Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

КРАВЕЦЬ ОЛЕГ ПЕТРОВИЧ

УДК 535.3, 538.9;

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ГАЛАТІВ МАГНІЮ ТА ЦИНКУ ЛЕГОВАНИХ МАРГАНЦЕМ ТА ЄВРОПІЄМ

Спеціальність 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана на кафедрі сенсорної та напівпровідникової електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Лучечко Андрій Петрович,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
доцент кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Попович Дмитро Іванович,
Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України,
завідувач відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем;

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Чукова Оксана Володимирівна,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
старший науковий співробітник кафедри оптики.

Захист відбудеться «19» червня 2019 р. о 15^{00} год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 у Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий «____» травня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.051.09,
доктор фіз.-мат. наук Ровенчак А. А.

Актуальність теми. Серед перспективних матеріалів з високою ефективністю свічення розглядаються складні оксиди зі структурою шпінелі, зокрема алюмінати і галати магнію та цинку. Модифікація люмінесцентних властивостей цих широкозонних напівпровідників за допомогою легування домішками перехідних металів (ПМ) і рідкісноземельних елементів (РЗЕ) дає можливість застосувати їх у приладах сучасної оптоелектроніки, а також у твердотільних оптичних квантових генераторах, сенсорах фізичних величин та люмінесцентних біомаркерах. Можливість збуджувати люмінесценцію при прикладанні електричного поля відкриває перспективи їхнього використання у новітніх приладах відображення інформації та світлодіодних джерелах випромінювання.

Для забезпечення потреб сучасної науки та техніки важливим аспектом є цільова зміна характеристик матеріалів. Тому увагу багатьох дослідників привертають керамічні матеріали, які можна отримати при значно нижчих температурах порівняно з монокристалами, а технології їхнього синтезу є простими та легко відтворюваними. У той же час варіація методів синтезу, а також зміна складу керамік та концентрації легуючих домішок дозволяє контролювати люмінесцентні властивості.

Галати магнію та цинку ($MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$), леговані РЗЕ, інтенсивно досліджуються впродовж останнього десятиліття. Легування однією домішкою дозволяє отримати свічення у визначеному спектральному діапазоні, проте виключає можливість впливу на спектральний склад люмінесценції без застосування складних, а іноді руйнівних зовнішніх впливів на синтезовані зразки. Однак, відомості про одночасне легування галатів ПМ та РЗЕ обмежені декількома публікаціями. Крім того, власні дефекти у сполуках зі структурою шпінелі (інверсії катіонних позицій, вакансії та комплекси дефектів) значно впливають на люмінесцентні властивості. Встановлення природи взаємодії між структурними дефектами та іонами-активаторами є складним завданням та вимагає подальшого вивчення з метою збільшення ефективності свічення. Таким чином, дослідження галатів магнію та цинку є актуальними як з наукової, так і з практичної точки зору.

Дисертаційна робота присвячена вивченню особливостей структурних і люмінесцентних властивостей полікристалів $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ і твердих розчинів на їхній основі при одночасному легуванні іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} залежно від концентрації домішок та хімічного складу керамік, що безпосередньо впливають на спектральні характеристики цих матеріалів.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі сенсорної та напівпровідникової електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з держбюджетними темами:

- «Наноструктуровані та полікристалічні РЗМ-вмісні матеріали для сцинтиляторів, сенсорів та енергоощадних технологій» (реєстраційний номер № 0116U008069, термін виконання з 01.08.2016 по 31.07.2018);

- «Модифікація сенсорних властивостей кремнієвих структур та РЗМ-вмісних матеріалів на основі оксидів і халькогенідів» (реєстраційний номер № 0116U008069, термін виконання з 01.10.2017 по 30.09.2020);
- «Фізичні процеси у матеріалах сенсорики на основі оксидів та халькогенідів, активованих рідкісноземельними елементами» (реєстраційний номер № 0118U003612, термін виконання з 01.01.2018 по 31.12.2020).

Мета дослідження. Встановлення особливостей впливу одночасного легування іонами марганцю та європію на люмінесцентні характеристики галатів магнію та цинку зі структурою шпінелі ($MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$) та твердих розчинів ($Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$), вивчення впливу власних дефектів кристалічної структури на формування центрів люмінесценції та процеси перенесення енергії збудження.
Для досягнення поставленої мети розв'язувалися наступні завдання:

- синтезувати керамічні зразки галату магнію ($MgGa_2O_4$), галату цинку ($ZnGa_2O_4$) та твердих розчинів ($Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$), активованих домішками марганцю (0,05 моль % Mn^{2+}) та європію (0÷8 моль % Eu^{3+});
- провести Х-променеві дифракційні дослідження структури, вивчення морфології поверхні, дослідження елементного та фазового складу керамічних зразків з використанням Х-фазового аналізу;
- дослідити оптичні властивості, особливості люмінесценції при УФ- та Х-променевому збудженні, спектральний склад свічення;
- з використанням порівняльного аналізу люмінесцентних властивостей галатів магнію та цинку, а також твердих розчинів на їхній основі, легованих домішками марганцю та європію, встановити особливості перенесення енергії збудження;
- встановити роль структурних дефектів у процесах термостимульованої люмінесценції.

Об'єкт дослідження. Закономірності формування центрів люмінесценції та процеси перенесення енергії збудження у кераміках галатів магнію та цинку, а також їхніх твердих розчинів, легованих марганцем і європієм.

Предмет дослідження – спектрально- та термолюмінесцентні характеристики керамік галату магнію ($MgGa_2O_4$), галату цинку ($ZnGa_2O_4$) та твердих розчинів, утворених на базі цих галатів ($Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$), легованих 0,05 моль % іонів Mn^{2+} і одночасно легованих 0÷8 моль % іонів Eu^{3+}.

Методи дослідження. Для досягнення мети дисертаційної роботи було використано наступні методи дослідження: Х-променева дифракційна спектроскопія, електронне дифракційне дослідження, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія, Х-променевий дисперсійний елементний аналіз, спектроскопія часів життя позитронів, оптична абсорбційна спектроскопія, фотолюмінесцентна спектроскопія, люмінесцентна спектроскопія при збудженні Х-променями, дослідження термостимульованої люмінесценції, а також кінетики загасання фотолюмінесценції.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що у дисертаційній роботі вперше:

- методом високотемпературного твердофазного синтезу отримано одночасно леговані іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} зразки керамік галатів $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, а також твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$;
- з'ясовано вплив концентрації європію (в межах 0÷8 моль %) на інтенсивність люмінесценції матриці галатів магнію та цинку, а також свічення іонів активаторів Mn^{2+} та Eu^{3+};
- вивчено зміну спектрально-люмінесцентних властивостей галатів магнію та цинку при утворенні твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ (x=0÷1) за незмінної концентрації домішок Mn^{2+} і Eu^{3+};
- з'ясовано механізм рекомбінаційних процесів у кераміках галату магнію, одночасно легованих іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}. Показано, що введення іонів європію не зумовлює утворення нових структурних дефектів, проте генерує додаткову кількість вже існуючих дефектів у порівнянні з кераміками, легованими лише марганцем.
- показано можливість використання керамік твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} (x=0÷1) як люмінофорів для джерел світла видимого спектрального діапазону з можливістю зміни кольору свічення залежно від концентрації домішок;

Практичне значення результатів роботи.

- Обґрунтовано можливість отримання матеріалів з необхідними спектральними характеристиками на основі керамік галатів магнію та цинку зі структурою шпінелі. Показано можливість зміни спектрального складу випромінювання керамік $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ шляхом введення визначеної концентрації домішок марганцю (0,05 моль % Mn^{2+}) та європію (0÷8 моль % Eu^{3+}).
- Встановлено, що зміна складу твердих розчинів галатів магнію та цинку ($Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} при x=0÷1,0) дозволяє реалізовувати додаткову модифікацію їхніх люмінесцентних властивостей з метою використання як люмінофорів білого свічення.

