

ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ДЕПОЛЯРИЗАЦІЯ ШПІНЕЛЕЙ $MgGa_2O_4$

О. П. Кравець, Р. М. Лис, О. В. Цветкова, А. П. Лучечко, Б. В. Павлик

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра сенсорної та напівпровідникової електроніки,
вул. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна
e-mail: luchecko@electronics.lnu.edu.ua*

(Отримано 06 листопада 2017 р.; в остаточному вигляді — 13 лютого 2018 р.)

У роботі вивчено керамічні зразки магній-галієвих шпінелей $MgGa_2O_4$, $MgGa_2O_4: Mn^{2+}$ та $MgGa_2O_4: Mn^{2+}, Eu^{3+}$, отримані методом високотемпературного твердофазного синтезу. Структурні дослідження підтвердили наявність структури шпінелі у всіх зразках та невеликої кількості залишкової фази $\beta-Ga_2O_3$ з умістом до 4%. Вивчено спектри свічення керамічних зразків під час збудження X-променями за температури рідкого азоту. Номінально чистий зразок $MgGa_2O_4$ проявляє яскраве свічення матриці в УФ та “синій” ділянках спектра. Легування йонами Mn^{2+} приводить до появи інтенсивної смуги свічення в околі 500 нм. При співлегуванні йонами Mn^{2+} та Eu^{3+} також спостерігається слабке свічення йонів Eu^{3+} у “червоній” ділянці спектра. Отримано криві термостимульованої деполаризації (ТСД) та термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) керамічних зразків $MgGa_2O_4$. Методом термічного очищення криві ТСЛ та ТСД були розкладені на елементарні максимуми. Аналіз одержаних результатів указує на різні дефекти у структурі шпінелі $MgGa_2O_4$. Ідентифіковано максимуми, що відповідають катіонним вакансіям та їхнім комплексам. Легування сполуки $MgGa_2O_4$ йонами Mn^{2+} спричиняє зростання сигналів ТСД та ТСЛ на порядок. Крім того, на кривій ТСД кераміки $MgGa_2O_4: Mn^{2+}$ проявляються додаткові максимуми. Співлегування галату магнію йонами Mn^{2+} та Eu^{3+} приводить до зростання сигналу ТСД на порядок, а сигналу ТСЛ удвічі щодо зразка $MgGa_2O_4$, легуваного виключно йонами Mn^{2+} .

Ключові слова: шпінель, термостимульована деполаризація, термостимульована люмінесценція, йони Mn^{2+} та Eu^{3+} , галат магнію, $MgGa_2O_4$.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.22.1602>

PACS number(s): 61.05.cp, 77.22.Ej, 78.40.Fy, 78.60.Kn, 78.70.En

I. ВСТУП

Попри те, що оксидні люмінофори вивчають тривалий час і вони знайшли своє застосування в багатьох галузях, увага науковців досі прикута до цих сполук. Завдяки широкому практичному застосуванню оксиди зі структурою шпінелі (AB_2O_4 , $A = Mg, Zn$; $B = Al, Ga$) також викликають зацікавлення багатьох дослідників. Ці матеріали використовують як люмінофори в сучасних дисплейних технологіях, зокрема у вакуумно-променевих екранах з малим часом відгукку, у дисплеях на основі автоелектронної емісії, у низьковольтових катодно-променевих трубках тощо [1–3]. Шпінелі також знайшли своє застосування в оптоволоконній термометрії та можуть використовуватися як сенсори газу [2]. Матеріали цього структурного типу почали використовувати в медицині як біомаркери для неінвазивної діагностики ракових пухлин [4]. Висока стійкість до радіаційного опромінення та прозорість у широкому спектральному діапазоні дозволяють використовувати сполуки шпінелей як вікна для реакторів термоядерного синтезу [1, 5]. Також слід зазначити, що сполуки зі структурою шпінелі мають високу термічну стабільність, стійкість до електронного бомбардування і що вони інертні в багатьох хімічно

агресивних середовищах. Це дозволяє застосовувати їх замість сульфідних люмінофорів [3, 6].

Оксидні шпінелі демонструють люмінесценцію ґратки в “синій” ділянці спектра, яка пов’язана зі структурною досконалістю матеріалу [6–8]. Тобто наявність структурних дефектів приводить до появи оптично активних центрів у сполуках шпінелей, що зумовлює свічення матриці. Раніше ми показали [6, 9], що легування галату магнію йонами перехідних або рідкісноземельних металів впливає на інтенсивність люмінесценції матриці та пов’язано зі створенням додаткових структурних дефектів, які здатні виконувати роль центрів свічення й захоплення носіїв заряду.

