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

Кравець Олег Петрович

УДК 535.3, 538.9;

ДИСЕРТАЦІЯ

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ГАЛАТІВ МАГНІЮ ТА ЦИНКУ ЛЕГОВАНИХ МАРГАНЦЕМ ТА ЄВРОПІЄМ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

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

Науковий керівник Лучечко Андрій Петрович, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Львів - 2019

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.

Тривалий час керамічні матеріали привертають інтерес дослідників завдяки простоті отримання та варіації властивостей, придатних для подальшого впровадження у різних галузях науки і техніки. Перспективними у застосуванні як люмінесцентні матеріали є магній- і цинк-галієві шпінелі ($MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$). Легування іонами перехідних металів та рідкісноземельних елементів використовується для зміни властивостей матриць люмінофорів, а легування галатів магнію та цинку, іонами рідкісноземельних елементів почали здійснювати в останнє десятиліття. Одночасне легування іонами марганцю та європію не проводилося до даного часу.

Використання комбінації випромінювання двох активаторних іонів та свічення матриць $MgGa_2O_4$ або $ZnGa_2O_4$ дозволило отримати матеріали із змінним кольором свічення при використанні різних збуджень та концентрацій активатора. Беручи до уваги складність дефектної структури та різноманіття точкових дефектів, постає питання впливу рідкісноземельних іонів на структуру та люмінесцентні властивості галатів із структурою шпінелі.

Серії керамік $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 0÷8 моль% Eu^{3+}, $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 0÷8 моль% Eu^{3+} та твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль %

Mn^{2+}, 4 моль % Eu^{3+} (x = 0÷1,0) були отримані методом високотемпературного твердофазного синтезу. Встановлено, що усі отримані кераміки володіють структурою шпінелі. Показано, що для керамік твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} зміна сталої кристалічної ґратки при зміні складу зразків володіє лінійною залежністю та підтверджує справедливість закону Веґарда для даної системи твердих розчинів.

Електронний дифракційний аналіз та трансмісійна електронна мікроскопія високої роздільної здатності показали, що дифракційні максимуми та міжатомні відстані відповідають міжплощинним віддалям у структурі шпінелі сполук галату магнію та цинку. Елементний аналіз підтвердив гомогенний розподіл компонент складу, а отримані зображення елементного складу показали рівномірний розподіл іонів Eu^{3+} у кераміках $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}. За допомогою спектроскопії часів життя позитронів виявлено анігіляцію позитронів на катіонних вакансіях та мультивакансійних дефектах. У кераміках одночасно легованих Mn^{2+} і Eu^{3+} встановлено зменшення інтенсивності та скорочення часу анігіляції на порожнинах радіусом в декілька ангстрем порівняно з кераміками легованими тільки іонами Mn^{2+}, що підтверджує успішне впровадження іонів Eu^{3+} у структуру шпінелей.

Дослідження спектрів оптичного поглинання у сполуках галатів магнію та цинку проводилося на кераміках легованих 0,05 моль% іонів Mn^{2+} і кераміках одночасно легованих 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+}. Показано, що для зразків $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} спостерігається інтенсивна смуга поглинання в УФ-спектральній ділянці, максимум якої зміщується у область більших довжин хвиль від 225 до 240 нм від галату магнію до галату цинку, відповідно. Даний спектральний зсув відбувається за рахунок зміни ширини забороненої зони (E_g). Згідно оцінки, для галатів легованих іонами марганцю E_g зменшується від 4,8 ($MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}) до 4,6 еВ ($ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}). На спектрах поглинання керамік галатів магнію і цинку одночасно легованих марганцем та європієм, УФ-смуга поглинання дещо зміщена у область більших довжин хвиль за рахунок перекриття зі смугою перенесення заряду від

аніонів оксигену до іонів Eu^{3+}. Також на спектрах оптичного поглинання одночасно легованих керамік спостерігаються тонкі лінії поглинання зумовлені *f-f* переходами у іонах Eu^{3+}.

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. Іони Mn^{2+} показують інтенсивне збудження в околі краю фундаментального поглинання, що вказує на рекомбінаційну природу збудження люмінесценції цих іонів. Крім того, смуга збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} має перегин в околі 280 нм, викликаний перенесенням заряду від O^{2-} до іонів Mn^{2+}. У всіх кераміках, одночасно легованих шпінелей, іони Eu^{3+} збуджуються в широкій смузі перенесення заряду з максимумом в околі 290 нм та вузьких лініях, зумовлених внутрішньоцентровими *f-f* переходами. Основна лінія збудження люмінесценції спостерігається на 393 нм і відповідає переходам $^7F_0$-$^5L_6$.

На спектрах люмінесценції усіх керамік спостерігається широка смуга свічення матриці, яка простягається від ближнього УФ до синього спектрального діапазону (360-475 нм). Інтенсивність даної смуги невелика і зменшується при переході від керамік $MgGa_2O_4$ до $ZnGa_2O_4$. Свічення матриці викликане наявністю в кристалічній структурі точкових дефектів, зокрема дефектів вакансійного типу. Наявність дефектів антиструктури у шпінелі галату магнію підсилює люмінесценцію матриці у цій сполуці. Іони Mn^{2+} викликають появу інтенсивної смуги свічення з максимумом в околі 505 нм, яка відповідає $^4T_1$-$^6A_1$ переходам у іонах Mn^{2+} та проявляє асиметрію на довгохвильовому краю, що є результатом дії кристалічного поля на іони марганцю і розщепленням збудженого стану $^4T_1$ на два підрівні. Дослідження низькотемпературної люмінесценції дозволило встановити, що і свічення матриці, і випромінювання іонів Mn^{2+} володіють рекомбінаційною та внутрішньоцентровою природою, відповідний вклад змінюється залежно від складу кераміки та довжини хвилі збудження. Проведені виміри

термостимульованої люмінесценції показали комплексну будову отриманих кривих і дозволили встановити, що структурні дефекти та їх комплекси беруть участь у процесах люмінесценції матриці, а також випромінювання іонів Mn^{2+}.

Введення іонів європію у структуру шпінелей $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} викликає появу у спектрах свічення вузьких ліній, що відповідають переходам $^5D_0$-^7F_j (j = 0, 1, 2) у $4f^6$ конфігурації іонів Eu^{3+}. Основна лінія свічення іонів Eu^{3+} спостерігається на 618 нм і відповідає переходам $^5D_0$-$^7F_2$. Зважаючи, що у цих спектрах свічення іонів Eu^{3+} електричний дипольний перехід $^5D_0$-$^7F_2$ домінує над магнітним дипольним переходом $^5D_0$-$^7F_1$, відношення інтенсивностей ліній свічення зумовлених цими переходами вказує на високу асиметрію оточення у позиціях розміщення іонів Eu^{3+}. У той же час, наявність переходу $^5D_0$-$^7F_0$, забороненого у позиціях з інверсною симетрією, вказує на те що іони європію розміщені у спотворених октаедричних позиціях катіонної підґратки.