Особистий внесок здобувача. Постановку завдань дисертаційної роботи, аналіз та узагальнення отриманих результатів здійснено разом з науковим керівником доц. Лучечком А. П. Автор самостійно здійснив пошук, систематизацію та аналіз літературних джерел. Основна частина експериментальних досліджень виконувалася особисто дисертантом. Разом із провідним інженером кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки Цвєтковою О. В. виготовлено керамічні зразки досліджуваних матеріалів. Здобувачем особисто було проведено вимірювання та опрацювання отриманих результатів оптичних спектрів відбивання [2, 8, 12]. Спектри збудження і люмінесценції, а також криві термостимульованої люмінесценції отримані спільно з науковим керівником доц. Лучечком А. П. [1-8, 15, 20]. Дисертант приймав безпосередню участь в

обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів Х-променевих дифракційних спектрів, зображень скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, елементно-фазного аналізу, спектроскопії часів життя позитронів, кривих кінетики загасання люмінесценції [1, 3, 4, 6, 8, 15, 20], а також у написанні наукових статей та тез доповідей міжнародних конференцій [1-21].

Усі використані у дисертаційній роботі результати, що опубліковані в співавторстві, отримані при безпосередній участі здобувача на всіх етапах роботи.

Апробація результатів дисертації. Результати та положення дисертаційної роботи обговорювалися та доповідалися на звітній науковій конференції факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка (Львів, 2015, 2016, 2017, 2018); міжнародних конференціях студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика" (Львів, 2015, 2017, 2018); 7-ій та 8-ій українсько-польських науково-практичних конференціях «Електроніка та інформаційні технології» (Львів – Чинадієво, 2015, 2016); 20-му міжнародному науковому семінарі «International seminar on Physics and Chemistry of Solidis» (Львів, 2015); 9-ій міжнародній науковій конференції «International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation «LUMDETR» (Естонія, Тарту, 2015); 19-ій конференції «Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids «DPC» (Франція, Париж, 2016); 19-ій міжнародній конференції «International Conference on Defects in Insulating Materials «ICDIM» (Франція, Ліон, 2016); Міжнародній науковій конференції «Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування OMEE-2017» (Львів, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції «International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO» (Чернівці, Київ, 2017, 2018); 9-ій міжнародній конференції «International Conference for Professionals & Young Scientists «Low temperature physics» (Харків, 2018); Міжнародній конференції «International Conference of Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2018)» (Латвія, Рига, 2018).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Обсяг роботи становить 167 сторінок, зокрема, 89 рисунків, 16 таблиць та 146 бібліографічних посилань. За темою дисертаційної роботи опубліковано 6 наукових статей, включених у наукометричну базу даних Scopus, 3 матеріалів конференцій та 12 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** аргументовано актуальність теми дисертаційної роботи, наведено об'єкти та визначено предмет досліджень, перелічено методи досліджень, сформульовано мету та завдання роботи. Визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Представлено перелік наукових публікацій за темою дисертаційної роботи та апробацію отриманих результатів. Описано структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ дисертаційної роботи має оглядовий характер і присвячений висвітленню основних відомостей про кристалічну структуру шпінелі, особливості її формування та основні дефекти. Особливу увагу присвячено утворенню інверсії структури, а також дефектів, зумовлених катіонними заміщеннями. Розглядається зонна будова як номінально чистих сполук галатів магнію та цинку, так і легованих іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}. Представлено спектри оптичного поглинання сполук номінально чистих $ZnGa_2O_4$ та $MgGa_2O_4$. Здійснено огляд впливу термообробки в атмосфері різних газів на люмінесценцію матриці номінально чистих $ZnGa_2O_4$ та $MgGa_2O_4$. Основна частина першого розділу присвячена розгляду існуючих публікацій щодо люмінесцентних властивостей сполук галатів магнію і цинку зі структурою шпінелі з домішками іонів марганцю та європію. Проаналізовано роботи, що розкривають проблематику досліджень, представлених в дисертаційній роботі, та висвітлюють мету даної роботи.

У другому розділі описано технологію високотемпературного твердофазного синтезу керамік $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ одночасно легованих іонами Mn^{2+} (0,05 моль %) та іонами Eu^{3+} (в межах 0÷8 моль %), а також керамік твердих розчинів, утворених на основі цих галатів з 0,05 моль % іонів Mn^{2+} та 4 моль % іонів Eu^{3+}. Описано експериментальні методики, використані для характеризації отриманих керамічних матеріалів, зокрема: методики вимірювання Х-променевої дифракції, отримання зображень електронної мікроскопії, спектрів часів життя позитронів, а також оптико-люмінесцентних характеристик, що включають спектри оптичного поглинання, люмінесценції та їх збудження, а також кінетики загасання фотолюмінесценції.

В третьому розділі представлено результати дослідження структури та фазового складу керамік галатів магнію і цинку, морфології та порожнинної структури отриманих керамік. Наведено інтерпретацію отриманих результатів та проаналізовано можливий вплив на люмінесцентні властивості цих сполук.

На **рис. 1** представлені дифракційні спектри зразків $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ (x = 0; 0,5; 1,0), легованих іонами Mn^{2+}, та еталонна дифрактограма Powder diffraction data file ICSD №37359. На всіх спектрах чітко виділяється домінуюча дифракційна лінія (311) при куті відбивання $2\theta = 35{,}95°$. Проведений фазовий аналіз Рітвельда підтвердив наявність однофазних керамічних матеріалів зі структурою шпінелі, просторова група Fd-3m.

Всі зразки показують зростання величини постійної кристалічної ґратки при одночасному легуванні іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}. Іони Mn^{2+} та Eu^{3+} займають тетраедричні (T_d точкова симетрія) та октаедричні (D_{3d} точкова симетрія) позиції кристалічної структури відповідно. Отже, збільшення параметра кристалічної ґратки є результатом відмінності іонних радіусів Eu^{3+} (0,95 Å) та катіонів кристалічної ґратки Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+} (0,66, 0,74, 0,62 Å відповідно).

На **рис. 2а** показано зображення трансмісійної електронної мікроскопії зерен кераміки $MgGa_2O_4$, легованої 0,05 моль % іонів Mn^{2+} і 4 моль % іонів Eu^{3+}. Зерна керамічного зразка мають неправильну форму, що характерно для твердофазного

методу синтезу. Розміри зображених кристалітів перевищують 100 нм. Цей результат корелює зі значеннями величини зерен, отриманими з РЕМ зображень та за формулою Шеррера, які становлять 200-400 нм. На **рис. 2б** представлено зображення, отримані за допомогою енергетично-дисперсійної Х-променевої (ЕДХ) спектроскопії. Гомогенний розподіл іонів європію на даному зображенні є свідченням успішного впровадження цього активатора у матрицю галату магнію.

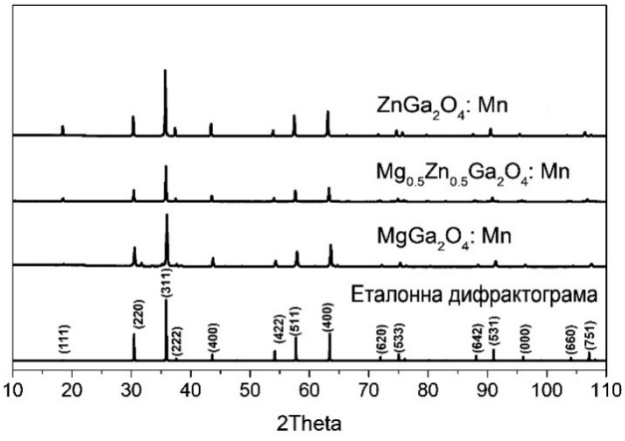
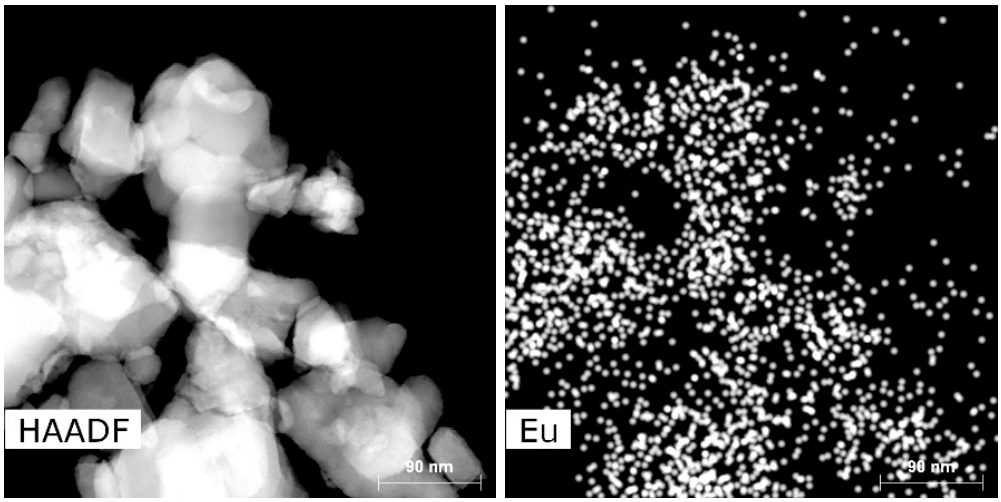


Рис. 1. Х-променеві дифракційні спектри керамічних зразків $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, їхніх твердих розчинів $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} (0,05 моль %), та еталонний дифракційний спектр структури шпінелі

Спектри часів життя позитронів для керамік галатів магнію та цинку, легованих іонами Mn^{2+} та одночасно легованих іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}, були розкладені на три компоненти. Друга компонента розкладу відповідає анігіляції позитронів на дефектах вакансійного типу.