Ця робота присвячена дослідженню спектрів свічення під час збудження X-променями, вивченню процесів ТСЛ та ТСД керамічних зразків $MgGa_2O_4$, $MgGa_2O_4: Mn^{2+}$ та $MgGa_2O_4: Mn^{2+}, Eu^{3+}$ з метою встановлення структури дефектів, відповідальних за люмінесценцію матриці галату магнію.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Зразки $MgGa_2O_4$, $MgGa_2O_4: Mn^{2+}$, $MgGa_2O_4: Mn^{2+}, Eu^{3+}$ виготовлено методом високотемператур-



ного твердофазного синтезу. Порошки простих оксидів MgO (ОСЧ) та β -Ga₂O₃ (ОСЧ) наважували в стехіометричному співвідношенні. Домішки марганцю і європію вводили у вигляді оксидів MnO (ОСЧ) та Eu₂O₃ (ОСЧ) із розрахунку 0.05 мол. % і 4 мол. % відповідно. Суміш оксидів ретельно розтирали й перемішували в агатовій ступці протягом 6 годин із додаванням ізопропілового спирту марки ОСЧ. З отриманої сировини в сталевій прес-формі під тиском 150 кг/см² було спресовано заготовки діаметром 6 мм та товщиною 1.5 мм. Отримані заготовки розміщували на платиновій підкладці та відпалювали у силітової печі за температури 1200°C протягом 8 годин на повітрі. Відпалені зразки діаметром 4 мм та товщиною 0.8 мм набували вигляду кераміки — мають високу твердість та добре піддаються механічній обробці.

Досліджували процеси ТСД керамік галатів магнію в електричному полі між двома плоскими електродами, розміщеними у вакуумному кріостаті. Температура поляризації становила 295 К, тривалість поляризації — 30 хв, напруга поляризації — 600 В. Спектри ТСД вимірювали в температурному діапазоні від 100 до 473 К. Лінійний нагрів (зі швидкістю 0.35 К/с) забезпечували регулятором температури RE-202 із синхронним записом струму деполіризації.

Досліджували спектри свічення під час збудження Х-променями та кривих ТСЛ на установці з використанням кварцового монохроматора. Опромінювали зразки Х-променями за допомогою мікрофокусної рентгенівської трубки (45 кВ, 0.3 мА) з мідним антикатодом крізь берилієве вікно кріостата тривалістю 10 хв за температури рідкого азоту. Вимірювали криві ТСЛ у температурному діапазоні від 100 до 550 К з лінійною швидкістю нагріву 0.2 К/с. Для реєстрації люмінесценції використовували фотоелектронний помножувач типу ФЭУ-51.

Рентгеноструктурні дослідження проводили в “Міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу” ЛНУ ім. І. Франка з використанням дифрактометра STOE STADI P з лінійним позиційно чутливим детектором PSD. Джерелом Х-променів була рентгенівська трубка з мідним анодом (Cu K_{α1} — випромінювання, λ = 0.15406 нм). Досліджуваний діапазон кутів дифракції від 2° до 96° (модифікація капіляра Дебая–Шеррера). Аналіз дифрактограм здійснювали з використанням пакета програм STOE WinXPOW.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 зображено дифракційні спектри керамічних зразків MgGa₂O₄, MgGa₂O₄: 0.05 мол. % Mn²⁺ і MgGa₂O₄: 0.05 мол. % Mn²⁺, 4 мол. % Eu³⁺ та еталонний дифракційний спектр сполуки MgGa₂O₄ (ICSD No. 37359). На дифрактограмах зразків MgGa₂O₄: Mn²⁺ та MgGa₂O₄: Mn²⁺, Eu³⁺ спостерігається додаткова дифракційна лінія 32,275°, що свідчить про наявність залишкової фази β -Ga₂O₃, уміст якої не перевищує 4%. Попередні наші дослідження [6, 10] спо-

лук галату магнію засвідчили, що залишкова фаза β -Ga₂O₃ у такій кількості не впливає на люмінесцентні властивості MgGa₂O₄.

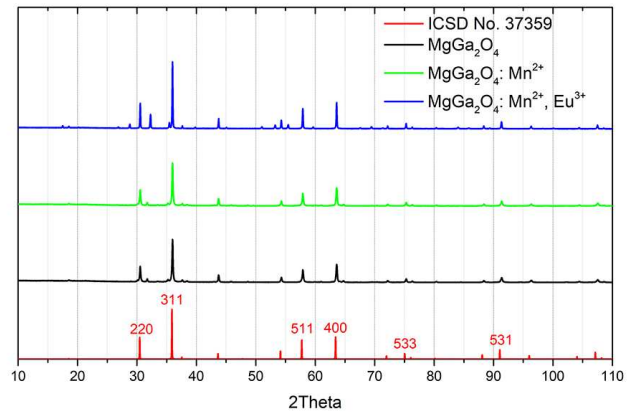


Рис. 1. Дифракційні спектри керамік MgGa₂O₄, MgGa₂O₄: Mn²⁺, MgGa₂O₄: Mn²⁺, Eu³⁺ та еталонний спектр галату магнію (ICSD No. 37359).