Встановлено, що величини концентрації європію 4 і 3 моль % є оптимальними у керамiках $MgGa_2O_4$: 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 (стандарт CIE 1931) показали, що усі досліджені керамiки демонструють варіацію кольорів свічення від синього до червоного. Зміна кольору свічення може здійснюватися зміною складу керамік та концентрації активатора. Винятковим випадком є керамiка $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, яка при $\lambda_{зб}$ = 280 нм демонструє колір свічення близький до ахроматичного білого кольору. 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 $MgGa_2O_4$, галат цинку $ZnGa_2O_4$, шпінель, європій Eu^{3+}, марганець Mn^{2+}, твердий розчин $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, кристалічна структура, структурні дефекти.

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.

About two decades ceramic materials have attracted much attention of researchers due to the simplicity of their synthesis and variation of properties suitable for further application in different fields of science and technology. The magnesium and zinc gallate compounds with spinel structure ($MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$) are materials perspective for application as phosphors. Despite that, the incorporation of transition metal and rare-earth element (RE) ions is a common method that used for modification of the matrix properties, doping of magnesium and zinc gallate with rare-earth ions started to be applied in the last decade, and co-doping with manganese and europium ions wasn't performed till now.

The combination of emission of two activator types and $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ matrixes gave a possibility to obtain materials with changeable emission color by using different excitation wavelengths. The question of RE doping influence the structure and luminescence properties of magnesium and zinc gallates has appeared after considering the complexity of the defect structure and variation of point defects. These features can impact the future application of gallate spinels.

The series of ceramic samples of $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ compounds co-doped with 0.05 mol.% Mn^{2+}, 0÷8 mol.% Eu^{3+} and their solid solutions $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0.05 mol.% Mn^{2+}, 4 mol. Eu^{3+} ($x = 0 \div 1.0$) have been synthesized via high-temperature solid-state

reaction technique. The spinel structure was testified in all of the ceramic samples. The variation of the lattice parameter in solid solution ceramics ($Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0.05 mol.% Mn^{2+}, 4 mol.% Eu^{3+}) was found to follow a linear character, that proves the Vegard's law for this solid solution system.

Electronic diffraction analysis and high-resolution transmission electron microscopy showed that the diffraction maxima and interatomic distances correspond to spinel structure. The energy-dispersive X-ray spectroscopy confirmed the homogeneous distribution of the composition components. The obtained images show a uniform distribution of Eu^{3+} ions in ceramics of magnesium and zinc gallate compounds. Positron annihilation time spectroscopy revealed positron annihilation on cation vacancy and multi-vacancy defects. The decrease in the intensity and reduction of the annihilation time on cavities with a radius of several angstroms was revealed in the co-doped ceramics with respect to Mn^{2+} doped ceramics, which testifies successful incorporation of Eu^{3+} ions into the spinel structure.

Optical absorption spectroscopy in magnesium and zinc gallate compounds was carried out on ceramics of doped with 0.05 mol.% of Mn^{2+} ions, and co-doped with 0.05 mol.% of Mn^{2+} and 4 mol.% of Eu^{3+} ions. An intense absorption band deeply in the UV-spectral region was found in $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0.05 mol.% Mn^{2+} (x = 0; 1.0) samples. The maximum of that UV band is red-shifted from 225 to 240 nm from magnesium to zinc gallate spinels, respectively. This spectral shift occurs due to the difference in the value of the band gap energy (E_g). The band gap energies were estimated for all gallate compounds doped with manganese ions, showing decreases from 4.8 ($MgGa_2O_4$: 0.05 mol.% Mn^{2+}) to 4.6 eV ($ZnGa_2O_4$: 0.05 mol.% Mn^{2+}). The UV absorption band of co-doped ceramics is somewhat red-shifted due to overlapping with another band corresponding th transfer of charges from oxygen anions to Eu^{3+} ions. Sharp absorption lines are observed in the optical absorption spectra of co-doped ceramics ascribed to *f-f* transitions in Eu^{3+} ions.

The band of the matrix luminescence in the $MgGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$ compounds doped with Mn^{2+} ions, and co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions was found to be excited in the region of fundamental absorption edge and in a weaker band with a maximum around

360 nm. The ceramics of the solid solution $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} exhibits an order higher excitation intensity of the matrix luminescence caused by significant crystalline structure disorder as a result of the mismatch of lattice parameters and the ionic radii of magnesium and zinc. Mn^{2+} ions demonstrate intense excitation around of the fundamental absorption edge, indicating the recombination nature of the excitation of these ions. However, the excitation band of Mn^{2+} ions exhibits an overlap with another band around 280 nm caused by the band corresponding to the transfer of charges from O^{2-} to Mn^{2+} ions. The Eu^{3+} ions excited in the broad band with a maximum around 290 nm corresponding to transfer of charges and narrow lines of intracenter transitions. The dominant excitation line of *f-f* transitions is observed at 393 nm and relates to $^7F_0$-$^5L_6$ transitions.

A broad band of matrix luminescence extends from the near-UV to blue spectral range in photoluminescence spectra of all ceramics. The intensity of this band is low and decreases from $MgGa_2O_4$ to $ZnGa_2O_4$ ceramics. The matrix luminescence origins from point defects of crystalline structure, in particular, the vacancy type defects. The presence of antisite defects in magnesium gallate spinel enhances the matrix emission. The emission of Mn^{2+} ions is presented by an intense luminescence band with a maximum around 505 nm. This band corresponds to $^4T_1$-$^6A_1$ transitions in the Mn^{2+} ions and exhibits an asymmetry on the long-wavelength side which caused by effect of crystal field on the manganese ions that splits $^4T_1$ excited state into two sublevels. The study of low-temperature luminescence has shown that both matrix and Mn^{2+} ions luminescence bands have recombination and intracenter nature of excitation. These two mechanisms change their contribution to the corresponding emission depending on the composition of ceramics and excitation wavelength. The measurements of thermally stimulated luminescence showed the complex structure of the obtained curves and testified that point defects form defect complexes and involved in the emission processes of the matrix and Mn^{2+} ions.

The co-doping of the $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} spinels with europium ions causes the appearance of sharp emission lines corresponding to $^5D_0$-^7F_j (j = 0, 1, 2) transitions in the $4f^6$ configuration of Eu^{3+} ions. The dominant line of Eu^{3+} emission is

observed at 618 nm and corresponds to the $^5D_0$-$^7F_2$ transitions. Taking into consideration that $^5D_0$-$^7F_2$ electric-dipole transitions dominate over the $^5D_0$-$^7F_1$ magnetic-dipole transitions in the emission spectra of Eu^{3+} ions, the intensity ratio of corresponding lines indicates high asymmetry of the crystalline field in positions of Eu^{3+} ions. Altogether, the presence of $^5D_0$-$^7F_0$ transitions, that are forbidden in inverse symmetry sites, indicates that Eu^{3+} ions are located in highly distorted octahedral sites that normally occupied by Ga^{3+} cations.