а) б)

Рис. 2. Зображення, отримані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії кристалітів $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} (а) та ЕДХ-карта розподілу іонів Eu^{3+} (б)

Збільшення захоплення позитронів у кераміках, легованих іонами Mn^{2+}, порівняно із кераміками, одночасно легованими Mn^{2+} і Eu^{3+}, супроводжується також зменшенням вільного об'єму захоплення. Відчутні зміни τ_2 свідчать про існування позитронних пасток в обох типах керамік, які є прототипами мультиваканcійних кластерних дефектів, близьких до потрійних квадрупольних вакансій. Аналіз спектрів часів життя позитронів також показує, що дефекти вакансійного типу в обох кераміках розміщені як на границі кристалітів, так і глибоко в їхньому об'ємі. Оскільки на позитрони можуть впливати тільки негативно

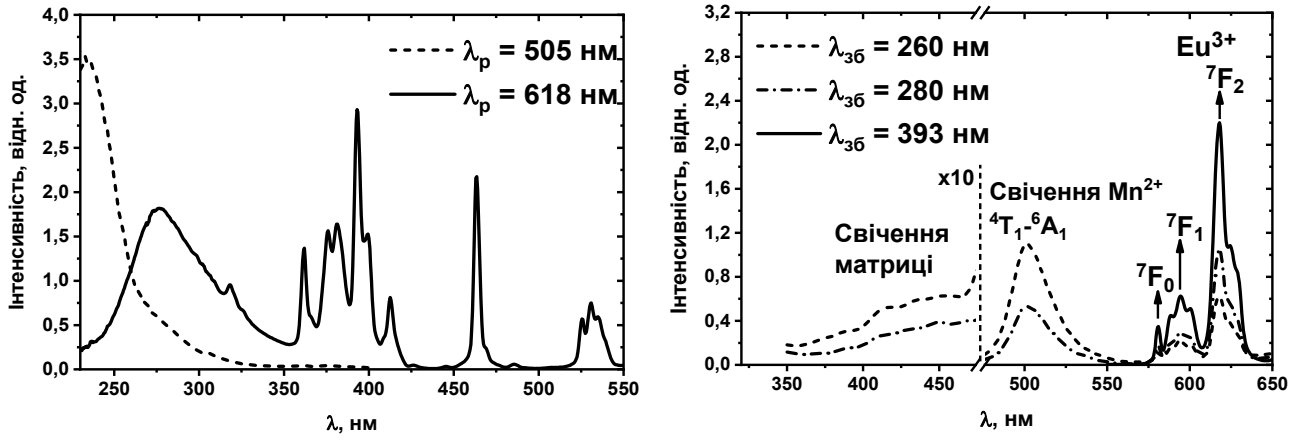
заряджені вакансії, можна стверджувати, що у структурі отриманих зразків існують вакансії типу V_{Mg}^*, V_{Ga}^* (* - зарядовий стан), а також кластери цих дефектів.

Таблиця 1. Параметри апроксимації спектрів часів життя позитронів із використанням трикомпонентного розкладу

Кераміка	Параметри апроксимації					$\tau_{av.}$,нс
	τ_1, нс	τ_2, нс	τ_3, нс	I_2, відн.од.	I_3, відн.од.	
$MgGa_2O_4$: Mn^{2+}	0,172	0,322	2,142	0,180	0,013	0,224
$MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}	0,166	0,339	2,162	0,230	0,011	0,227
$ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}	0,156	0,329	1,967	0,230	0,010	0,215
$ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}	0,147	0,303	1,917	0,180	0,012	0,196

У **четвертому розділі** представлені експериментальні результати дослідження люмінесцентних властивостей зразків галату магнію, легованих іонами марганцю та різною концентрацією європію.

На **рис. 3а** представлені спектри збудження люмінесценції зразка $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} при реєстрації свічення на 505 та 618 нм. Збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} марганцю в зразках $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} відбувається в інтенсивній смузі 230-300 нм в околі краю фундаментального поглинання. Свічення іонів європію, при реєстрації на 618 нм, збуджується в широкій асиметричній смузі 250-350 нм з максимумом $\lambda_{макс}$ = 280 нм, що пов'язано з перенесенням заряду від аніонів оксигену O^{2-} до іонів Eu^{3+}, а також у характеристичних лініях, обумовлених *4f-4f* переходами в іонах Eu^{3+}. Найбільш інтенсивна лінія відповідає внутрішньоцентровим переходам в іонах європію і спостерігається в околі 393 нм (переходи $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$).



а) б)

Рис. 3. Спектри збудження фотолюмінесценції (а) та свічення (б) сполуки $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+}

На спектрах фотолюмінесценції керамік $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 0÷8 моль % Eu^{3+}, отриманих при збудженнях на довжинах хвиль 260, 280, 393 нм, спостерігаються дві широкі смуги свічення при $\lambda_{макс}$ = 430 та 505 нм (**рис. 3б**).

Смуга люмінесценції з максимумом при 430 нм відповідає свіченню матриці і зумовлена дефектами кристалічної ґратки (зокрема, вакансійного типу) та антиструктурними дефектами (Mg_{Ga}^{-}, Ga_{Mg}^{+}), що спостерігаються у сполуках шпінелі $MgGa_2O_4$. Смуга свічення з $\lambda_{макс}$ = 505 нм відповідає переходам $^4T_1$-$^6A_1$ в іонах Mn^{2+}. Слід зазначити, що після введення іонів Eu^{3+} в $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+} інтенсивність смуги свічення матриці суттєво зменшується порівняно зі свіченням іонів Mn^{2+}. Натомість, одночасне легування іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} призводить до стрімкого зростання інтенсивності люмінесценції іонів марганцю (**рис. 4**).

Люмінесценція іонів Eu^{3+} у керамічному зразку $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} представлена вузькими лініями при 580 нм ($^5D_0$–$^7F_0$), 593 нм ($^5D_0$–$^7F_1$) та найбільш інтенсивним максимумом при λ = 618 нм ($^5D_0$–$^7F_2$) (**рис. 3б)**. Наявність на спектрі свічення смуг, пов'язаних з переходами $^5D_0$–$^7F_0$, вказує на розміщення іонів Eu^{3+} в октаедричних позиціях кристалічної структури шпінелі. Також внаслідок дії кристалічного поля можна спостерігати тонку структуру смуги $^5D_0$–$^7F_1$. З відношення інтенсивності електричних дипольних переходів $^5D_0$–$^7F_2$ до інтенсивності магнітних дипольних переходів $^5D_0$–$^7F_1$ оцінено ступінь асиметрії кристалічного оточення навколо іонів Eu^{3+}. В досліджуваних спектрах відношення інтенсивностей ($I_{^5D_0-{}^7F_2}/I_{^5D_0-{}^7F_1}$) становить 2,72, що підтверджує спотворення симетрії у позиціях розміщення іонів Eu^{3+}.