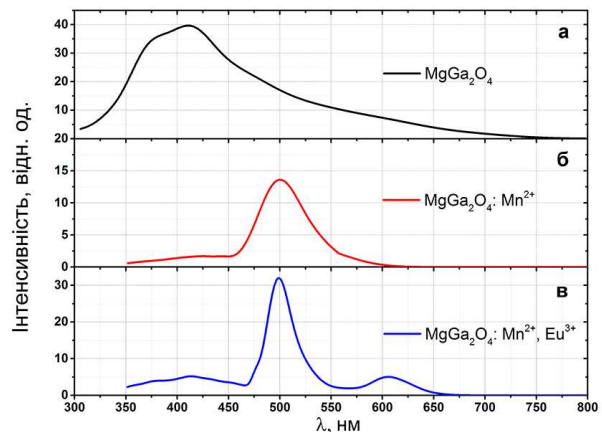


Рис. 2. Спектри свічення керамічних зразків MgGa₂O₄ (а), MgGa₂O₄: Mn²⁺ (б), MgGa₂O₄: Mn²⁺, Eu³⁺ (в) під час збудження Х-променями за температури рідкого азоту.

На рис. 2 показані спектри свічення зразків галату магнію під час збудження Х-променями, отримані за температури рідкого азоту. Зразок номінально чистого MgGa₂O₄ демонструє інтенсивне свічення матриці в УФ та “синій” ділянках спектра. Широка смуга свічення з максимумом в околі 410 нм є асиметричною в довгохвильовій ділянці спектра і простягається до 750 нм. Чітко виражена асиметрія смуги свічення матриці засвідчує її складну природу. Виходячи з результатів робіт [6–8], люмінесценцію номінально чистого галату магнію можна пов’язати зі структурними дефектами кристалічної ґратки, зокрема дефектами антиструктури, різними вакансіями та F-центрами.

Спектр свічення кераміки MgGa₂O₄: Mn²⁺ має інтенсивну смугу в околі 500 нм та слабке свічення матриці в околі 420 нм (рис. 2,б). Асиметричний максимум в околі 500 нм відповідає свіченню йонів активатора Mn²⁺ [7, 9, 10]. Як показано в попередніх до-

слідженнях [7], асиметричність смуги свічення йонів Mn^{2+} зумовлена її комплексною будовою. Вона складається з двох підсмуг, що виникають унаслідок дії кристалічного поля на стани йонів Mn^{2+} у структурі галату магнію. Як впливає з рис. 2,б, легування йонами Mn^{2+} призводить до суттєвого зменшення інтенсивності люмінесценції матриці. Відповідно до результатів роботи [10] спектри збудження фотолюмінесценції йонів Mn^{2+} та матриці перекриваються в ділянці краю фундаментального поглинання. З огляду на це можна стверджувати, що зменшення інтенсивності люмінесценції матриці пов'язане з перерозподілом енергії збудження між йонами активатора Mn^{2+} та дефектами кристалічної ґратки [3].

У спектрі свічення кераміки $MgGa_2O_4: Mn^{2+}, Eu^{3+}$ під час збудження Х-променями за температури рідкого азоту спостерігається свічення в трьох ділянках спектра (рис. 2,в): свічення матриці у спектральному інтервалі 360–460 нм, з максимумом в околі 410 нм; свічення йонів Mn^{2+} у вигляді інтенсивного максимуму в околі 500 нм; слабкий максимум в околі 620 нм, який пов'язаний зі свіченням йонів Eu^{3+} у спектральному інтервалі 575–650 нм. У наших роботах [9, 10], присвячених дослідженню фотолюмінесценції йонів Eu^{3+} у сполуці $MgGa_2O_4$, свічення йонів Eu^{3+} показане рядом вузьких ліній. Основна лінія фотолюмінесценції спостерігалася в околі 617 нм, що відповідає переходам ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$ в йонах Eu^{3+} . Низька інтенсивність свічення йонів Eu^{3+} , під час збудження Х-променями, може бути пов'язана з малою ймовірністю збудження люмінесценції за рекомбінаційним механізмом. Це можна пояснити існуванням значної кількості локальних енергетичних рівнів поблизу збуджених станів йонів Eu^{3+} у забороненій зоні сполуки $MgGa_2O_4$, які проявляються у свіченні матриці та йонів Mn^{2+} . Ймовірність переходу електронів із цих локальних рівнів на збуджені рівні йонів Eu^{3+} є незначною. Проте за інтенсивного високоенергетичного збудження Х-променями частина носіїв заряду тунелює між цими рівнями і приводить до релаксації електронів на енергетичних станах йонів Eu^{3+} та слабкої люмінесценції в околі 620 нм.

На рис. 3 зображено криву ТСД номінально чистого зразка галату магнію $MgGa_2O_4$, поляризованого за кімнатної температури, яку розкладено на ряд елементарних максимумів, що відповідають деполаризації дефектів структури. Окрім основних максимумів, також спостерігаються два слабкі максимуми в околі 180 і 225 К. Проте, низький рівень сигналів не дозволяє детально проаналізувати їх.