It has been shown that incorporation of Eu^{3+} ions and increase of their concentration affects all of the observed luminescence types. 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 of leads to suppression of the matrix luminescence intensity in both co-doped spinel 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. Further increase of europium content suppresses the emission of manganese ions. The emission of Mn^{2+} ions decreases sharply after incorporation Eu^{3+} ions into the structure of $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}. The obtained concentration dependences suggest that energy transfer between the matrix, the $Mn^{2+,}$ and Eu^{3+} ions is highly possible. Investigation of Mn^{2+} and Eu^{3+} ions the luminescence kinetics showed a reduction of the decay constant of Mn^{2+} ions emission after co-doping with Eu^{3+} ions. This result 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 of the ceramics exhibits a variation of the emission color from blue to red. The luminescence color modification can be employed either by choosing the excitation wavelength or changing the composition of the co-doped ceramics. The remarkable case is $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} ceramics that shows the closest emission color to achromatic white when excited by 280 nm wavelength. 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 to control the emission color.

Key words: luminescence, magnesium gallate $MgGa_2O_4$, zinc gallate $ZnGa_2O_4$, spinel, europium Eu^{3+}, manganese Mn^{2+}, solid solution $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, crystal structure, structure defects.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ 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+} 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.

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). - Серпень 27-30, 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.

ЗМІСТ

ВСТУП 19

РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНИХ ШПІНЕЛЕЙ AB_2O_4 (A= Mg, Zn; B= Ga, Al) 26

1.1 Кристалічна структура сполук AB_2O_4. Дефекти кристалічної ґратки та їх комплекси 26

1.2 Зонна будова сполук $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ 36

1.3 Оптико-люмінесцентні властивості галатів та алюмінатів зі структурою шпінелі 40

1.4 Активаторна люмінесценція іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} у структурі шпінелі 52

1.4.1 Люмінесценція $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ із домішкою іонів Mn^{2+} 52

1.4.2 Люмінесценція $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ із домішкою іонів Eu^{3+} 61

1.5 Термоактиваційні процеси у шпінелях галатів магнію та цинку 66

Висновки до розділу 1 72

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ СИНТЕЗУ ЗРАЗКІВ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ 73

2.1 Опис технології синтезу полікристалів сполук $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$ 73

2.2 Методики дослідження структури та фазового складу полікристалічних зразків 75

2.3 Дослідження морфології та елементного складу 75

2.4 Метод встановлення порожнинної структури керамік 76

2.5 Методики проведення оптико-люмінесцентних вимірів при УФ- та Х-променевому збудженнях 76

Висновки до розділу 2 80

РОЗДІЛ 3 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ОТРИМАНИХ КЕРАМІК ГАЛАТІВ МАГНІЮ ТА ЦИНКУ 81

3.1 Встановлення структури і фазового складу керамік $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ та їх твердих розчинів 81

3.2 Морфологія та елементний склад полікристалів галатів зі структурою шпінелі 86

3.3 Дослідження порожнинної структури зразків $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ із домішками іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} 93

Висновки до розділу 3 97

РОЗДІЛ 4 ОПТИКО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАЛАТУ МАГНІЮ ІЗ ДОМІШКАМИ ІОНІВ Mn^{2+} ТА Eu^{3+} 99

4.1 Дослідження спектрів оптичного поглинання та збудження фотолюмінесценції шпінелі $MgGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} 99

4.2 Дослідження спектрів фотолюмінесценції шпінелі $MgGa_2O_4$ одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} 103

4.3 Кінетики загасання домішкової фотолюмінесценції у сполуці $MgGa_2O_4$ 108

4.4 Аналіз спектрів фотолюмінесценції галату магнію, отриманих за температури рідкого азоту 111

4.5 Спектри люмінесценції сполук $MgGa_2O_4$ при збудженні Х-променями 114

4.6 Термостимульована люмінесценція у кераміках $MgGa_2O_4$ 116

Висновки до розділу 4 121

РОЗДІЛ 5 ОПТИКО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ $ZnGa_2O_4$ ТА $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ З ДОМІШКАМИ ІОНІВ Mn^{2+} І Eu^{3+} 123

5.1 Дослідження спектрів поглинання та збудження фотолюмінесценції шпінелі $ZnGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} 123

5.2 Дослідження спектрів фотолюмінесценції шпінелі $ZnGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} 128

5.3 Аналіз спектрів фотолюмінесценції галату цинку отриманих за температури рідкого азоту 132

5.4 Дослідження спектрів поглинання та збудження фотолюмінесценції твердих розчинів шпінелей $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} 134

5.5 Дослідження спектрів фотолюмінесценції керамік твердих розчинів шпінелей $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} 139

5.6 Аналіз спектрів фотолюмінесценції керамік твердих розчинів галату магнію та цинку, отриманих за температури рідкого азоту 147

Висновки до розділу 5 149

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ 151

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ 153

ДОДАТОК А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ 168

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

ЕДХ – енергетична дисперсійна Х-променева спектроскопія;

ЕПР – електронно парамагнітна резонансна спектроскопія;

УФ – ультрафіолетова спектральна ділянка;

РЕМ – растрова електронна мікроскопія;

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;

ТСЛ – термостимульована люмінесценція;

E_g – енергія ширини забороненої зони;

RE – rare-earth;

PL – photoluminescence;

CL – cathodoluminescence;

EL – electroluminescence;

UV – ultraviolet;

CIE – Commission Internationale de l'Éclairage.

ВСТУП

Актуальність теми. Серед перспективних матеріалів з високою ефективністю свічення розглядаються складні оксиди зі структурою шпінелі, зокрема алюмінати і галати магнію та цинку [1–3]. 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 [1, 4], а також у твердотільних оптичних квантових генераторах, сенсорах фізичних величин та люмінесцентних біомаркерах [5–7]. Можливість збуджувати люмінесценцію при прикладанні електричного поля відкриває перспективи їхнього використання у новітніх приладах відображення інформації [4, 8] та світлодіодних джерелах випромінювання [7, 9, 10].

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 [1, 4, 11]. 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 рідкісно-земельними 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 [104, 105, 107]. Спектри збудження і люмінесценції, а також криві термостимульованої люмінесценції отримані спільно з науковим керівником доц. Лучечком А. П. [101-103, 107, 108, 110, 121, 132]. 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 [101-103, 107, 108, 110, 121, 132], а також у написанні наукових статей та тез доповідей міжнародних конференцій [101-105, 107, 108, 110, 116, 119, 121-124, 126, 127, 130, 132, 140, 141, 144].

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. Перелік публікацій за темою дисертаційної роботи та апробація результатів на наукових конференціях наведена у Додатку 1.

У розділі 1 висвітлено основні відомості про кристалічну структуру, дефекти, зонну будову, оптико-люмінесцентні та термоактиваційні властивості галатів

магнію та цинку із домішками іонів марганцю та європію, а також актуалізовано проблематику досліджень та висвітлено мету даної роботи.

У розділі 2 описано технологію синтезу керамічних зразків та експериментальні методики дослідження, що застосовані для досягнення мети дисертаційної роботи.

Розділ 3 присвячений дослідженню кристалічної структури, фазового складу, морфології поверхні та порожнинної структури отриманих керамік.