Введення іонів Eu^{3+} у структуру галату магнію призводить до зміни відносної інтенсивності смуги свічення матриці ($\lambda_р$ = 430 нм), випромінювання іонів Mn^{2+} ($\lambda_р$ = 505 нм) та іонів Eu^{3+} ($\lambda_р$ = 618 нм) при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 260 нм (**рис. 4**). Поведінка цих залежностей вказує на існування складних механізмів перенесення енергії збудження у кераміці $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, x моль % Eu^{3+}. Зокрема, збільшення концентрації іонів Eu^{3+} зумовлює зростання інтенсивності свічення іонів Eu^{3+} та досягає максимуму при x = 4 моль %. З подальшим зростанням концентрації європію інтенсивність свічення в смузі $\lambda_р$ = 618 нм зменшується за рахунок ефекту концентраційного гасіння люмінесценції. Аналогічна залежність інтенсивності свічення іонів Eu^{3+} від концентрації спостерігається при $\lambda_{зб}$ = 393 нм.

В кераміках $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, x = 0÷8 моль % Eu^{3+} спостерігається вплив іонів європію на інтенсивність свічення іонів марганцю при незмінній їхній концентрації. Зокрема, введення іонів Eu^{3+} у структуру галату магнію зумовлює значне зростання інтенсивності свічення іонів Mn^{2+} при збудженні в ділянці краю фундаментального поглинання ($\lambda_{зб}$ = 260 нм). Збільшення

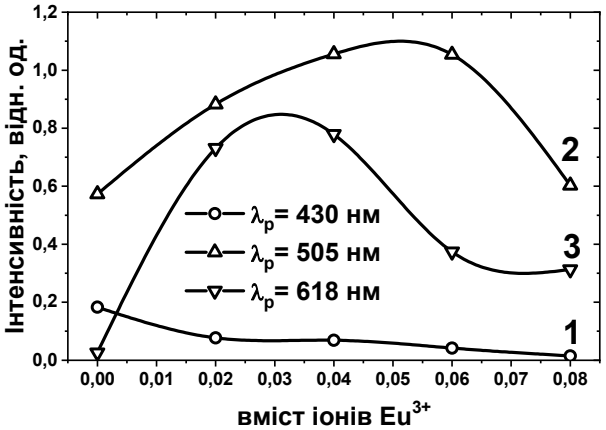


Рис. 4. Зміна інтенсивності свічення матриці $MgGa_2O_4$ (крива 1), іонів Mn^{2+} (крива 2) та іонів Eu^{3+} (крива 3) при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 260 нм в залежності від концентрації іонів Eu^{3+}

інтенсивності смуги свічення Mn^{2+} відбувається до концентрації іонів Eu^{3+} x = 5 моль %. Подальше зростання вмісту іонів Eu^{3+} призводить до різкого зменшення інтенсивності свічення марганцю. Водночас, введення іонів Eu^{3+} призводить до поступового зменшення інтенсивності свічення матриці $MgGa_2O_4$ у всьому діапазоні концентрацій європію.

Результати, отримані за допомогою спектроскопії часів життя позитронів, показали, що іони європію можуть займати положення вакансій (найбільш імовірно, що іони Eu^{3+} займають вакансії катіонів Ga^{3+}) у структурі шпінелі, що призводить до зменшення інтенсивності свічення матриці.

Крива загасання фотолюмінесценції, $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} при $\lambda_{зб}$ = 240 нм та $\lambda_р$ = 505 нм, показана на **рис. 5**. Визначено часи загасання швидкої (τ = 3,2 мс) та повільної (τ = 5,6 мс) компонент, що відповідають загасанню люмінесценції іонів Mn^{2+} та комплексу дефект-Mn^{2+} відповідно. Важливо наголосити, що кінетика загасання люмінесценції іонів Mn^{2+} у зразку $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+} апроксимується однокомпонентною експоненціальною залежністю зі сталою часу загасання біля 7,8 мс при збудженні в області внутрішньоцентрових переходів в іонах Mn^{2+} ($\lambda_{зб}$ = 456 нм). Зважаючи на те, що смуги збудження іонів Mn^{2+} і Eu^{3+} у кераміці $MgGa_2O_4$ є спектрально розділені, скорочення постійної часу загасання люмінесценції іонів Mn^{2+} після легування іонами Eu^{3+} вказує на наявність перенесення енергії між цими активаторами.

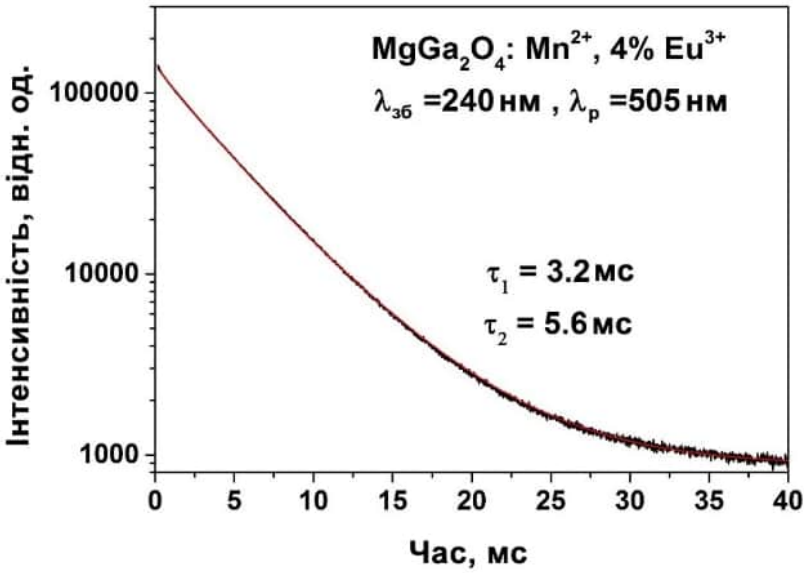


Рис. 5. Крива кінетики загасання люмінесценції іонів Mn^{2+} у кераміці $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} при збудженні 240 нм та реєстрації 505 нм

З метою встановлення впливу структурних дефектів на свічення галату магнію було отримано спектри люмінесценції при збудженні Х-променями та криві термостимульованої люмінесценції. Отримані спектри люмінесценції аналогічні до спектрів фотолюмінесценції, проте на відміну від фотозбудження, при збудженні Х-променями свічення іонів європію є малоінтенсивне, що вказує на існування низької ефективності рекомбінаційного механізму збудження цих іонів. На **рис. 6** показано експериментальну криву ТСЛ керамічних зразків $MgGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, попередньо опромінених при 85 К і реєстрації свічення на довжині хвилі 505 нм. На даній кривій спостерігається широкий максимум при 420 К з кількома перегинами, що свідчить про складну будову кривої ТСЛ. Дану криву ТСЛ було

розкладено на низку елементарних максимумів першого порядку кінетики з $T_{макс}$ = 284, 359, 404, 436, 477 і 520 К. Максимум при 284 К володіє порядком кінетики, відмінним від першого, та пов'язаний з катіонами Ga^{3+}, що займають тетраедричні позиції структури шпінелі.