Автори роботи [11] досліджували криві ТСД ряду зразків $MgAl_2O_4$, синтезованих різними методами. Слід зауважити, що окремі зразки демонструють деякі із спостережуваних в $MgGa_2O_4$ максимумів, інші ж не проявляють жодного максимуму. Базуючись на результатах роботи [11] можна припустити, що слабкий максимум при 180 К відповідає дефектам, які проявляють дипольні властивості. Зокрема, у цій роботі стверджується, що такими властивостями можуть володіти дефекти антиструктури. Інший слаб-

кий максимум при 225 К може бути пов'язаний із захопленням електронів на пастках [12]. Природа максимуму при 280 К на даний час невідома. Проте, автори роботи [13] показали, що випромінювання даного максимуму спостерігається як у спектральній ділянці люмінесценції матриці, так і в ділянці свічення активаторів Mn^{2+} та Cr^{3+} . Це дозволяє припустити, що даний максимум може бути пов'язаний зі структурними дефектними комплексами, що включають ці активаторні іони та, наприклад, катіонні вакансії. Максимум при 327 К спостерігався у багатьох дослідженнях, проте, різні автори пов'язують його з різними механізмами та дефектами. Автори роботи [11] вважають, що цей максимум зумовлений звільненням носіїв заряду з катіонних вакансій, а у роботі [12] припускається його електронна природа.

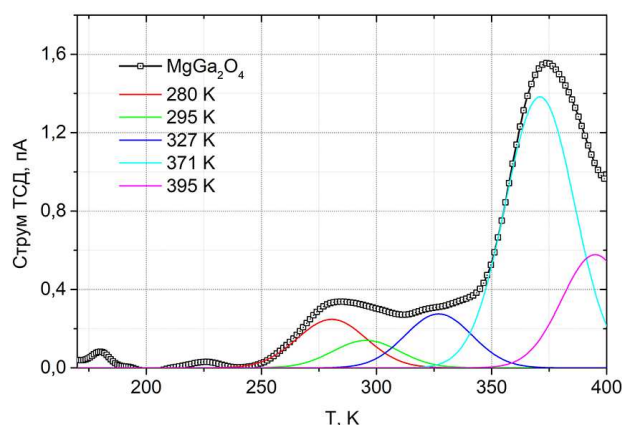


Рис. 3. Експериментальна крива ТСД номінально чистого зразка $MgGa_2O_4$ та її розклад на елементарні складники.

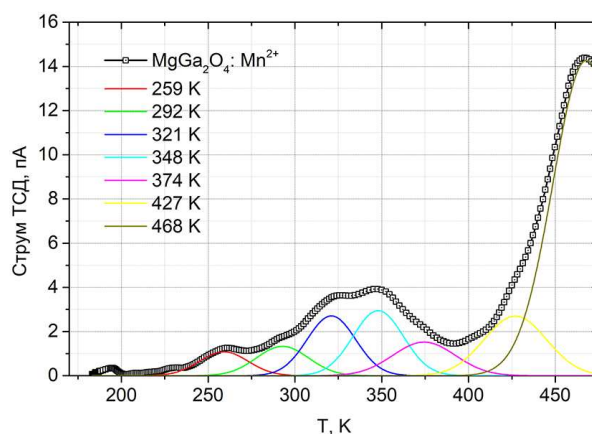


Рис. 4. Експериментальна крива ТСД зразка $MgGa_2O_4$, легуваного йонами Mn^{2+} , та її розклад на елементарні складники.

Найбільш інтенсивні максимуми спостерігаються при температурах 371 та 395 К, а їхня природа остаточно не встановлена. Автори роботи [12] припускають, що всі високотемпературні максимуми володіють порядком кінетики відмінним від першого і по-

в'язані з інверсними катіонними станами. Автори [5] дотримуються тієї ж думки, тобто наявність даних максимумів може бути зумовлена звільненням електронів та дірок з катіонних вакансій та дефектів антиструктури, які наявні у сполуках $MgGa_2O_4$ у великих концентраціях [4, 8].

Експериментальну криву термостимульованої деполяризації керамічних зразків $MgGa_2O_4$, легованих йонами Mn^{2+} , та відповідний розклад на елементарні максимуми показано на рис. 4. Потрібно зазначити, що легування йонами Mn^{2+} на порядок збільшує значення струмів ТСД в температурному інтервалі 170–475 К. Крива ТСД зразків $MgGa_2O_4: Mn^{2+}$ має складнішу будову і розкладається на сім елементарних максимумів. Максимум за 259 К може бути пов'язаний із вакансійними дефектами дипольної природи [1].

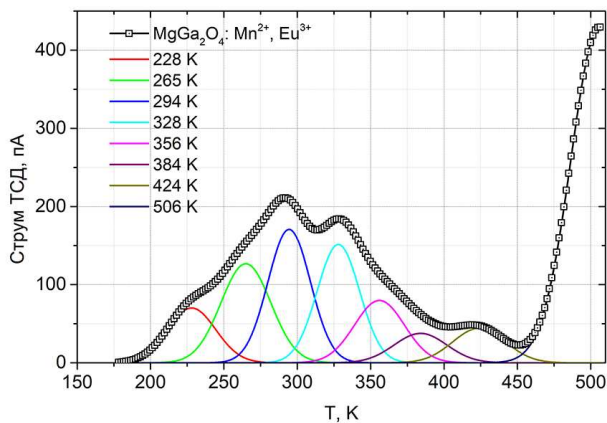


Рис. 5. Експериментальна крива ТСД зразка $MgGa_2O_4$ співлегованого йонами Mn^{2+} і Eu^{3+} , та її розклад на елементарні складники.

