IF-0.583)**

(Здобувач брав участь у постановці задачі, вимірюваннях спектрів оптичного поглинання та фотопровідності, їхній інтерпретації; дисертанту належать висновки роботи)

11. Green-Emitting $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} Nanoparticles Phosphor: Synthesis, Structure, and Luminescence / **A. Luchechko**, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova, O. Kravets // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol. 12: 263**.** – P. 1–6. (**Q2, IF-3.064).**

    (Здобувачу належить постановка задачі, результати вивчення особливостей свічення та збудження мікро- та нанокераміки, інтерпретація результатів, висновки роботи)

12. **Luchechko A.** Novel visible phosphors based on $MgGa_2O_4$-$ZnGa_2O_4$ solid solutions with spinel structure co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / **A. Luchechko**, O. Kravets // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 192. – P. 11-16. (**Q2, IF-2.828**)

    (Здобувачу належить постановка задачі, участь в люмінесцентних дослідженнях, інтерпретація отриманих результатів, висновки. Встановив вплив катіонного заміщення на механізми перенесення енергії від матриці до іонів Mn^{2+} та Eu^{3+})

13. **Luchechko A.** Optical and luminescence spectroscopy of zinc gallate phosphors co-doped with manganese and europium ions / **A. Luchechko**, O. Kravets, I.I. Syvorotka // Spectroscopy Letters. – 2017. – Vol. 50. – P. 404-410. (**Q3, IF-0.989**)

    (Здобувачу належить постановка задачі, інтерпретація результатів, висновки роботи. Брав участь у всіх люмінесцентних дослідженнях. Встановив механізми перенесення енергії від матриці $ZnGa_2O_4$ до іонів Mn^{2+} та Eu^{3+})

14. Origin of Bi^{3+}– related luminescence in $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi epitaxial films / A. Krasnikov, **A. Luchechko**, E. Mihokova, M. Nikl, I.I. Syvorotka, S. Zazubovich, Ya. Zhydachevskii // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 190. – P. 81-88. (**Q2, IF-2.828**).

    (Здобувач брав участь у постановці задачі, обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів спектрів свічення та збудження люмінесценції)

15. **Luchechko A.** Synthesis and luminescent properties of magnesium gallate spinel doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / **A. Luchechko**, O. Kravets // Physica

Status Solidi (C): Current Topics in Solid State Physics. – 2017. – Vol. 14 (1–2). – P. 1600146. (**Q3, IPP-0.83**).

(Здобувачу належить постановка задачі, інтерпретація результатів, висновки роботи. Брав участь у всіх люмінесцентних дослідженнях, запропонував механізми перенесення енергії збудження)

16. Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} and Mn^{2+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel / **A. Luchechko**, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // Radiation Measurements. -2016. -Vol. 90. P. 47-50. (**Q2, IF - 1.456**)

    (Здобувачу належить постановка задачі, інтерпретація отриманих результатів, аналіз механізмів перенесення енергії від матриці MgGa2O4 до іонів активаторів, висновки роботи. Брав участь у всіх люмінесцентних дослідженнях)

17. Time-resolved OSL studies of $YAlO_3:Mn^{2+}$ crystals / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // Radiation Measurements. -2016. -Vol. 94. P. 18-22. (**Q2, IF - 1.456**)

    (Здобувач брав участь у постановці задачі та інтерпретації отриманих результатів. Крім того, йому належать результати експериментальних вимірювань спектру стимуляції ОСЛ, кривих часово-роздільної ОСЛ залежно від температури попереднього прогріву та поглиненої дози)

18. Solid-state and solar sintering of YAP:Mn,Hf ceramics applicable for thermoluminescent dosimetry / Ya. Zhydachevskii, J.D. Fidelus, **A. Luchechko**, A. Cabaj, A. Pieniążek, M. Berkowski, A. Suchocki, I. Cañadas Martinez, J. Rodriguez Garcia // Optical Materials. – 2015.– Vol. 45. – P. 246-251. (**Q2, IF - 2.481**)

    (Здобувачу належать результати люмінесцентних досліджень при збудженні Х-променями, брав участь в інтерпретації одержаних результатів)

19. Photoluminescence of Eu^{3+} Ions in $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ Films Grown by LPE Method / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Y. Zakharko, I.M. Syvorotka // Solid State Phenomena. – 2015.– Vol. 230. – P. 166-172 (**Q4, IF - 0.4**).