У розділі 4 наведені експериментальні результати дослідження оптико-люмінесцентних властивостей, кінетики загасання люмінесценції, термостимульованої люмінесценції керамік $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, а також їхня інтерпретація. Представлено колірні діаграми свічення керамік $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} при різних довжинах хвиль збудження.

Розділ 5 присвячений дослідженню спектрів оптичного поглинання, збудження та люмінесценції керамік $ZnGa_2O_4$ одночасно легованих Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+}, а також твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} і 4 моль% Eu^{3+} ($x = 0 \div 1,0$). Показано зміну кольору свічення при зміні складу твердого розчину та довжини хвилі збудження.

РОЗДІЛ 1
ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНИХ ШПІНЕЛЕЙ AB_2O_4 (A= Mg, Zn; B= Ga, Al)

1.1 Кристалічна структура сполук AB_2O_4. Дефекти кристалічної ґратки та їх комплекси

Оксидні сполуки із загальною формулою AB_2O_4, що кристалізуються у структуру мінералу шпінелі, відомого як $MgAl_2O_4$, формують велику групу тринарних сполук. Матеріали зі структурою шпінелей належать до кубічної сингонії і володіють об'ємною елементарною коміркою, що містить 8 атомів типу А, 16 атомів типу В та 32 атоми оксигену. В ідеальному випадку позиції атомів оксигену стабільні, проте розміщення катіонів А та В залежить від багатьох факторів, що призводить до суттєвих відмінностей у властивостях сполук з даним структурним типом.

Зазвичай, радіус аніонів оксигену є більший у порівнянні з радіусами катіонів, тому структуру шпінелі можна наближено розглядати як щільну упаковку аніонів O^{2-}, у якій катіони A^{2+} та B^{3+} займають певні проміжні положення. Кожна елементарна комірка шпінелі містить 8 формульних одиниць AB_2O_4 ($MgAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$), а отже 32 аніони O^{2-}. Така щільна упаковка містить 64 положення оточених 4-а аніонами O^{2-} (координаційне число 4, тетраедричне положення) та 32 положення оточених 6-а аніонами O^{2-} (координаційне число 6, октаедричне положення). У структурі шпінелі заповнені тільки 8 тетраедричних та 16 октаедричних позицій. Інші, не зайняті позиції, можуть бути заповнені у межах стабільності структури, при високих температурах та тисках [12]. Отже, комірка шпінелі може бути представлена сумою гранецентрованих кубів А та В, де куб А містить Mg_2O_4 (Mg у тетраедричній координації), а куб В містить Al_4O_4 (Al у октаедричній координації). На **рис. 1.1** представлено елементарну комірку структури шпінелі.

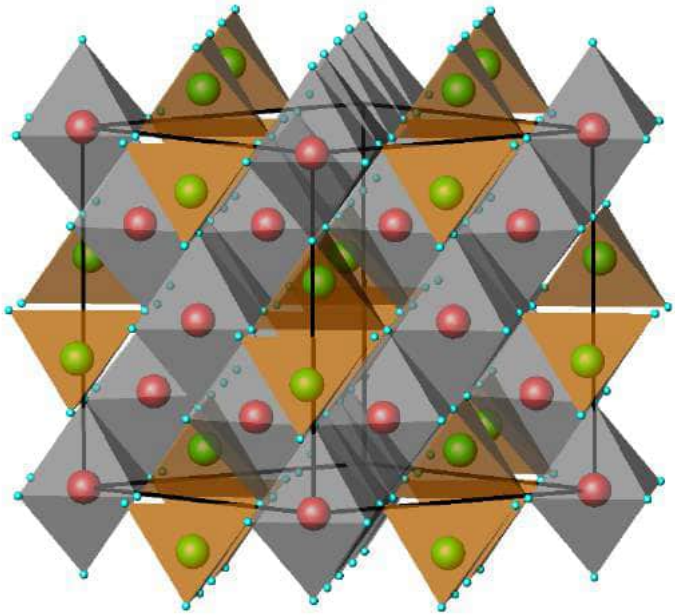


Рис. 1.1 Зображення елементарної комірки шпінелі на прикладі сполуки $MgGa_2O_4$. Координаційні багатогранники MgO_4 (помаранчевий тетрагедрон) та GaO_6 (сірий октагедрон). Катіони Mg^{2+} відзначені зеленим, а катіони Ga^{3+} червоним

У реальних сполуках спостерігається незначна деформація катіонних підґраток таким чином, що октаедричний куб дещо розширений, а тетраедричний стиснений [13].

Розглядаючи сполуки зі структурою шпінелі як твердий розчин двох простих оксидів $AO \cdot nB_2O_3$ ($MgO \cdot nAl_2O_3$, $MgO \cdot nGa_2O_3$, $ZnO \cdot nGa_2O_3$) і взявши до уваги, що у структурі шпінелей більшість тетраедричних та октаедричних позицій залишаються незаповненими, можна припустити, що такі сполуки можуть формуватися у широких стехіометричних межах [14, 15].

До сьогоднішнього часу немає робіт із детального вивченими чи систематизованими даними стосовно формування сполуки галату магнію, аналогічні дані для галату цинку відсутні. Найбільш детальною роботою, що присвячена термодинамічній оцінці формування декількох хімічних систем, зокрема й Ga-Mg-O, є стаття М. Зінкевича та ін. [16]. В цій роботі було наведено фазову діаграму для системи $MgO\text{-}Ga_2O_3$ (**рис. 1.2**).

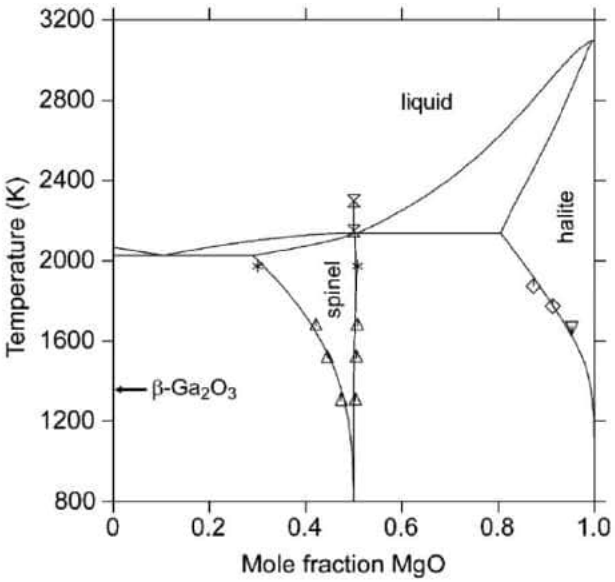


Рис. 1.2 Фазова діаграма системи оксидів MgO та Ga_2O_3. Шкала абсцис вказана у молярних відсотках [16–20]

Згідно оцінки методом оптичної пірометрії, температура плавлення $MgGa_2O_4$ становить 1950 ± 75 °C [20], що на 250 К нижче за $MgAl_2O_4$ [15]. За допомогою Х-променевого дифракційного аналізу було встановлено, що структура шпінелі у системі MgO-Ga_2O_3 володіє гомогенністю в температурних межах від 1300 до 1673 К [17]. Проте, в іншому дослідженні показано, що гомогенний матеріал магній галієвої шпінелі існує аж до температури плавлення і може бути успішно отриманий вже при 1200 К за умови жорсткого контролю процесу синтезу (**рис. 1.2**) [16].