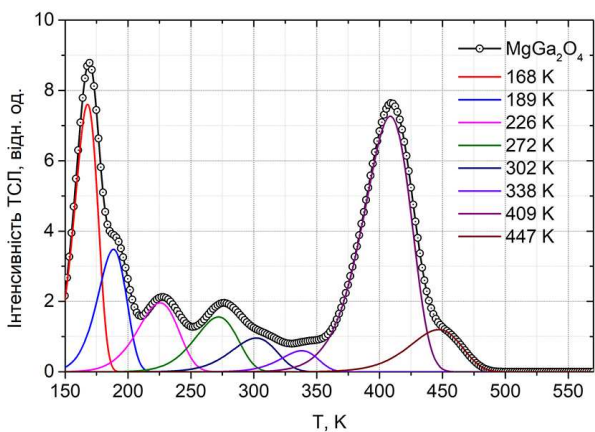


Рис. 6. Експериментальна крива ТСЛ номінально чистого зразка $MgGa_2O_4$ та її розклад на елементарні криві. Реєстрували свічення на довжині хвилі 430 нм.

Максимуми за температур 292 та 321 К також спостерігалися у зразках номінально чистого галату магнію. Максимум за температур 348 К, ймовірно, відповідає глибоким пасткам, що пов'язані з дефектами антиструктури, а саме йонами Ga^{3+} у позиціях магнію,

що захопили електрон [8]. Легування йонами Mn^{2+} може приводити до анігіляції катіонних вакансій, зокрема ізовалентних вакансій Mg^{2+} . З огляду на те, що максимум за 374 К не змінив свого амплітудного значення порівняно з номінально чистим зразком, можна припустити, що цей максимум пов'язаний з певними дефектами антиструктури, як і було зазначено в роботі [5].

На кривій ТСД кераміки $MgGa_2O_4: Mn^{2+}$ максимум за 395 К відсутній, проте наявні максимуми за 427 та 468 К. Ми вважаємо, що ці температурні максимуми пов'язані з йонами активатора Mn^{2+} або їхніми асоціатами зі структурними дефектами. Тому, можна припустити, що легування йонами Mn^{2+} створює глибокі енергетичні рівні, що відповідають цим високотемпературним максимумам і виконують роль центрів рекомбінації для носіїв заряду. Зроблені припущення добре корелюють із результатами, отриманими у працях [5, 14].

На рис. 5 зображено експериментальну криву ТСД зразка галату магнію, співлегованого йонами Mn^{2+} і Eu^{3+} , та її розклад на елементарні максимуми. У цьому зразку спостерігаємо зростання струму деполяризації на порядок щодо кераміки $MgGa_2O_4: Mn^{2+}$. Це свідчить про те, що співлегування сполуки $MgGa_2O_4$ йонами Mn^{2+} та Eu^{3+} призводить до зростання кількості дефектів кристалічної структури.

Ця експериментальна крива розкладена на 8 елементарних максимумів за температур 228, 265, 294, 328, 356, 384, 424 та 506 К. Суттєвою відмінністю кривої ТСД $MgGa_2O_4: Mn^{2+}, Eu^{3+}$ від кераміки $MgGa_2O_4: Mn^{2+}$ є наявність двох додаткових максимумів за 228 і 506 К. Наявність низькотемпературного максимуму за 228 К корелює з результатами ТСД, представленими у роботі [12], та, імовірно, відповідає електронним пасткам. Тракткування природи максимуму за 506 К є вкрай неоднозначним. Можна припустити, що він пов'язаний з йонами Mn^{2+} , локалізованими поблизу структурних дефектів, які можуть слугувати пастками для носіїв заряду обох знаків [8, 12, 15]. Інші температурні максимуми ТСД відповідають спостережуваним у кераміці $MgGa_2O_4: Mn^{2+}$.

На рис. 6 зображено криві ТСЛ номінально чистого кераміки $MgGa_2O_4$, опроміненої за температури рідкого азоту, коли реєструється свічення на довжині хвилі 430 нм. Аналіз кривої ТСЛ номінально чистого зразка галату магнію засвідчив, що ця крива, аналогічно як і крива ТСД, має комплексну природу та може бути розкладена на ряд елементарних температурних максимумів, що відповідають структурним дефектам матриці. На цій кривій спостерігаємо два домінуючі максимуми за 168 і 409 К та низку менш інтенсивних за 189, 226, 272, 302, 338 і 447 К. Варто зазначити, що спостережувані слабкі низькотемпературні максимуми в околі 180 і 225 К також наявні і на кривих ТСД цього зразка (рис. 3). Автори праць [5, 12] схильні вважати, що максимум в околі 226 К пов'язаний зі звільненням електронів з аніонних вакансій $[V_O]^{2+}$.