    (Здобувачу належать результати вивчення люмінесцентних та кінетичних характеристик, інтерпретація одержаних результатів, висновки. Брав участь у постановці задачі.)

20. Growing Features and Luminescence of Bi^{3+} Ions in $Gd_3Ga_5O_{12}$ Epitaxial Films / **A.P. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko, I.M. Syvorotka // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 215-219. (**Q3, IF - 0.4**)

(Здобувачу належать результати експериментальних досліджень спектрів свічення та збудження люмінесценції, опрацювання цих спектрів, а також інтерпретація одержаних результатів, висновки. Брав участь у постановці задачі)

21. Optical Absorption and Luminescence of $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg Epitaxial Films / Ya.Zakharko, I.I.Syvorotka, **A.Luchechko**, I.M.Syvorotka, D.Sugak, M.Vakiv // Acta Physica Polonica A. –2010. –Vol.117, No.1. –P.111-113. *(***Q3, IF- 0.5**)

(Здобувач брав участь у постановці задачі. Йому належать результати експериментальних вимірювань спектрів свічення та збудження люмінесценції, опрацювання цих спектрів, а також інтерпретація одержаних результатів та висновки)

22. Cr-related centers in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystals / L. Kostyk, **A. Luchechko**, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, B. Kuklinski // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol.129. – P.312–316. (**Q2, IF-2.041**)

(Здобувач брав участь у постановці задачі, провів вимірювання спектрів свічення при збудженні Х-променями, кривих термостимульованої люмінесценції, кривих оптичного знебарвлення, а також інтерпретацію одержаних результатів та сформулював висновки)

23. Technological approaches for improving thermoluminescent properties of the Czochralski-grown $YAlO_3$-Mn crystals / Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Bercowski, D. Sugak, **A. Luchechko**, S. Warchol // Journal of Crystal Growth. -2008. -Vol. 310. -P. 3219-3223. (**Q1, IF-1.902**)

(Здобувачу належать результати вимірювання спектрів свічення при збудженні Х-променями залежно від технологічних особливостей отримання кристалів, проведена інтерпретація результатів)

24. The recombination channels of luminescence excitation in YAG:Yb single crystalline films / Ya.M. Zakharko, **A.P. Luchechko**, S.B. Ubizskii, I.I. Syvorotka, N.V. Martyniuk, I.M. Syvorotka // Radiation Measurements. -2007. -Vol. 42, Issues 4-5. -P. 843-846. (**Q2, IF-1.114**)

(Здобувач брав участь у постановці задачі, виконав вимірювання температурних залежностей інтенсивності свічення, кривих термостимульованої люмінесценції, а також провів інтерпретацію

одержаних результатів, запропонував механізми рекомбінаційних процесів)

25. Optical observation of the recharging processes of manganese ions in $YAlO_3$:Mn crystals under radiation and thermal treatment / Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, D. Sugak, **A. Luchechko**, M. Berkowski, S. Warchol, R. Jakiela // Journal of Physics: Condensed Matter. -2006. -Vol. 18, № 23. -P. 5389-5403. (**Q1, IF-2.2**)
(Здобувачу належать результати впливу співлегування іонами Si4+ на спектри свічення при збудженні X-променями,, інтерпретація одержаних результатів)

Статті у реферованих фахових виданнях

26. Люмінесценція кристалів β-Ga_2O_3, легованих хромом / **А.П. Лучечко**, В.І. Васильців, Л.В. Костик, О.В. Цвєткова, Б.В. Павлик // Журнал фізичних досліджень. – 2019. – Т. 23, № 3. – Р. 3301(1-6). (**Scopus)**
(Дисертанту належить постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень, інтерпретація одержаних результатів, висновки роботи)