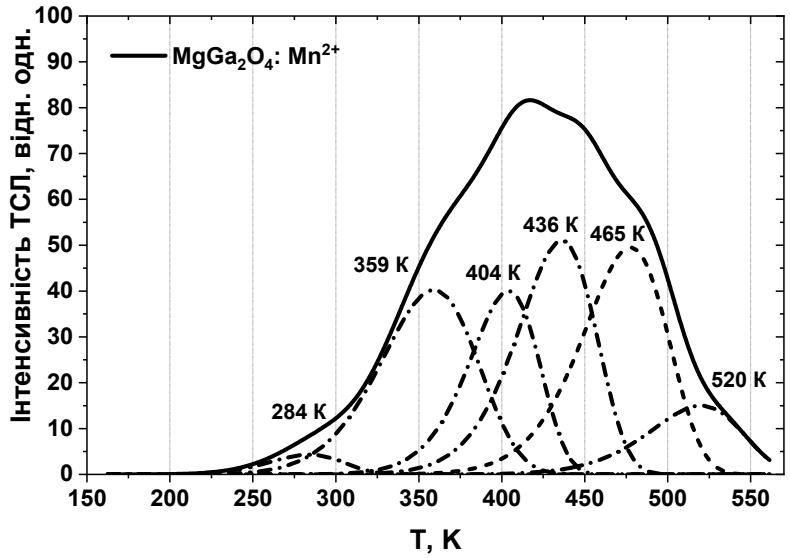


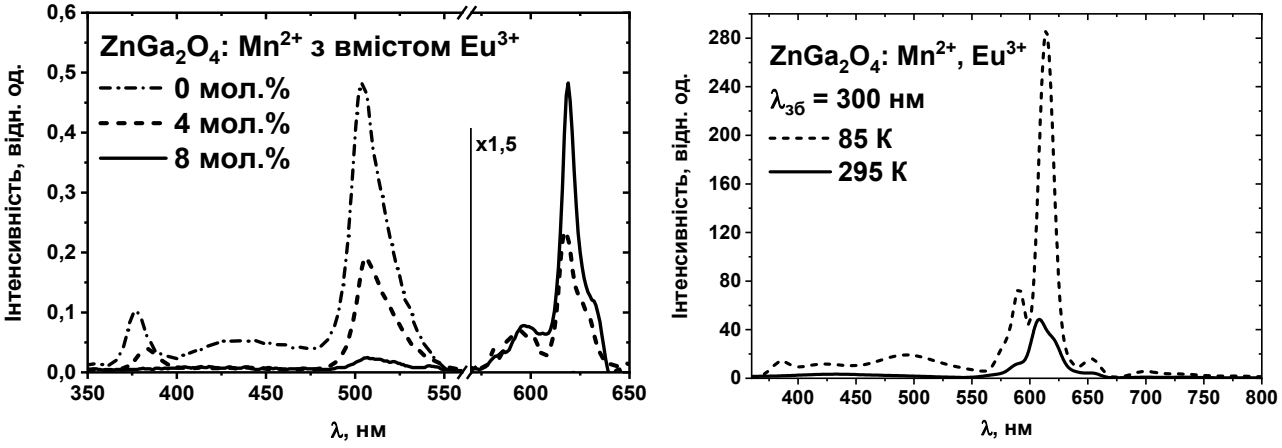
Рис. 6. Крива ТСЛ зразка $MgGa_2O_4$, легованого іонами Mn^{2+}, та її розклад на елементарні максимуми ТСЛ при реєстрації на $\lambda_р$ = 505 нм

Імовірно, що максимум в околі 350 К пов'язаний зі звільненням носіїв з антиструктурних дефектів $\{Mg_{Ga}^{-} + p^{+}\}$ та $\{Al_{Mg}^{+} + e^{-}\}$. Зроблено припущення, що максимуми при 477 і 520 К пов'язані з вакансіями оксигену та пастками складної будови, що включають іони Mn^{2+}. Одночасне легування галату магнію іонами марганцю та європію не призводить до появи додаткових максимумів ТСЛ, проте спостерігається загальне збільшення інтенсивності ТСЛ у всій ділянці температур, а також перерозподіл інтенсивностей високотемпературних максимумів. Отже, введення іонів Eu^{3+} викликає додаткову генерацію вже існуючих структурних дефектів через спотворення матриці, викликане різницею іонних радіусів іонів європію і галію.

П'ятий розділ присвячений дослідженню спектрів збудження фотолюмінесценції та свічення, а також колірних діаграм світності зразків галату цинку та твердих розчинів галатів магнію і цинку. Показано зміну кольору свічення у відповідних керамік при зміні складу керамік.

Усі три типи свічення (матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+}) спостерігаються при збудженні в смузі, пов'язаній з перенесенням заряду від O^{2-} до Eu^{3+} (**рис. 7а**). Складна смуга, що спостерігається в області 325-475 нм, відповідає люмінесценції матриці. Зі зростанням вмісту іонів Eu^{3+} відбувається поступове послаблення інтенсивності смуги свічення іонів Mn^{2+}($\lambda_{випр}$ = 505 нм).

Аналогічно до кераміки $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^3 випромінювання іонів європію спостерігається в спектральній ділянці 575-650 нм у вигляді вузьких ліній при 578, 591 і 618 нм, які відповідають переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j= 0, 1, 2) у $4f^6$ конфігурації іонів Eu^{3+}. Переходи $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ проявляють тонку структуру внаслідок впливу кристалічного поля. Домінуюча лінія при $\lambda_{макс}$ = 618 нм відповідає електричним дипольним переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.



а) б)

Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції керамік $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} з різним вмістом європію, при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 270 нм (а) та кераміки $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 300 нм і T = 295 та 85 K (б)

Як показано на **рис. 7б**, інтенсивності смуг свічення кераміки $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} суттєво залежать від температури. Зокрема, при охолодженні до температури 85 K смуга свічення матриці з максимумом в околі 430 нм зростає приблизно на порядок. Одним з можливих пояснень цього явища є те, що свічення матриці пов'язане не тільки з дефектами кристалічної ґратки, а й з внутрішньоцентровими переходами в катіонах Ga^{3+}, розташованих у спотворених октаедричних позиціях. На відміну від зразків галату магнію, кераміка $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} демонструє зростання інтенсивності смуги свічення іонів Mn^{2+} при охолодженні до температури рідкого азоту. Такі відмінності у спектрах люмінесценції матриці та іонів Mn^{2+} у сполуках зі структурою шпінелі при зміні температури прямо вказують на вирішальну роль власних дефектів, зокрема, дефектів інверсії катіонних позицій.

Дослідження залежності інтенсивності свічення матриці (440 нм), випромінювання іонів Mn^{2+} (505 нм) та іонів Eu^{3+} (618 нм) від концентрації іонів Eu^{3+} у кераміках $ZnGa_2O_4$: Mn, Eu (**рис. 8**) показали, що максимальній ефективності свічення іонів Eu^{3+} відповідає концентрація в околі 3 моль %, при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 393 нм. Отримане значення є меншим порівняно з $ZnGa_2O_4$: Eu, для якого оптимальна концентрація становить 5 моль %. Подальше зростання концентрації іонів європію призводить до концентраційного гасіння люмінесценції.

Легування іонами Eu^{3+} до концентрації 4÷6 моль % поступово зменшує інтенсивність свічення матриці на $\lambda_{випр}$ = 440 нм (**рис. 8**).

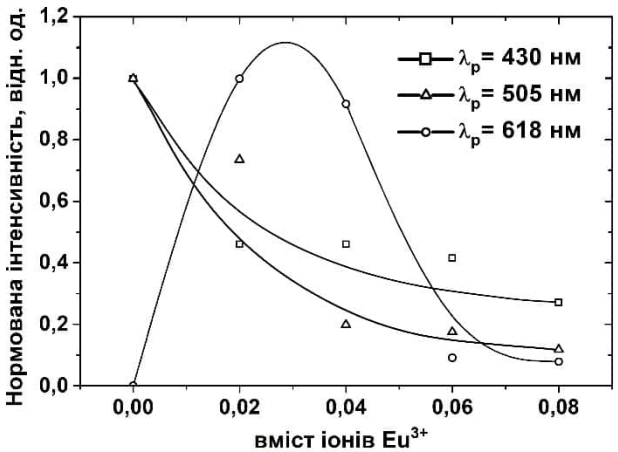


Рис. 8. Залежність інтенсивності люмінесценції у кераміках $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, 0÷8 моль % Eu^{3+} при $\lambda_{зб}$ = 235, 235 і 393 нм відповідно

Подальше збільшення вмісту європію слабко впливає на люмінесценцію матриці. Водночас інтенсивність свічення іонів Mn^{2+} стрімко зменшується при введенні іонів європію, і при концентрації 4÷8 моль % не викликає помітних змін. Таку поведінку можна пояснити наявністю ефективного перенесення енергії збудження між кристалічною ґраткою та іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}. Перенесення енергії збудження від матриці до іонів європію зростає із збільшенням їхнього вмісту, що підтверджується збільшенням ефективності збудження люмінесценції в смузі, пов'язаній з перенесенням заряду ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$).

На спектрах люмінесценції керамік твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 280 нм також спостерігаються три типи свічення (**рис. 9**). Найінтенсивніше свічення матриці спостерігається у зразку $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}. Свічення іонів Mn^{2+} зростає із зміною складу $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ (x = 0÷1) і досягає максимуму для зразка з x = 0,5 ($\lambda_{зб}$ = 280 нм). Збільшення x від 0 до 0,25 приводить до невеликого збільшення інтенсивності свічення іонів Eu^{3+}, а подальше збільшення вмісту цинку послаблює свічення ліній, зумовлених *f-f* переходами в іонах Eu^{3+}. Іони Eu^{3+} у твердих розчинах – як в галатах магнію, так і цинку – розташовані в октаедричних позиціях з низькою симетрією.