Катіони у сполуках AB_2O_4 можуть розміщуватися у нормальному та інверсному порядку, поділяючи ці сполуки на два відповідних класи. Представником нормальних шпінелей може бути галат та алюмінат цинку ($ZnGa_2O_4$, $ZnAl_2O_4$), а представником інверсних шпінелей є галат та алюмінат магнію ($MgGa_2O_4$, $MgAl_2O_4$). У елементарній комірці нормальної шпінелі усі катіони B^{3+} розміщені у октаедричних позиціях із точковою симетрією групи D_{3d}, а усі катіони A^{2+} розміщені у тетраедричних позиціях із точковою симетрією T_d. Розділивши дужками катіони, що займають тетраедричні () та октаедричні {} положення, загальна формула нормальної шпінелі матиме вигляд $(A)\{B_2\}O_4$. В той же час, у елементарних комірках інверсних шпінелей, певна кількість катіонів A^{2+}

займають октаедричні позиції, заміщуючи катіони B^{3+}, а еквівалентна кількість катіонів B^{3+} заповнюють вільні тетраедричні позиції. Дана відносна кількість катіонів, що взаємо заміщують одне одного, називається ступенем, індексом або рівнем інверсії ***i***. Враховуючи цей фактор, загальна формула інверсної шпінелі із довільним ступенем інверсії буде виражена як $(A_{1-i}B_i)\{A_iB_{2-i}\}O_4$. Розглядаючи клас інверсних шпінелей, слід згадати, що додатково їх поділяють на 2 типи, повністю інверсні шпінелі з $\boldsymbol{i} \approx 1{,}0$ та частково інверсні шпінелі для яких $0 < \boldsymbol{i} < 1{,}0$. Відомими представниками частково інверсних шпінелей є $MgAl_2O_4$ та $MgGa_2O_4$, що демонструють рівень інверсії до 0,3 і 0,5, відповідно [21–23]. Одним з представників повністю інверсних шпінелей може бути $MgIn_2O_4$ [22, 23]. Слід зазначити, що рівень інверсії кожного матеріалу має досить відносне значення, оскільки може коливатися у широких межах залежно від багатьох факторів: температури та методу синтезу, катіонних радіусів, зарядового стану катіонів [24]. Відомо, що природні кристали шпінелі $MgAl_2O_4$ можуть демонструвати абсолютно нормальний тип структури або дуже низький рівень інверсії [25].

На **рис. 1.3** представлено криву залежності інверсії катіонних позицій у структурі $MgAl_2O_4$ від кімнатної температури аж до 1873 K [21]. З даного графіку очевидним є те, що за температур нижче 800 K процес формування сполуки шпінелі не досяг рівноважного стану. Дані у температурному інтервалі від 800 до 1000 K, слід розглядати з обережністю, оскільки, за цих температур кінетика процесів розупорядковування є низькою, а тому недостовірною. За свідченням авторів роботи [21], для того, щоб досягнути стану рівноваги при температурі 873 K, тривалість відпалу зразка повинна становити, що найменше, декілька днів. За температур, що перевищують 1000 K, спостерігається великий розкид експериментальних даних навіть для зразків, які досліджувалися однаковими методиками та отриманими в однакових умовах. Автори припускають, що одним з можливих пояснень може бути наявність незначного відхилення від стехіометрії, оскільки в деяких зразках спостерігався менший період кристалічної ґратки, що відповідає відхиленню від стехіометрії [21].

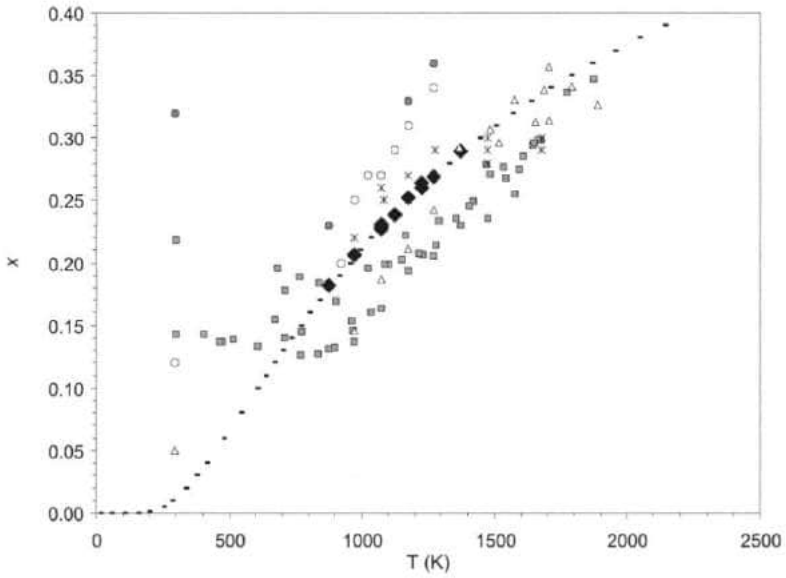


Рис. 1.3 Крива залежності рівня інверсії кристалографічних позицій катіонів Mg^{2+} та Al^{3+} від температури у сполуці $MgAl_2O_4$ [21]

У дослідженні [21] показано, що в температурному інтервалі від 873 до 1373 K спостерігається майже лінійна залежність рівня інверсії із відносною зміною $\Delta \boldsymbol{i}$ в межах 0,10-0,13, що добре корелює з аналогічними дослідженнями і не залежить від методу визначення та синтезу. У роботі O'Neill і Navrotsky's, опублікованій 1983 року, була представлена термодинамічна модель процесу розупорядковування катіонних положень [21, 26]. Дана модель передбачає квадратичну залежність зміни внутрішньої енергії процесу розупорядковування від рівня інверсії і має вигляд $\Delta U_D = \alpha x + \beta x^2$, що на **рис. 1.3** зображено у вигляді кривої сформованої вузькими горизонтальними лініями у всьому температурному діапазоні. Зокрема, авторами роботи [21] було отримано значення коефіцієнтів $\alpha = 23(2)$ K·Дж/моль, $\beta = 13(4)$ K·Дж/моль, що корелює із результатами отриманими у роботах [21, 27, 28].

На жаль, детальних досліджень зміни рівня інверсії з температурою для галату магнію ($MgGa_2O_4$) не проводилося. Проте, у роботі [29] наведено дані, що засвідчують подібну до $MgAl_2O_4$ тенденцію зміни рівня інверсії у температурному інтервалі від 1500 до 1600 °C (**рис. 1.5**).