Можна припустити, що домінуючі максимуми за

168 і 409 К пов'язані з дефектами антиструктури. Зокрема автори роботи [11] пов'язують максимум за 160 К з дипольними дефектами антиструктури. У праці [13] автори досліджували спектральні властивості цього максимуму й показали, що найбільш інтенсивне випромінювання спостерігалось в околі 260 нм, що вказує на його зв'язок із матрицею. Тому можна припустити, що низькотемпературний максимум виконує роль центра захоплення для дірок на дефектах антиструктури. Такими дефектами може бути від'ємно заряджений октаедрично координований магній $\text{Mg}[\text{Ga}^{3+}]^{1-}$ із локалізованою діркою. Високотемпературний максимум за 409 К може бути пов'язаний зі звільненням електронів із дефектів антиструктури, зокрема тетраедрично координованого галію $\text{Ga}[\text{Mg}^{2+}]^{1+}$.

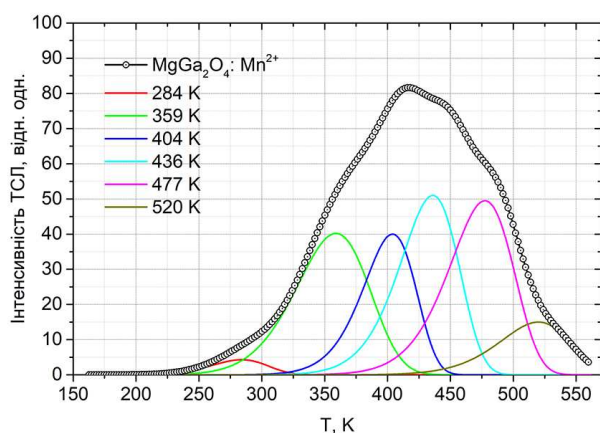


Рис. 7. Експериментальна крива ТСЛ зразка MgGa_2O_4 , легованого іонами Mn^{2+} та її розклад на елементарні криві ТСЛ. Реєстрація світіння здійснювалася на довжині хвилі 500 нм.

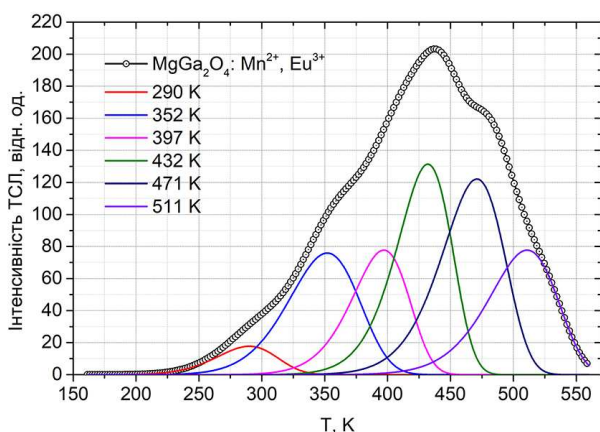


Рис. 8. Експериментальна крива ТСЛ зразка MgGa_2O_4 співлегованого іонами Mn^{2+} і Eu^{3+} та її розклад на елементарні криві. Реєстрація світіння здійснювалася на довжині хвилі 500 нм.

Як згадувалося вище, автори праці [13] спостерігали три максимуми в температурному інтервалі 250–260 К, які пов'язуються з вакансіями та комплексами

вакансій з активаторними іонами. В іншій роботі цих же авторів [16] спостерігався також максимум в околі 280 К. Дослідження його спектрального складу показало, що максимум випромінювання припадає на спектральну ділянку іонів активатора Cr^{3+} [13,16]. У нашому випадку досліджено номінально чистий зразок, без домішок інших елементів. Це свідчить про те, що, утворюючи комплекси дефект-активатор, останній відіграє роль центра рекомбінації.

Імовірно, що максимуми за 302 та 338 К мають однакову природу й пов'язані зі звільненням електронів із дефектів антиструктури [5]. Зокрема в роботі [17] припускається, що максимум за 335 К у сполуці MgAl_2O_4 відповідає звільненню електронів із дефектів типу $\text{Mg}[\text{Al}^{3+}]^0$. Природа максимуму за 447 К невідома. Проте в більшості праць високотемпературні максимуми пов'язуються зі звільненням електронів та їх подальшою рекомбінацією на центрах світіння.

На рис. 7 показано експериментальну криву ТСЛ керамічних зразків $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$, опромінених за температури рідкого азоту та реєстрації світіння на довжині хвилі 505 нм. Порівнюючи цю криву з кривою ТСЛ номінально чистого зразка MgGa_2O_4 , бачимо суттєвий вплив легування іонами Mn^{2+} . На цій кривій спостерігаємо один широкий максимум за 420 К з кількома перегинами, що свідчить про складну будову кривої ТСЛ. Низькотемпературних максимумів (< 270 К) не спостережено, а інтенсивність високотемпературних максимумів зростає на порядок щодо домінуючого максимуму ТСЛ за 409 К в номінально чистому зразку MgGa_2O_4 .