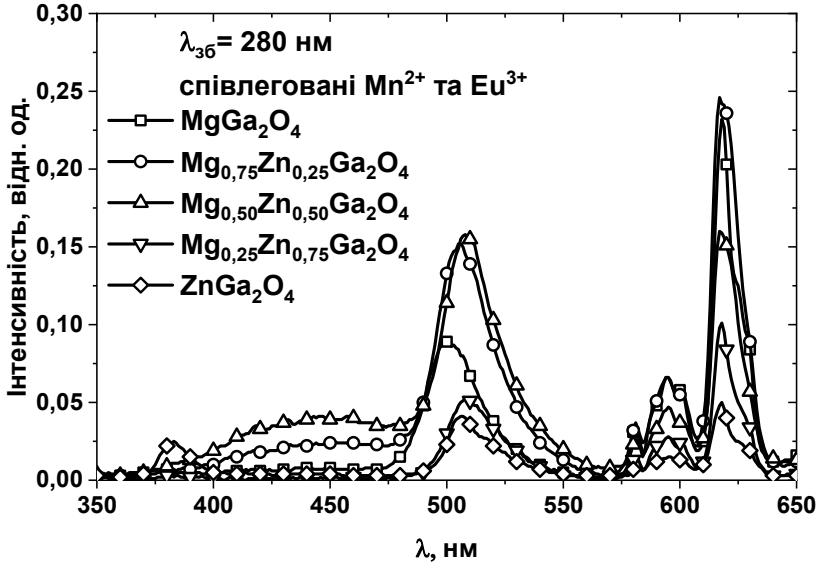


Рис. 9. Спектри свічення керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 280 нм

Через відсутність інверсії структури у сполуці галату цинку, змішування двох шпінелей (цинку і магнію) призводить до зростання симетрії кристалічної структури та зменшення кількості точкових дефектів, що в свою чергу суттєво впливає на люмінесцентні властивості матриці. Звідси можна очікувати, що при зміні складу у напрямку від $MgGa_2O_4$ до $ZnGa_2O_4$ буде спостерігатися зменшення інтенсивності люмінесценції матриці. Дійсно, кераміка $ZnGa_2O_4$ демонструє менш інтенсивне свічення матриці, ніж $MgGa_2O_4$. Втім, додавання $ZnGa_2O_4$ (x = 0,25; 0,50) до $MgGa_2O_4$, викликає зростання люмінесценції матриці (**рис. 10**). Оскільки величина постійної кристалічної ґратки галату цинку суттєво більша, ніж у галату магнію, що відповідає більшим міжатомним відстаням, то це призводить до сильного спотворення кристалічної ґратки і створює велику кількість структурних дефектів у твердих розчинах $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$. Такі дефекти відповідають за люмінесценцію матриці, яка збуджується в області краю фундаментального поглинання.

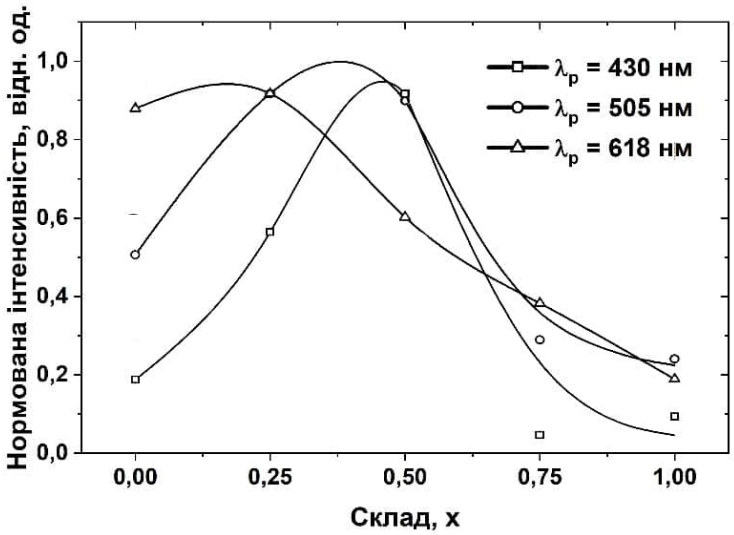


Рис. 10. Зміна інтенсивності свічення окремих смуг в залежності від складу керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 280 нм

Необхідно зазначити, що смуги збудження всіх типів люмінесценції, що спостерігаються в досліджуваних зразках, перекриваються в УФ ділянці спектра. Враховуючи це, можна отримати необхідний колір за допомогою зміни складу керамік люмінофорів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, не змінюючи довжини хвилі збудження. На **рис. 11** представлені хроматичні діаграми світності керамік твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль % Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 280 нм. Суцільна синя крива вказує на температурне свічення абсолютно чорного тіла, а точки A, B, C, E вказують на колір свічення стандартних освітлювачів. D_{65} – це точка ахроматичного білого кольору. Свічення усіх керамік твердих розчинів розміщене ближче до центру діаграми. Зразки з x = 1,0 і 0,75 показують жовтий колір свічення, решту зразків показують колір свічення, близький до випромінювання абсолютно чорного тіла. Тому їх можна розглядати як кераміки з кольором свічення, близьким до білого. Точка, яка відповідає свіченню кераміки $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, розміщена найближче до точки ахроматичного білого кольору E.

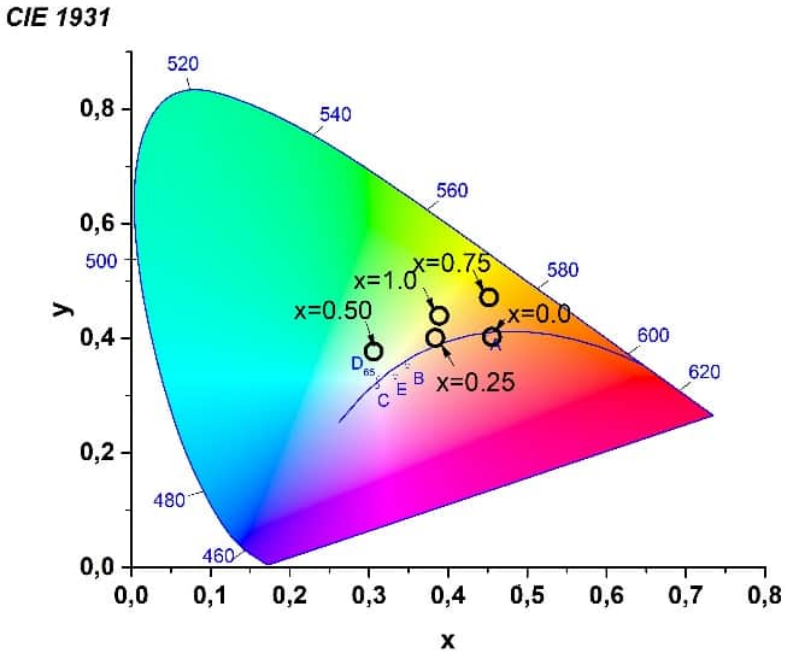


Рис. 11. Хроматична діаграма світності керамічних зразків $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} та Eu^{3+} при збудженні випромінюванням на $\lambda_{зб}$ = 280 нм