27. Thermally stimulated luminescence and conductivity of β-Ga_2O_3 crystals / **A. Luchechko,** V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2019. – Vol. 11, No 3, – P. 03035 (1-7). (**Scopus)**
(Дисертант брав участь у постановці задачі, вимірюваннях кривих ТСЛ та ТСП, інтерпретації одержаних результатів; йому належать висновки роботи)

28. Термостимульована люмінесценція та термостимульована деполяризація шпінелей $MgGa_2O_4$ / О.П. Кравець, Р.М. Лис, О.В. Цвєткова, **А.П. Лучечко**, Б.В. Павлик // Журнал фізичних досліджень. – 2018. –Т. 22. – Р. 1602(1-7). (**Scopus)**
(Дисертанту належить постановка задачі, брав участь у вимірюваннях кривих ТСЛ, інтерпретації одержаних результатів, запропонував механізм виникнення ТСЛ)

29. Елементно-фазові та структурні дослідження полікристалічних поверхонь сполук системи β-Ga_2O_3-SnO_2 / П.В. Галій, В.І. Васильців, **А.П. Лучечко**, П. Мазур, Т.М. Ненчук, О.В. Цвєткова, І.Р. Яровець // Журнал нано- та електронної фізики. – 2018. – т. 10, № 5. – С. 05039-1 – 05039-8. (**Scopus)**
(Дисертант брав участь у постановці задачі та інтерпретації одержаних результатів)

30. **Лучечко А.П.** Структурні та оптико-люмінесцентні характеристики керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} / **А.П. Лучечко**, О.П. Кравець, О.В. Цвєткова // Журнал Нано- та Електронної Фізики. – 2017. – Том 9. – С. 01003(1-6). **(Scopus)**.

(Дисертанту належить постановка задачі, брав участь у вимірюваннях спектрів люмінесценції, інтерпретації одержаних результатів, сформулював висновки роботи)

31. Рекомбінаційна люмінесценція у полікристалах гадоліній галієвого гранату активованого іонами Tb^{3+} / **А. Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова, Б. Павлик // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Том 54. – С. 51-63.

(Дисертанту належить постановка задачі, вимірювання спектрів люмінесценції та кривих ТСЛ, інтерпретація одержаних результатів, механізми рекомбінаційних процесів, висновки роботи)

32. Люмінесцентна спектроскопія іонів Tb^{3+} у полікристалах гадоліній-галієвого гранату / Л. Костик , **А. Лучечко**, О. Цвєткова, Т. Теплий // Електроніка та інформаційні технології. – 2013. -Вип.3. –С. 47–53.

(Дисертантом виконана постановка експерименту та вимірювання спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції,, а також проведена інтерпретація одержаних результатів)

33. Цвєткова О. Отримання та спектрально-люмінесцентні властивості нанокристалічного гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$, легованого йонами Tb^{3+} / О. Цвєткова, Л. Костик, **А. Лучечко** // Електроніка та інформаційні технології. – 2012. – Вип.2. – С.65–70.

(Дисертантом виконана постановка експерименту та вимірювання спектрів люмінесценції при фото- та Х-променевому збудженнях, а також проведена інтерпретація одержаних результатів)

34. Глибокі рівні захоплення в кристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ з домішкою хрому / Л.В. Костик, Я.М. Захарко, О.В. Цвєткова, **А.П. Лучечко**, М.Р. Панасюк // Фізика і хімія твердого тіла. -2007. -Т.8, № 4. -С. 723-728

(Дисертантом виконана постановка експерименту та вимірювання кривих ТСЛ, а також проведена інтерпретація одержаних результатів, розраховано енергії активації)

Патенти України

35. Пат. № 123932 Україна, МПК C01G 15/00, H01L 31/08. Матеріал для фотоелектричних приймачів УФ-випромінювання / **Лучечко А.П.**,

Васильців В.І., Цвєткова О.В., Костик Л.В., Шпопюк Я.О. Заявник і власник - Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201710247, заявл. 23.10.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.