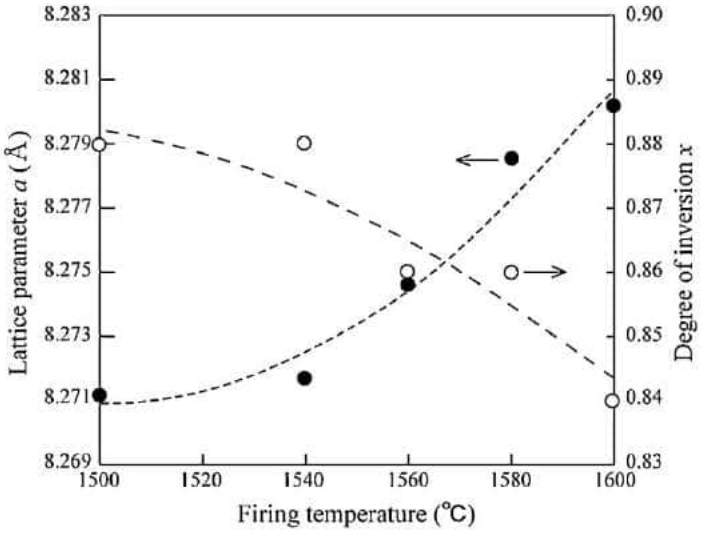


Рис. 1.4 Криві залежності параметру кристалічної ґратки (ліва шкала) та рівня інверсії кристалографічних позицій катіонів Mg^{2+} та Ga^{3+} (права шкала) від температури відпалу для шпінелі $MgGa_2O_4$ [29]

З **рис. 1.4** (ліва шкала) також видно, що зростання температури відпалу призводить до суттєвого збільшення параметру кристалічної ґратки, що свідчить про розширення елементарної комірки в об'ємі [29]. Згідно результатів роботи [30] катіони Mg^{2+} та Ga^{3+} у тетраедричній позиції володіють радіусами 0,57 і 0,47 Å, відповідно. Ті ж катіони займаючи октаедричні позиції володіють радіусами 0,72 і 0,62 Å, відповідно. Хоча катіонні радіуси в різних кристалографічних позиціях мають суттєву відмінність, проте різниця між радіусами в одній позиції залишається сталою, тому заміна катіонного розупорядкування не може пояснити настільки значного зростання параметру кристалічної ґратки. В той же час автори роботи [29] звернули увагу на зміну ковалентності катіон-оксигенних зв'язків у $(Mg/Ga)O_4$ тетрагедроні і $[Mg/Ga]O_6$ октагедроні, беручи увагу наявність інверсії структури. Продемонстровано, що ковалентність зв'язків $[Mg/Ga]O_6$ октагедрону дещо зменшується, а тетрагедрону $(Mg/Ga)O_4$ дещо зростає, що призводить до зростання об'єму катіонних октагедронів та зменшення об'єму тетрагедронів. Таким чином, зміна ковалентності катіон-оксигенних зв'язків кристалічних полігедронів у $MgGa_2O_4$ викликає збільшення об'єму елементарної комірки [29]. Слід відзначити, що автори роботи [28] провели вимірювання сталої кристалічної

ґратки $MgAl_2O_4$ та довжин катіон-оксигених зв'язків від 300 до 1650 K. Отримані у цій роботі результати корелюють із припущенням авторів роботи [29].

Відомо, що у бінарних сполуках дефекти утворюються переважно механізмом Френкеля, формуючи пари вакансія-міжвузловий атом. Оскільки, шпінелі все ж 3-х компонентні сполуки, у їхній структурі можуть існувати три пари відповідних дефектів. Розглянемо формування таких дефектів на прикладі сполуки $MgGa_2O_4$. Катіон Mg^{2+}, залишаючи своє звичне тетраедричне положення, формує вакансію та міжвузловий атом, як показано у *формулі 1.1*.

$$Mg_{teth} \rightarrow V_{Mg}^{2-} + Mg_i^{2+}; \qquad (1.1)$$

По аналогії можна записати рівняння утворення пар Френкеля для компонент Ga (*1.2*) та оксигену (*1.3*).

$$Ga_{octh} \rightarrow V_{Al}^{3-} + Al_i^{3+}; \qquad (1.2)$$

$$O \rightarrow V_O^{2+} + O_i^{2-}; \qquad (1.3)$$

Отже, *рівняння 1.1-1.3* представляють механізми формування найпростіших точкових дефектів у структурі шпінелей. Слід відзначити, що дані дефекти є електрично активними і можуть впливати на властивості матеріалу, захоплюючи і утримуючи біля себе носії зарядів протилежного знаку [31]. Зокрема, V_O^{2+} може захоплювати електрони та утворювати однозарядні центри забарвлення F^+:

$$V_O^{2+} + e^- \rightarrow F^+(V_O^+); \qquad (1.4)$$

В подальшому, F^+-центр може захопити ще один електрон, утворюючи F-центр:

$$F^+(V_O^+) + e^- \rightarrow F(V_O^0); \qquad (1.5)$$

Відомо, що при заданій температурі в ідеальних кристалах існує певна кількість дефектів, що описується умовами рівноваги між лівою і правою частинами *рівнянь 1.1-1.3* і визначається наступним виразом [32]:

$$n = \sqrt{N\,N_i}\, e^{\left(-\frac{G_a}{2kT}\right)}, \qquad (1.6)$$

де n - це кількість утворюваних дефектів; N – кількість позицій атома у кристалічний структурі, що можуть утворити пару Френкеля; N_i – кількість міжвузлових позицій, які може зайняти атом; G_a - енергія Гібса або активації

(мінімальна енергія яку необхідно надати атому для того щоб він покинув свою позицію); k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Формування складних багатокомпонентних сполук у стехіометричному співвідношенні є вкрай важким завданням, а відхилення від стехіометрії кристалу призводить до формування додаткових точкових дефектів. Коротко розглядаючи випадок стехіометричного відхилення на прикладі $MgO \cdot nAl_2O_3$, при $n > 1{,}0$, розрізняють три можливих варіанти [32]:

i) Усі іони Mg^{2+}, Al^{3+} та O^{2-} формують чітку кубічну структуру. Відповідно, надлишкові іони повинні утворювати міжвузлові дефекти.

$$nAl_2O_3(MgO) \rightarrow nAl_{Mg}^{+} + nAl_i^{3+} + nO_O + 2nO_i^{2-}; \quad (1.7)$$

ii) В іншому випадку, аніони O^{2-} формують чітку кубічну структуру, в результаті чого утворюються вакансії Mg^{2+} та дефекти антиструктури.

$$nAl_2O_3(MgO) \rightarrow 2nAl_{Mg}^{+} + 3nO_O + V_{Mg}^{2-}; \quad (1.8)$$

iii) Катіони Mg^{2+} та Al^{3+} формують чітку кубічні структуру, утворюючи дефекти антиструктури та міжвузлові дефекти O^{2-}.

$$nAl_2O_3(MgO) \rightarrow 2nAl_{Mg}^{+} + 2nO_O + nO_i^{2-}; \quad (1.9)$$

За допомогою молекулярно-динамічного моделювання було показано, що міжвузлові дефекти мають більш складну структуру. Виявлено, що оксиген формує асоціат типу $O_i^{2-} - V_O^{2+} - O_i^{2-}$, який орієнтований вздовж кристалографічної осі [110]. Аналогічно, магній утворює асоціат типу $Mg_i^{2+} - V_{Mg}^{2-} - Mg_i^{2+}$ спрямований у тому ж напрямі [33].