При використанні діодів із глибоким УФ-випромінюванням ($\lambda_{випр}$ від 240 нм) кераміки $MgGa_2O_4$, $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Ga_2O_4$, $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$, одночасно леговані іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, можуть бути використані як люмінофори білого свічення при збудженні випромінюванням в околі 280 нм.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Синтезовано кераміки $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$, а також тверді розчини $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ (x = 0÷1.0), одночасно леговані іонами Mn^{2+} (0,05 моль %) і Eu^{3+} (0÷8 моль %). Методами Х-променевої дифракції та трансмісійної електронної мікроскопії підтверджено кристалічну структуру шпінелі у всіх керамікаx та оцінено розміри кристалічних зерен. Методом спектроскопії часів життя позитронів виявлено наявність у структурі синтезованих керамік катіонних вакансій та їхніх комплексів.
2. З'ясовано, що природа смуги свічення матриці у всіх досліджуваних керамікаx $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ та $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} та одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, є складною і пов'язана зі структурними дефектами, зокрема, вакансіями кристалічної ґратки ($V^*_{Mg/Zn}, V^*_{Ga}, V^*_O$), катіонами Ga^{3+}, розташованими в спотворених октаедричних позиціях, антиструктурними дефектами та комплексами дефектів. Ці дефекти визначають складну форму кривих термостимульованої люмінесценції досліджуваних зразків галату магнію.
3. Підтверджено домінування рекомбінаційного механізму збудження іонів Mn^{2+} у всіх досліджуваних керамікаx. При зростанні концентрації іонів цинку у твердому розчині $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ (x = 0÷1.0) спостерігається збільшення внеску *d-d* переходів у збудження люмінесценції іонів Mn^{2+}. Свічення іонів Mn^{2+} в асиметричній смузі з максимумом в околі 505 нм зумовлене переходами між рівнями $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$.
4. Свічення іонів Eu^{3+} у всіх досліджуваних керамікаx зі структурою шпінелі відповідає $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ переходам у $4f^6$ конфігурації цих іонів. Домінуюча лінія випромінювання при 617 нм зумовлена $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ електричним дипольним переходам. Величина відношення інтенсивностей ліній електричних та магнітних дипольних переходів ($I_{^5D_0 - {}^7F_2} / I_{^5D_0 - {}^7F_1}$) відображає спотворення октаедричних позицій, яке викликане відмінністю розмірів іонних радіусів Eu^{3+} та Ga^{3+}.
5. З'ясовано оптимальну концентрацію іонів Eu^{3+} для сполук галатів магнію і цинку, при якій досягається максимальна інтенсивність свічення європію , що становить 4 і 3 моль % відповідно. Легування керамік $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} і $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} іонами Eu^{3+} з концентраціями 2÷8 моль % впливає на інтенсивність смуг свічення матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+}, проте не змінює їхньої форми та спектрального положення. Скорочення постійної часу загасання люмінесценції іонів Mn^{2+} після одночасного легування іонами Eu^{3+} керамік $MgGa_2O_4$ вказує на наявність перенесення енергії між іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}.

6. Встановлено, що у твердих розчинах $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} збільшується кількість точкових дефектів при зростанні вмісту цинку, що зумовлює спотворення кристалічної структури через відмінність параметрів елементарної комірки галатів магнію та цинку і суттєво впливає на інтенсивність свічення матриці. Смуга, що пов'язана з перенесенням заряду, домінує над смугами збудження, зумовлених *f-f* переходами іонів Eu^{3+} в кераміках твердих розчинів.

7. Одночасне збудження люмінесценції матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} призводить до свічення у "синій", "зеленій" та "червоній" ділянках видимого спектру відповідно. Змінюючи склад керамік твердого розчину $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} (x = 0÷1,0) можна отримати люмінофори, які демонструють свічення у широкому колірному діапазоні. Найбільш перспективними для практичного застосування є кераміки твердих розчинів $Mg_{0,25}Zn_{0,75}Ga_2O_4$ і $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$, одночасно леговані іонами 0,05 моль % Mn^{2+} і 4 моль % Eu^{3+}, які при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 280 нм демонструють колір, близький до випромінювання абсолютно чорного тіла при температурі 3700 К.

Перелік основних опублікованих праць за темою дисертації

1. **Кравець О. П**. Термостимульована люмінесценція та термостимульована деполяризація у шпінелях $MgGa_2O_4$ / О. П. Кравець, Р. М. Лис, О. В. Цвєткова, А. П. Лучечко, Б. В. Павлик // Журнал фізичних досліджень.– 2018. – Т. 22. – С. 1602 (1-7).
2. 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(1). – С. 01003 (1-6).
3. Luchechko A. Synthesis and luminescent properties of magnesium gallate spinel doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / A. Luchechko, **O. Kravets** // Phys. Status Solidi C. – 2017. – Vol. 14 (1-2). – P. 1600146 (1-5).
4. 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.
5. 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. Luchecko, **O. Kravets** // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 192. – P. 11-16.
6. Luchechko A. et al., 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.
7. Sugak D. 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. – October 2-5, 2018. – Riga, Latvia, 2018. – P. 161.
8. **Kravets O**. Luminescence and Nanopores in Spinel $ZnGa_2O_4$ Ceramics Doped with Mn^{2+} Ion / 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.

9. Ingram A. PAL investigations of un-doped and Eu^{3+} doped $MgGa_2O_4$ spinels / A. Ingram, H. Klym, O. Shpotyuk, A. Luchechko, **O. Kravets** // International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2018. – August 27-30, 2018. – Kyiv, Ukraine. – P. 284.
10. **Kravets O**. Low-temperature luminescence of $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_0$ solid solutions co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / O. Kravets, O. Tsvetkova, I. I. Syvorotka, A. Vaskiv, A. Luchechko // IX International Conference for Professionals & Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS". – June 4-8, 2018. – Kharkiv, Ukraine. – P. 176.
11. Партика Ю. Спектрально-кінетичні характеристики кераміки $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі / Ю. Партика, **О. Кравець**, А. Васьків, О. Цвєткова, А. Лучечко // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018. – 15-17 травня, 2018 р. – Львів, Україна. – С. В13.
12. **Kravets O**. Morphology and optical-luminescence investigations of $ZnGa_2O_4$ spinel compound co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / O. Kravets, O. Zaremba, I. Oshchapovsky, Ya. Shpotyuk, A. Luchechko, K. Szmuc, J. Cebulski // International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2017. – August 23-26, 2017. – Chernivtsi, Ukraine. – P. 562.
13. Luchechko A. Luminescence investigations of $ZnGa_2O_4$ polycrystals co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / A. Luchechko, **O. Kravets**, O. Tsvetkova, A. Vaskiv // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2017. – May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine. – P. 151.
14. **Кравець О**. Особливості низькотемпературної люмінесценції сполук $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ співлегованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} / О. Кравець, І. Лазорик, Д. Табака, А. Васьків // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2017. – 16-18 травня, 2017 р. – Львів, Україна. – С. В4.
15. **Кравець О. П.** Дослідження люмінесцентних властивостей сполук $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ зі структурою шпінелі активованих іонами Mn^{2+} / О. П. Кравець, А. П. Лучечко, О. В. Цвєткова, А. П. Васьків // VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2016). – Серпень 27-30, 2016. – Львів – Чинадієво, Україна. – 221-224 с.
16. **Kravets O.** 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. – P. 109.
17. Luchechko A. Luminescence properties of $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ solid solution co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / A. Luchechko, **O. Kravets**, L. Kostyk, O. Tsvetkova // 19th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM2016. – July 10-15, 2016. – Lion, France. – Th-P-41.
18. Luchechko A., 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. – September 20-25, 2015. – Tartu, Estonia. – Tu-P-42.

19. Luchechko A., 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 Solidis. – September 12-15, 2015. – Lviv, Ukraine. – P. 42.
20. **Кравець О.** Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі активованого іонами Mn^{2+} / О. Кравець, А. Лучечко, Л. Костик, О. Цвєткова, О. Тузяк // VII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2015). – 27-30 серпня, 2015. – Львів – Чинадієво, Україна. – 181-184 с.
21. Кравець О. Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі активованого іонами Eu^{3+}/ О. Кравець, А. Лучечко, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжн. конф. студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА. – 13-15 травня, 2015 р. – Львів, Україна. – С. В9.

Анотація

Кравець О. П. *Люмінесценція галатів магнію та цинку легованих марганцем та європієм.* – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 «фізика напівпровідників і діелектриків». – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вивченню оптико-люмінесцентних характеристик сполук галатів магнію і цинку ($MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$) зі структурою шпінелі та їхніх твердих розчинів ($Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, x = 0÷1.0) при одночасному легуванні іонами марганцю і з різною концентрацією іонів європію, встановленню ролі дефектів кристалічної ґратки у формуванні центрів люмінесценції та процесах перенесення енергії збудження. Отримані результати є важливими, перш за все, при застосуванні цих сполук як люмінофорів різного кольору свічення.

Методом Х-променевої дифракції із застосуванням аналізу Рітвельда встановлено, що усі отримані кераміки володіють структурою шпінелі. За допомогою спектроскопії часів життя позитронів у структурі досліджуваних зразків було виявлено катіонні вакансійні та мультивакансійні дефекти, а також підтверджено впровадження іонів Eu^{3+} у матрицю шпінелі.