(Дисертант брав участь у постановці експерименту, вимірюваннях електричних характеристик фоторезисторів на базі оксиду галію)

Матеріали конференцій, індексовані SCOPUS та/або Web of Science

36. Effect of Deep Trap Levels on Green Luminescence in β-Ga_2O_3 / V. Vasyltsiv, **A. Luchechko**, L. Kostyk, B. Pavlyk // Proceedings of the XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019). – September 16-18, 2019. – Lviv, Ukraine. – P. 303 – 306.

    (Дисертант брав участь у вимірювання кривих ТСЛ, їх опрацюванні, а також інтерпретації одержаних результатів)

37. Luminescence and Nanopores in Spinel $ZnGa_2O_4$ Ceramics Doped with Mn^{2+} Ions / O. Kravets, O. Zaremba, Ya. Shpotyuk, **A. Luchechko**, K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, O. Shpotyuk // Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018). – September 9-14, 2018. – Zatoka, Ukraine. – Part 1, P. 01SPN60-1-4.

    (Дисертант брав участь у постановці задачі, вимірюваннях люмінесцентних характеристик полікристалів та їх інтерпретації)

38. Growth and luminescent properties of $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ epitaxial films / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko and I.M. Syvorotka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2014): Book of Conference Proceedings, 26-30 May, 2014 – Lviv, Ukraine, 2014. – P. 151-152.

    (Здобувачу належить результати спектрально-кінетичних досліджень і їхня інтерпретація, висновки роботи. Брав участь у постановці задачі.)

39. Luminescence of Bi^{3+} Ions in GGG Epitaxial Films / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko and I.M. Syvorotka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2012): Proceedings, 3-7 September, 2012 – Lviv, Ukraine, 2012. – P. 215-216.

    (Здобувачу належить постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень, інтерпретація результатів, висновки роботи)

Матеріали та тези доповідей на конференціях

40. Nanoscale multi-experimental investigation of Eu^{3+} and Mn^{2+} co-doped $ZnGa_2O_4$ and $MgGa_2O_4$ phosphors / O. Kravets, O. Zaremba, Ya. Shpotyuk, **A. Luchechko**, K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, O. Shpotyuk // 7th International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019): Book of Abstracts, 27-30 August 2019. - Kyiv, Ukraine, 2019. - P. 595.
41. Luminescence Properties and Decay Kinetics of Mn^{2+} and Eu^{3+} Ions in $MgGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$ Ceramics / D. Sugak, **A. Luchechko**, N. Martynyuk, O. Kravets, A.I. Popov, S. Ubizskii // International Conference of Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2018): Book of Abstracts, 2-5 October 2018. – Riga, Latvia, 2018. – P. 161.
42. Compact TL-OSL reader for YAP:Mn detectors / D. Afanassyev, V. Rabyk, Ya. Zhydachevskyy, **A. Luchechko**, S. Ubizskii // 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2018): Book of Abstracts, 9-14 September 2018. – Prague, Czech Republic, 2018. – P. 190.
43. Studies of Mn^{2+}-doped $MgGa_2O_4$ phosphor for TL and OSL dosimetry / **A. Luchechko**, Ya. Zhydachevskyy, D. Maraba, S. Ubizskii, E. Bulur, O. Kravets // The Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (PS-IWASOM): Book of Abstracts, 9-14 July 2017. – Gdańsk, Poland, 2017. – P. 149.
44. Pulsed OSL readout of detectors based on $YAlO_3$: Mn crystals / Y. Zhydachevskyy, **A. Luchechko**, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // Fifth international conference on radiation and applications in various fields of research (RAD-2017): Book of Abstracts, 12-16 June 2017. – Budva, Montenegro, 2017. – P. 173.
45. Deep levels in β-Ga_2O_3 single crystals doped with Mg^{2+} ions / **A. Luchechko,** V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2017): Book of Abstracts, May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 56.
46. Luminescent and structural studies of $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders doped with different concentrations of Yb^{3+} ions / I.I. Syvorotka, **A.P. Luchechko**, D.Yu. Sugak, L.O. Vasylechko, Ya.A. Zhydachevskii, S.B. Ubizskii, A. Suchocki // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering

(OMEE-2017): Book of Abstracts, May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 89.