Як згадувалося вище, шпінелі володіють явищем інверсії катіонних позицій, що у свою чергу призводить до утворення дефектів антиструктури. Якщо провести аналогію з роботою [34], взаємозаміщення катіонів у сполуці $MgGa_2O_4$ в загальному, можна виразити наступним рівнянням:

$$Mg_{Mg}^{0} + Ga_{Ga}^{0} \rightarrow Mg_{Ga}^{-} + Ga_{Mg}^{+}; \quad (1.10)$$

де Mg_{Ga}^{-} - катіони Mg^{2+}, що займають октаедричне положення Ga^{3+}; Ga_{Mg}^{+} - катіони Ga^{3+} у тетраедричній позиції Mg^{2+}.

У **таб. 1.1** наведено енергії активації різних процесів дефектоутворення. Згідно з цими даними, утворення дефектів антиструктури є більш енергетично вигідним процесом, аніж процеси утворення пар Френкеля і дефектів Шотткі.

Таб. 1.1 Енергії активації процесів утворення дефектів у сполуці $MgAl_2O_4$ [33]

Процеси	Енергія активації процесу, еВ
Дефекти антиструктури	0,73
Шотткі	5,32
Пара Френкеля O	5,50
Пара Френкеля Mg	5,46
Пара Френкеля Al	6,93

Проте, в цій же праці [33] вказано, що процес утворення дефектів антиструктури є складним і включає взаємодію точкових дефектів між собою. Такий процес може відбуватися декількома шляхами, що можуть бути виражені *реакціями 1.11-1.14*, а енергії активації цих процесів наведені у **таб. 1.2**.

$$Al_{Al}^{0} + V_{Mg}^{2-} \rightarrow V_{Al}^{3-} + Al_{Mg}^{+}; \quad (1.11)$$

$$Mg_{Mg}^{0} + V_{Al}^{3-} \rightarrow V_{Mg}^{2-} + Mg_{Al}^{-}; \quad (1.12)$$

$$Mg_{Mg}^{0} + Al_{i}^{3+} \rightarrow Mg_{i}^{2+} + Al_{Mg}^{+}; \quad (1.13)$$

$$Al_{Al}^{0} + Mg_{i}^{2+} \rightarrow Al_{i}^{3+} + Mg_{Al}^{-}; \quad (1.14)$$

Таб. 1.2 Оцінка енергії активації процесів утворення дефектів антиструктури у сполуці $MgAl_2O_4$ [33]

Реакція	Початковий дефект	Утворені дефекти	Енергія активації процесу, еВ
1.11	V_{Mg}^{2-}	$V_{Al}^{3-} + Al_{Mg}^{+}$	1,26
1.12	V_{Al}^{3-}	$V_{Mg}^{2-} + Mg_{Al}^{-}$	0,20
1.13	Al_{i}^{3+}	$Mg_{i}^{2+} + Al_{Mg}^{+}$	-1,67
1.14	Mg_{i}^{2+}	$Al_{i}^{3+} + Mg_{Al}^{-}$	3,13

У **таб. 1.3** показано розраховані енергії зв'язку для кластерів точкових дефектів, що можуть включати в себе одну вакансію або міжвузловий дефект, зв'язаний із певною кількістю протилежно заряджених дефектів антиструктури. Тримерні кластери, що включають вакансії оксигену та магнію, а також їх міжвузлові дефекти, є повністю скомпенсованими, у той час як алюміній-вмісні кластери володіють деяким надлишковим зарядом [33].

Таб. 1.3 Енергії зв'язку для кластерів точкових дефектів, що включають одну катіону/оксигену вакансію або міжвузловий атом та деяку кількість дефектів антиструктури [33]

Кластер	Енергія зв'язку, еВ	Кластер	Енергія зв'язку, еВ
$\{V_O^{2+} : Mg_{Al}^{-}\}^{+}$	-1,55	$\{O_i^{2-} : Al_{Mg}^{+}\}^{-}$	-1,73
$\{V_O^{2+} : 2Mg_{Al}^{-}\}^{0}$	-4,19	$\{O_i^{2-} : 2Al_{Mg}^{+}\}^{0}$	-2,70
$\{V_{Mg}^{2-} : Al_{Mg}^{+}\}^{-}$	-0,74	$\{Mg_i^{2+} : Mg_{Al}^{-}\}^{+}$	-1,03
$\{V_{Mg}^{2-} : 2Al_{Mg}^{+}\}^{0}$	-1,23	$\{Mg_i^{2+} : 2Mg_{Al}^{-}\}^{0}$	-1,77
$\{V_{Al}^{3-} : Al_{Mg}^{+}\}^{2-}$	-1,39	$\{Al_i^{3+} : Mg_{Al}^{-}\}^{2+}$	-1,55
$\{V_{Al}^{3-} : 2Al_{Mg}^{+}\}^{-}$	-2,60	$\{Al_i^{3+} : 3Mg_{Al}^{-}\}^{0}$	-2,88
$\{V_{Al}^{3-} : 3Al_{Mg}^{+}\}^{0}$	-3,29	$\{Al_{Mg}^{+} : Mg_{Al}^{-}\}^{0}$	-0,48

Як видно із значень енергій зв'язку приведених у **таб. 1.3**, багато дефектних кластерів володіють відносно низькою енергією зв'язку, а отже існує велика імовірність їх існування у сполуках шпінелей із наявною інверсією антиструктури.

Підсумовуючи ці результати, слід сказати, що енергія утворення дефектів антиструктури становить приблизно 0,73 еВ і значно переважає енергію утворення ізольованого точкового дефекту типу вакансія/міжвузловий атом (>5,3 еВ). Втім, якщо враховувати існування дефектів антиструктури в околі утворення інших точкових дефектів ця енергія значно зменшується і становить приблизно 2,9 еВ. Велика концентрація дефектів антиструктури у сполуках інверсних шпінелей

призводить до утворення дефектних кластерів, що можуть об'єднувати декілька типів дефектів, утворюючи стабільні дефектні структури [33].

1.2 Зонна будова сполук $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$

Сполуки галатів магнію та цинку належать до класу широкозонних напівпровідників. Важливо зазначити, що як галій- так і алюміній-вмісні шпінелі є матеріалами, в яких максимум енергії валетної зони співпадає із мінімумом енергії зони провідності, тобто вони є представниками прямозонних матеріалів. Ширина забороненої зони цих сполук може коливатися у широких межах залежно від методів отримання. Якщо розглядати полікристалічні матеріали, то метод синтезу та його умови впливають на розмір кристалітів. Таким чином проявляється квантоворозмірний ефект, коли зменшення розміру кристалітів призводить до зменшення міжатомних відстаней, що збільшує ширину забороненої зони матеріалу. У **таб. 1.4** наведено значення ширини забороненої зони при різних методах синтезу.