Показано, що люмінесценція матриці та іонів Mn^{2+} у сполуках $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} та одночасно легованих іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}, збуджується в області краю фундаментального поглинання. Кераміка твердого розчину $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} показує на порядок вищу інтенсивність збудження смуги люмінесценції матриці, що зумовлено значною кількістю точкових дефектів. У всіх одночасно легованих керамік шпінелей іони Eu^{3+} збуджуються в широкій смузі, пов'язаній з перенесенням заряду (O^{2-}-Eu^{3+}) та вузьких лініях, зумовлених внутрішньоцентровими переходами.

Спектри фотолюмінесценції усіх керамік галатів, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, демонструють смуги свічення матриці (350-475 нм), іонів Mn^{2+} (475-575 нм) та Eu^{3+} (575-650 нм) при збудженні в області краю фундаментального

поглинання. Введення іонів Eu^{3+} та збільшення їхньої концентрації впливає на інтенсивність усіх смуг свічення, проте не змінює їхню форму та спектральне положення. Встановлено, що величини концентрації європію 4 і 3 моль % є оптимальними у кераміках $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} і $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} відповідно. Збільшення вмісту іонів Eu^{3+} призводить до послаблення інтенсивності люмінесценції матриці одночасно легованих галатів магнію та цинку. У галаті магнію інтенсивність випромінювання іонів Mn^{2+} зростає при введенні іонів Eu^{3+} і досягає максимуму при концентрації 5 моль %. Натомість, у галаті цинку інтенсивність свічення Mn^{2+} різко спадає при введенні європію. Отримані залежності вказують на наявність перенесення енергії між матрицею, іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}. Введення іонів європію призводить до зменшення постійної часу загасання люмінесценції іонів Mn^{2+} і підтверджує припущення про перенесення енергії між іонами активатора.

Проведені розрахунки координат на хроматичних діаграмах світності показали, що всі кераміки демонструють варіацію кольорів свічення від синього до червоного. Зміна кольору свічення може здійснюватися зміною складу керамік та концентрації активатора. Зважаючи на це, досліджувані кераміки галатів магнію, цинку та твердих розчинів на їхній основі, одночасно леговані іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, запропоновано для використання як люмінофорів з можливістю контролю кольору свічення.

Ключові слова: люмінесценція, галат магнію, галат цинку, шпінель, європій, марганець, твердий розчин, структура, структурні дефекти.

Аннотация

Кравець О. П. *Люминесценция галлата магния и цинка легированных марганцем и европием.* – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 «физика полупроводников и диэлектриков». – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2019.

Диссертационная работа посвящена изучению оптико-люминесцентных характеристик соединений галлата магния и цинка ($MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$) со структурой шпинели и твердых растворов на их основе ($Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, x = 0÷1,0), при совместном легировании ионами марганца и различными концентрациями ионов европия, определению роли дефектов кристаллической решетки в формировании центров люминесценции и в процессах переноса энергии возбуждения. Полученные результаты имеют ценность, прежде всего, для применения данных соединений в качестве люминофоров различного цвета свечения.

Методом Х-лучевой дифракции с применением анализа Ритвельда установлено, что все полученные керамики имеют структуру шпинели. С помощью спектроскопии времени жизни позитронов в структуре исследуемых шпинелей были обнаружены катионные вакансионные и мультивакансионные дефекты, а также подтверждено успешное вхождение ионов Eu^{3+} в матрицу шпинелей.

Показано, что люминесценция матрицы и ионов Mn^{2+} в соединениях $MgGa_2O_4$ и $ZnGa_2O_4$, легированных ионами Mn^{2+} и совместно легированных ионами Mn^{2+} и Eu^{3+}, возбуждается в области края фундаментального поглощения. Керамика твердого раствора $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} обладает на порядок высшей интенсивностью возбуждения полосы люминесценции матрицы, что вызвано большим количеством структурных дефектов. Во всех керамиках совместно легированных шпинелей ионы Eu^{3+} возбуждаются в широкой полосе переноса зарядов (O^{2-}-Eu^{3+}) и узких линиях, обусловленных внутризонными переходами.

Спектры фотолюминесценции всех керамик галлатов, совместно легированных ионами Mn^{2+} и Eu^{3+}, демонстрируют полосы свечения матрицы (350-475 нм), ионов Mn^{2+} (475-575 нм) и Eu^{3+} (575-650 нм). Введение ионов Eu^{3+} и увеличение их концентрации влияет на интенсивность всех полос свечения, однако не меняет их характера и спектрального положения. Установлено, что 4 и 3 моль % являются оптимальными значениями концентрации европия в керамиках $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} и $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} соответственно. Увеличение содержания ионов Eu^{3+} приводит к ослаблению интенсивности люминесценции матрицы совместно легированных галлатов магния и цинка. В галлате магния интенсивность излучения ионов Mn^{2+} возрастает при введении ионов Eu^{3+} и достигает максимума в пределах 5 моль %. Зато в галлате цинка интенсивность свечения Mn^{2+} резко падает при введении европия. Полученные зависимости указывают на наличие переноса энергии между матрицей, ионами Mn^{2+} и Eu^{3+}. Введение ионов европия вызывает уменьшение постоянной времени затухания люминесценции ионов Mn^{2+} и подтверждает предположение об энергетическом взаимодействии между ионами активатора.

Проведенные расчеты координат на хроматических диаграммах свечения показали, что все керамики демонстрируют вариации цвета свечения от синего до красного. Изменение цвета свечения может осуществляться изменением состава керамик и концентрации примесей. Основываясь на этом, керамики галлата магния, цинка и их твердых растворов при совместном легировании ионами марганца и европия предложены для использования в качестве люминофоров с возможностью контроля цвета свечения.

Ключевые слова: люминесценция, галлат магния, галлат цинка, шпинель, европий, марганец, твердый раствор, структура, структурные дефекты.

Abstract

Kravets O. P. *Luminescence of magnesium and zinc gallate doped with manganese and europium.* – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for the candidate of physics and mathematical sciences degree, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2019.

This thesis dedicated to investigate the effect of co-doping with Mn^{2+} and different concentration of Eu^{3+} ions on the optical-luminescent properties of magnesium and zinc gallate compounds ($MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$) with spinel structure and solid solutions of these

compounds ($Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$), and to establish the role of crystal structure defects in light emission and excitation energy transition processes for application of these compounds as phosphor materials with multiple emission colors.

The single phase spinel structure of all obtained ceramic materials was testified by X-ray diffraction measurements with application of Rietveld refinement. Positron annihilation time spectroscopy revealed cation vacancy and multi-vacancy defects in the structure of investigated spinels and verified successful incorporation of Eu^{3+} ions into the spinel host.

The luminescence of matrix and Mn^{2+} ions in the $MgGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$ compounds were found to be excited in the region of fundamental absorption edge. The ceramics of the $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} solid solution exhibits an order higher excitation intensity of the matrix luminescence band due to large number of structural defects. In all of the co-doped ceramic samples the Eu^{3+} ions were excited in the broad charge transfer band (O^{2-}-Eu^{3+}) and narrow lines of intracenter transitions in Eu^{3+} ions.

The photoluminescence emission spectra of all gallate ceramic samples co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions show emission bands of matrix (350-475 nm), Mn^{2+} ions (475-575 nm), and Eu^{3+} ions (575-650 nm). It has been shown that incorporation of Eu^{3+} ions and rising of their concentration affects all of the observed luminescence bands. However, it changes neither character and spectral position. An optimal concentration of europium ions was found for $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} and $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} ceramics, taking values approximately 4 and 3 mol.%, respectively. The increase of the Eu^{3+} ions concentration leads to suppression of the matrix luminescence intensity in co-doped magnesium and zinc gallate compounds. However, the emission intensity of Mn^{2+} ions increases with the introduction of Eu^{3+} ions and reaches a maximum around 5 mol.% in the magnesium gallate compound. The obtained concentration dependences indicate energy transfer between the matrix, the $Mn^{2+,}$ and Eu^{3+} ions. The reduction of the luminescence decay constant of Mn^{2+} ions after co-doping with Eu^{3+} ions confirms the assumption about the energy interaction between activator ions.

The coordinates of luminosity CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) diagram were calculated and showed that all ceramics exhibit variation of the emission color from blue to red. The color modification can be employed either by changing the composition of gallate ceramics or by tuning concentration of activator ions. This reveals that investigated ceramics of magnesium and zinc gallates together with their solid solutions co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions can be used for application as phosphors with possibility of controlling the emission color.

Key words: luminescence, magnesium gallate, zinc gallate, spinel, europium, manganese, solid solution, structure, structure defects.