Криву ТСЛ зразка MgGa_2O_4 , легованого іонами Mn^{2+} , розкладено на низку елементарних максимумів за температур 284, 359, 404, 436, 477 і 520 К. Максимум за 284 К також спостерігався на кривих ТСД зразків MgGa_2O_4 , $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$, $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$. Проте в легованому та співлегованому зразках цей максимум зміщений на декілька градусів в ділянку вищих температур, що свідчить про утворення комплексів дефект-активатор. Автори праці [12] стверджують, що ця крива має порядок кінетики відмінний від першого та, імовірно, пов'язана з катіонами Al^{3+} , що займають тетраедричні позиції в MgAl_2O_4 . Аналогічне припущення зроблено в працях [8,14]. Максимум за 404 К також спостерігається на кривій ТСЛ (рис. 6) галату магнію та, найімовірніше, має електронну природу і пов'язаний з дефектами антиструктури. Максимум за 436 К, імовірно, аналогічний максимуму за 447 К в номінально чистому зразку MgGa_2O_4 . Природа максимумів за 477 і 520 К неоднозначна. Зокрема максимум за 477 К може бути пов'язаний із дірками [14]. Проте в роботах [5,12,14] високотемпературний максимум за 520 К часто пов'язується зі звільненням електронів із пасток складної будови, що включають іони Mn^{2+} .

На рис. 8 показано криву ТСЛ кераміки MgGa_2O_4 , співлегованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} за реєстрації люмінесценції на довжині хвилі 500 нм. Як і у випадку зразка $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$, на цій кривій спостерігаємо декілька перегинів, що свідчать про її комплексну

структуру. Цю криву розкладено на ряд елементарних максимумів за 290, 352, 397, 432, 471 та 511 К.

Зазначимо, що на цій кривій ТСЛ не знайдено додаткових максимумів порівняно з ТСЛ зразка $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$. Це свідчить, що легування йонами Eu^{3+} не призводить до утворення нових типів дефектів, проте впливає на концентрацію вже наявних. Зокрема спостерігається зростання інтенсивності всіх максимумів приблизно удвічі, що свідчить про збільшення кількості дефектів кристалічної ґратки. Іншою особливістю цієї кривої є перерозподіл інтенсивності максимумів за 432 та 471 К, інтенсивність яких зростає більше ніж удвічі. Складність інтерпретації цих максимумів дозволяє робити тільки припущення щодо їхньої природи.

Зауважимо, що через відмінність йонних радіусів катіонів, легування шпінелей рідкісноземельними елементами призводить до деформації кристалічної ґратки [6], що своєю чергою збільшує кількість дефектів. Найбільш імовірно, що легування MgGa_2O_4 йонами Eu^{3+} призводить до утворення у структурі шпінелі катіонних вакансій та міжвузлових атомів. Це зі свого боку може сприяти формуванню дефектних комплексів з великим перерізом захоплення носіїв заряду та приводити до активнішої рекомбінації і, як наслідок, зростання інтенсивності свічення.

Виятковою властивістю оксидів зі структурою шпінелі є висока стійкість до радіаційного опромінення. Природою такої стійкості є велика дефектність кристалічної структури [5]. Безліч робіт засвідчують існування аніонних та катіонних вакансійних дефектів у шпінелях [12]. Поряд з тим у синтетичних шпінелях, отриманих у лабораторних умовах, спостерігається інверсія катіонних положень. У цьому випадку певна кількість катіонів Mg^{2+} займає октаедричні положення в структурі шпінелі, а еквівалентна кількість катіонів Ga^{3+} — тетраедричні [8, 12]. Це явище наявне у шпінелях, де обидва катіонні радіуси є близькими за значенням. Залежно від умов синтезу, зокрема температури відпалу, MgAl_2O_4 має рівень інверсії від 15 до 27 %, водночас, за даними деяких авторів, MgGa_2O_4 може містити до 40 % інверсної структури [4, 8]. Наявність такого типу дефектів заміщення та їхніх асоціатів також визначає складну структуру кривих ТСД та ТСЛ досліджуваних зразків MgGa_2O_4 , $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$ і $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$.

IV. ВИСНОВКИ

Структуру шпінелі в керамічних зразках MgGa_2O_4 , $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$, $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ підтверджено за допомогою рентгенівських дифракційних досліджень. Виявлено сліди залишкової фази $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, що виникає внаслідок випаровування вихідних матеріалів синтезу під час високотемпературного відпалу за 1200°C . Спектри свічення зразків MgGa_2O_4 під час збудження X-променями проявляються в “синій”, “зелений” і “червоний” ділянках спектра, які відповідають люмінесценції матриці та свіченню іонів Mn^{2+} і Eu^{3+} , відповідно.