47. The effect of annealing and ytterbium concentrations on the spectral and structure characteristics of $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders / I.I. Syvorotka, **A.P. Luchechko**, D.Yu. Sugak, L.O. Vasylechko, Ya.A. Zhydachevskii, S.B. Ubizskii, A. Suchocki // International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017): Book of Abstracts, 23-26 August, 2017. – Chernivtsi, Ukraine, 2017. – P. 312.
48. Optical bleaching in YAP single crystals doped with manganese ions // **A. Luchechko**, Ya. Zhydachevskii, M. Glowacki, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // 19th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM2016.- July 10 - 15, 2016. - Lion, France, 2016. - Tu-P-51.
49. **Luchechko A.** Luminescence investigations of $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} and $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} compounds with spinel structure / **A. Luchechko**, O. Kravets, I. I. Syvorotka // 19th Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids DPC2016.- July 17-22, 2016. - Paris, France, 2016. – P. 109.
50. Green emitting $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} nanoparticles phosphor: synthesis, structure and luminescence / **A. Luchechko**, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova**,** O. Kravets // International research and practica conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO2016. - August 24-27, 2016. - Lviv, Ukraine, 2016. – P. 392.
51. Time-resolved luminescence studies of Mn^{2+} ions in $YAlO_3$ / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // 18th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD-18).- July 3-8, 2016. -Munich, Germany, 2016. – MAT-P-37.
52. Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі, активовані іонами Mn^{2+} / О. Кравець, **А. Лучечко**, Л. Костик, О. Цветкова, О. Тузяк // Матеріали VII-ої Українсько-польської науково-практичної конференції “Електроніка та інформаційні технології” (ЕлІТ-2015), 27-30 серпня 2015 р., – Львів-Чинадієво, Україна, 2015. – С.181-184.
53. Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel / **A. Luchechko**, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015): Book of Abstracts, 20-25 September, 2015. Tartu, Estonia, 2015. – Tu-P-42.
54. Dosimetry application of the $YAlO_3$:Mn based materials / Ya. Zhydachevskii,

A. Luchechko, N. Martynyuk, A. Morgun, A. Barcz, S. Ubizskii, V. Chumak, M. Berkowski, A. Suchocki // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015):Book of Abstracts, 20-25 September, 2015. Tartu, Estonia, 2015. – WE-P-37.

55. **Luchechko A.** Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions in $Lu_3Ga_5O_{12}$ garnet / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, I.M. Syvorotka // The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM 2015): Book of Abstracts, 31st August - 4th September, 2015. Budva, Montenegro, 2015. – P. 238.
56. TL/OSL detectors based on $YAlO_3$:Mn crystals and ceramics / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, N. Martynyuk, M. Berkowski, S. Ubizskii, A. Suchocki // Third International Conference on radiation and applications in various fields of research (RAD 2015): Book of Abstracts, 8-12 June, 2015. Slovenska Plaza, Bubva, Montenegro, 2015. – P. 157.
57. Luminescence spectroscopy of $MgGa_2O_4$ spinel co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / **A. Luchechko**, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS 2015): Book of Abstract, 12 – 15 September, 2015. − Lviv. Ukraine, 2015.− P.42.
58. Кравець О. Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі, активовані іонами Eu^{3+} / О. Кравець, **А.Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (ЕВРИКА-2015): Тези доповідей, Львів, 13–15 травня 2015. – Львів, Україна, 2015. – С. В9.
59. Спектральні характеристики іонів Tb^{3+} в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ / О. Павлюк, **А.Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014: Тези доповідей, Львів, 15–17 травня 2014. – Львів, Україна, 2014. - С.72.
60. Kostyk L.V. Luminescence characteristics of Tb^{3+} doped nano- and polycrystalline ceramics of $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet / L.V. Kostyk, **A.P. Luchechko**, O.V. Tsvetkova // 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014): Book of Abstracts, 13-18 July, 2014. – Wroclaw, Poland, 2014. – P. 75.
61. Kostyk L. Photoluminescence of Tb^{3+} ions in nanocrystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$ / L. Kostyk, **A. Luchechko**, O.Tsvetkova // The XIV International Conference on

Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Book of Proceedings. May 20 – 25, 2013. − Ivano-Frankivsk, Ukraine. 2013. − P. 391.

62. Рибак С. Вплив відновного відпалу на оптико-люмінесцентні властивості плівок YAG: Yb / С. Рибак, А. Лучечко, І. Сиворотка // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013: Тези доповідей, Львів, 15-17 травня 2013. – Львів, Україна, 2013. – В2.
63. Growth and luminescent properties of Eu-doped epitaxial films based on $Lu_3Ga_5O_{12}$ for X-ray converter / I.I. Syvorotka, **A. Luchechko**, I.M. Syvorotka, Ya. Zakharko // 8-th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR-2012) : Book of Abstracts, 10-14 September, 2012. – Halle (Saale), Germany, 2012. – P-Thu-27.
64. Kostyk L. Rekombination luminescence in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystalline ceramics doped with Tb^{3+} / L. Kostyk, **A. Luchechko**, O. Tsvetkova // The XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS) : Book of Abstract, September 12 – 15, 2012. − Lviv, Ukraine, 2012.− P.87.
65. Люмінесцентна спектроскопія європію в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ / В. Родич, **А. Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012: Тези доповідей, Львів, 19–22 квітня 2012. – Львів, Україна, 2012. - С.11.
66. **Лучечко А.** Рекомбінаційна люмінесценція в полі- та нанокераміках $Gd_3Ga_5O_{12}$ легованих іонами Tb^{3+} / **А. Лучечко**, Л.Костик, О.Цвєткова // Матеріали IV науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2012): Тези доповідей, 30 серпня-2 вересня 2012. − Львів-Чинадієво, 2012. − С.148-149.
67. Synthesis and investigations of gadolinium-gallium garnet nanomaterials / B.Pavlyk, O.Tsvetkova, S.Varvarenko, **A.Luchechko**, L.Kostyk // XIII Міжнар. конф. з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (МКФТТПН-XIII) : Тези доповідей, 16-21 травня 2011. – Івано-Франківськ, 2011. – P. 290.
68. Peculiarities of Yb^{3+} luminescence in LPE grown $Y_3Al_5O_{12}$ epitaxial films / **A.Luchechko**, I.I.Syvorotka, S.Ubizskii, Ya.Zhakharko, I.M. Syvorotka // IV International Workshop "PHYSICAL ASPECTS OF THE LUMINESCENCE OF COMPLEX OXIDE DIELECTRICS" (LOD 2011) : Book of Abstract, Oct. 3-8, 2011. – Partenit, Ukraine, 2011. – P. 450.