Дані досліджень ТСЛ добре корелюють з результатами ТСД. Показано, що більшість максимумів ТСД та ТСЛ відповідають захопленню носіїв заряду на катіонних вакансіях та дефектах антиструктури. Установлено, що легування йонами Mn^{2+} сполуки MgGa_2O_4 призводить до зростання інтенсивності відповідних сигналів кривих ТСД та ТСЛ на порядок. Також для цих зразків на кривих ТСД спостерігаються додаткові температурні максимуми, що свідчить про утворення нових типів дефектів із великою глибиною залягання. Водночас, низькотемпературних максимумів ТСЛ для $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$ не спостерігаємо. Співлегування йонами Mn^{2+} та Eu^{3+} приводить до зростання інтенсивності сигналу ТСД ще на порядок щодо кераміки $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$, а сигналу ТСЛ — удвічі. На кривих ТСД зразків $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ спостерігаємо два додаткові максимуми, що говорить про появу нових типів дефектів або перебудову вже наявних, які є результатом впливу легування йонами Eu^{3+} . На кривих ТСЛ зразків $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ бачимо перерозподіл інтенсивності максимумів за 432 і 471 К. Високотемпературні максимуми в зразках $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$ та $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, імовірно, мають вищий порядок кінетики, що свідчить про складну будову центрів, які відповідають за їх виникнення. Зокрема це може бути зумовлено утворенням комплексів типу “дефект-активатор” або вакансій, локалізованих поблизу дефектів антиструктури, тощо.

Отримані результати вказують на вкрай складну дефектну структуру галату магнію MgGa_2O_4 , а отже, і природу люмінесценції матриці, та вимагають подальшого, детальнішого, дослідження цих матеріалів.

[1] R. Carvalhaes, M. Rocha, S. de Souza, A. Blak, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **218**, 158 (2004).
 [2] Z. Jiao, G. Ye, F. Chen, M. Li, J. Liu, Sensors **2**, 71 (2002).
 [3] A. Luchechko, O. Kravets, I. Syvorotka, Spectrosc. Lett. **50**, 404 (2017).
 [4] N. Basavaraju *et al.*, J. Phys. D **46**, 375401 (2013).
 [5] V. Gritsyna *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **166–167**, 244 (2000).
 [6] A. Luchechko, O. Kravets, J. Lumin. **192**, 11 (2017).
 [7] A. Luchechko, O. Kravets, O. Tsvetkova, J. Nano- Elec-

tron. Phys. **9**, 01003 (2017).
 [8] V. Gritsyna, Y. Kazarinov, V. Kobayakov, I. Reimanis, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **250**, 342 (2006).
 [9] A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova, Radiat. Meas. **90**, 47 (2016).
 [10] A. Luchechko, O. Kravets, Phys. Status Solidi C **14**, 1600146 (2017).
 [11] R. Carvalhaes, M. de Rocha, S. de Souza, A. Blak, Phys. Status Solidi C **2**, 413 (2005).
 [12] A. Ibarra, M. J. de Castro, J. Phys. Chem. Solids **53**, 1191 (1992).

- [13] E. Yoshimura, E. Yukiwara, *Radiat. Meas.* **41**, 163 (2006).
 [14] A. Ibarra, F. Lopez, M. J. de Castro, *Phys. Rev.* **44**, 7256 (1991).
 [15] A. Ibarra *et al.*, *Radiat. Eff. Defects Solids* **119–121**, 63 (1991).
 [16] E. Yoshimura, E. Yukiwara, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **250**, 337 (2006).
 [17] T. Bazilevskaya *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **253**, 133 (1998).

**THERMALLY STIMULATED LUMINESCENCE AND THERMALLY STIMULATED
 DEPOLARIZATION CURRENTS IN MgGa₂O₄ SPINELS**

O. P. Kravets, R. M. Lys, O. V. Tsvetkova, A. P. Luchechko, B. V. Pavlyk
*Department for Sensor and Semiconductor Electronics, Ivan Franko National University of Lviv,
 107, Tarnavskoho St., Lviv 79017, Ukraine
 e-mail: luchechko@electronics.lnu.edu.ua*

Polycrystalline ceramics samples of MgGa₂O₄, MgGa₂O₄: Mn²⁺ and MgGa₂O₄: Mn²⁺, Eu³⁺ were synthesized by the high-temperature solid-state reaction method. X-ray diffraction measurements confirmed the spinel phase of obtained samples with a small amount of β-Ga₂O₃ phase (~4 %). X-ray luminescence measurements have been carried out at the liquid nitrogen temperature. A nominally pure MgGa₂O₄ sample exhibits an intense matrix emission in the UV and “blue” spectral regions. Doping with Mn²⁺ ions leads to the appearance of an intense emission band around 500 nm. A weak emission of Eu³⁺ ions was observed in the “red” spectral region for the MgGa₂O₄ sample co-doped with Mn²⁺ and Eu³⁺ ions. The measurements of thermally stimulated depolarization currents (TSDC) and thermally stimulated luminescence (TSL) were carried out for all these magnesium gallate samples. The TSDC and TSL curves were deconvoluted onto the elementary temperature peaks using the thermal elimination method. The analysis of obtained results exhibits the existence of several types of defects in the MgGa₂O₄ spinel structure. Maximums assigned to different types of cation vacancies and their complexes have been identified. Doping MgGa₂O₄ with Mn²⁺ ions amplifies TSDC and TSL signals by an order of magnitude. Moreover, additional maxima were found in the TSDC curves of the MgGa₂O₄: Mn²⁺ sample. Co-doping MgGa₂O₄ with Mn²⁺ and Eu³⁺ ions results in the amplification of the TSDC signal by an order of magnitude and doubles the TSL signal with respect to the MgGa₂O₄: Mn²⁺ sample.