69. Syvorotka I.I. Comparison optical-luminescent properties of GGG:Cr,Mg films grown by LPE method from PbO and Bi_2O_3 based flux / I.I.Syvorotka, **A. Luchechko**, Y.Zakharko, I.M.Syvorotka. // Матеріали Всеукр. наук.-технічна конф. з міжнар. участю “ Лазерні технології. Лазери та їх застосування”: тези доповідей, 21-24 червня 2011. –Трускавець, Україна. – P.39-40.
70. Luminescence of Nanocrystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$ Powders / **A. Luchechko**, S. Varvarenko, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A. Vas’kiv // XVI International seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS’10) / Book of Abstract, 6–9 June 2010. Lviv, Ukraine, 2010. – P. 78.
71. Optical-luminescent studies of $Gd_3Ga_5O_{12}$ epitaxial films doped with chromium and magnesium ions / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko, I.M. Syvorotka, D. Sugak // 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010) / Book of Abstract, 12–16 July 2010. Pecs, Hungary, 2010. – P. 193.
72. Optical absorption and luminescence of chromium doped $Gd_3Ga_5O_{12}$ epitaxial films / Ya. Zakharko, I.I. Syvorotka, **A. Luchechko**, I.M. Syvorotka, D. Sugak, M. Vakiv // International Scientific Workchop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2009)” : Book of Abstracts, 22-26 June, 2009. – Lviv, Ukraine, 2009. – P. 86.
73. Thermo- and Photostumilated Processes in $Gd_3Ga_5O_{12}$ ceramics / L. Kostyk, **A. Luchechko**, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova // 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials / Book of Abstracts, 31 August-6 September, 2008. - Lviv, Ukraine, 2008. – P.108-109.
74. **Лучечко А.** Люмінесцентні властивості епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr, Mg. / **А. Лучечко**, І. Сиворотка, Ю. Кісіль // Тези міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2008. 19-21 травня 2008. Львів, Україна. - 2008. – D4.
75. Synthesis and TSL study of $Gd_3Ga_5O_{12}$ ceramics / L. Kostyk, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, **A. Luchechko** // International Conf. Crystal materials 2007 (ICCM 2007) / Book of Abstracts, September 17-20, 2007. – Kharkov, Ukraine. 2007.-P.91.
76. Deep traps in $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet doped with Yb and Cr / **A. Luchechko**, Ya. Zakharko, L. Kostyk, O. Tsvetkova // 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR’ 2006) / Book of Abstracts. - June 19-23, 2006. –Lviv, Ukraine. -2006. – P.197.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні положення та результати дисертації доповідались на низці конференцій, зокрема особисто здобувачем у формі усних і стендових доповідей на таких міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях та семінарах:

- The Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (PS-IWASOM), 9-14 July 2017. – Gdańsk, Poland, 2017. (*очна участь здобувача*)
- International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering, May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine, 2017. (*очна участь здобувача*)
- 19th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM2016.- July 10 - 15, 2016. - Lion, France, 2016. (*очна участь здобувача*)
- 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), 20-25 September, 2015. Tartu, Estonia, 2015. *(очна участь здобувача)*
- The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM 2015), 31st August - 4th September, 2015. Budva, Montenegro, 2015. (*заочна участь здобувача*)
- 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), 13-18 July, 2014. – Wroclaw, Poland, 2014. (*заочна участь здобувача*)
- 8-th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR-2012), 10-14 September, 2012. – Halle (Saale), Germany, 2012. *(заочна участь здобувача)*
- IV науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2012), 30 серпня-2 вересня 2012. − Львів-Чинадієво, 2012. (*очна участь здобувача*)
- IV International Workshop "PHYSICAL ASPECTS OF THE LUMINESCENCE OF COMPLEX OXIDE DIELECTRICS" (LOD 2011), Oct. 3-8, 2011. – Partenit, Ukraine, 2011. (*заочна участь здобувача)*
- Матеріали Всеукр. наук.-технічна конф. з міжнар. участю “Лазерні технології. Лазери та їх застосування”: тези доповідей, 21-24 червня 2011. –Трускавець, Україна. (*очна участь здобувача*)
- XVI International seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS’10), 6–9 June 2010. Lviv, Ukraine, 2010. (*очна участь здобувача*)

- 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010), 12–16 July 2010. Pecs, Hungary, 2010. (*заочна участь здобувача*)
- 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials, 31 August-6 September, 2008. - Lviv, Ukraine, 2008. (*очна участь здобувача*)
- 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR' 2006), June 19-23, 2006. –Lviv, Ukraine. - 2006. (*очна участь здобувача*)
- щорічні звітні наукові конференції університету (2007-2020). (*очна участь здобувача*)