Таб. 1.4 Значення ширини забороненої зони у сполуках $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ отриманих різними методами

$(Mg/Zn)Ga_2O_4$	Метод отримання	Розмір кристалітів	E_g, еВ	Джерело
Mg	метод Чохральського	Монокристал	4,9	[7]
Mg	метод зонної плавки	Монокристал	4,3	[35]
Mg	твердофазний синтез	-	5,0	[36]
Mg	твердофазний синтез	-	4,55	[36]
Zn	твердофазний синтез	2.8 мкм	4,1-4,3	[37]
Zn	твердофазний синтез	-	4,5	[38]
Zn	твердофазний синтез	20-100 нм	4,6	[39]
Zn	твердофазний синтез	382 нм	4,74	[40]
Zn	гідротермальний синтез	40-63 нм	4,74	[8]
Zn	гідротермальний синтез	400 нм	5,07	[1]
Zn	вологий хімічний метод	12 нм	4,91	[41]

Втім, значення ширини забороненої зони наведені в **таб. 1.4** слід розглядати з обережністю. Як відомо, значення E_g тісно пов'язане із складом сполуки, зокрема її стехіометричністю. У недавній роботі [42] було отримано залежність ширини забороненої зони $ZnGa_2O_4$ у широкому стехіометричному діапазоні (**рис. 1.5**). З **рис. 1.5** випливає, що зростання співвідношення Ga/Zn призводить до збільшення ширини забороненої зони. Враховуючи попередньо сказане і те, що шпінелі здатні існувати в широкому стехіометричному співвідношенні, цей фактор має пріоритетне місце при порівнянні експериментальних результатів.

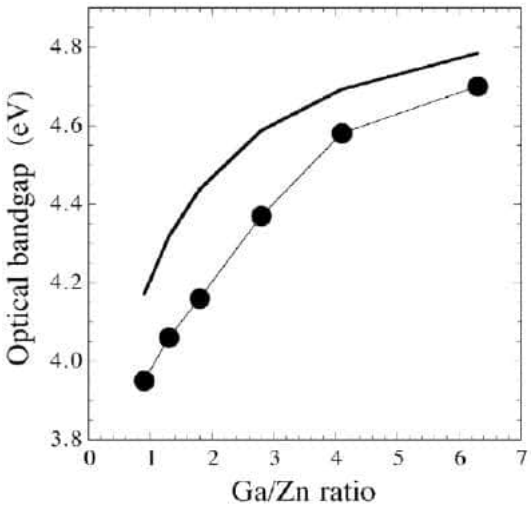


Рис. 1.5 Зміна ширини забороненої зони системи $ZnO\text{-}Ga_2O_3$. На даному графіку, круги відображають експериментальні результати, а суцільна лінія - теоретичні розрахунки оптичної ширини забороненої зони [42]

Автори роботи [43] представили діаграму зонної структури отриману на основі розрахунків модифікованим методом Бека-Джонсона (**рис. 1.6**). На даній діаграмі можна спостерігати, що одержані значення ширини забороненої зони знаходяться в околі 6 еВ. Мінімум енергії зони провідності розміщений у точці Г, який співпадає із стелею зони валентності та вказує на приналежність $MgGa_2O_4$ до класу прямозонних напівпровідників і дозволяє використовувати цю сполуку у приладах фотоніки як джерела випромінювання [48, 49]. На жаль, дане дослідження не містить інформації про густину станів біля дна зони провідності та стелі валентної зони, тому неможливо вказати вклад елементів сполуки галату магнію у формування енергетичних зон.

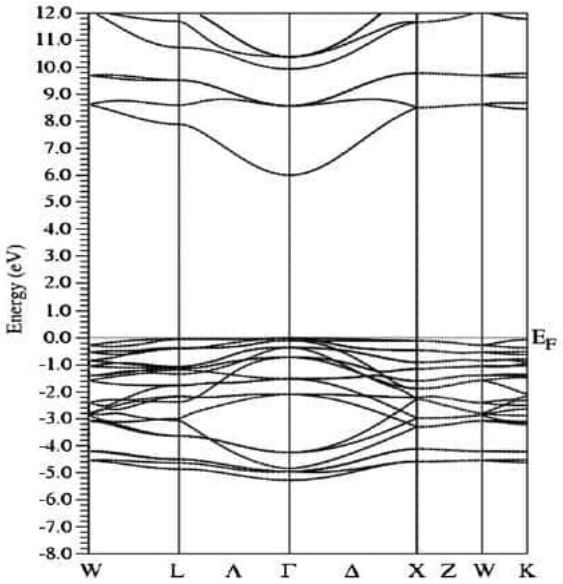
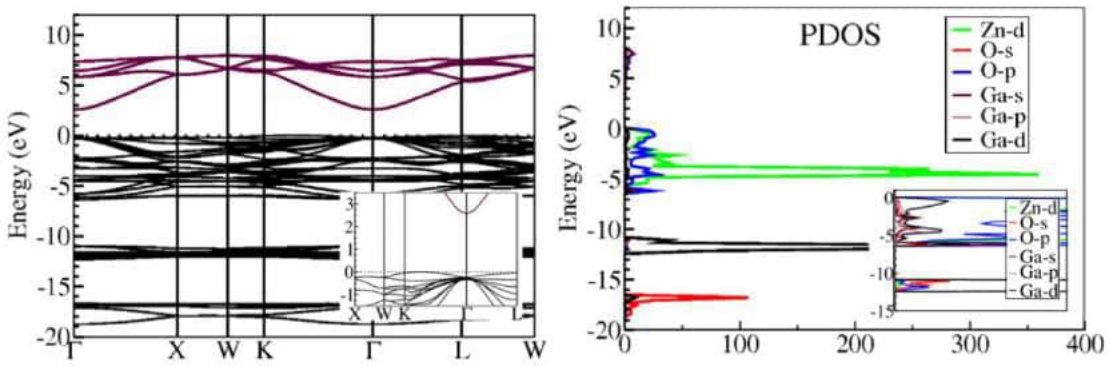


Рис. 1.6 Діаграма будови зонної структури для сполуки $MgGa_2O_4$, отримана модифікованим методом Бека-Джонсона [43]

На **рис. 1.7** приведено зонну будову шпінелі $ZnGa_2O_4$ та прогнозовану густину станів елементів сполуки, досліджену авторами роботи [46]. На **рис. 1.7а** показано загальну будову зонної структури $ZnGa_2O_4$, а на вставці приведено масштабоване зображення в околі точки Г, та максимуму зони валентності в точці K. Як стверджують автори даної роботи, це вказує на те, що галат цинку є непрямозонним матеріалом [46]. Розрахована, даним методом ширина забороненої зони є дещо занижена, 2,82 еВ, у той час як експериментальні дані показують значення 4,1-5 еВ (**таб. 1.4**).

Прогнозована густина електронних станів у сполуці $ZnGa_2O_4$ показана на **рис. 1.8б**. Велика густина станів у валентній зоні формується завдяки p-оболонкам оксигену (O-*p*) та *d*-оболонкам цинку (Zn-*d*), що вказує на сильну *p*-*d* гібридизацію між оксигеном та цинком. На думку авторів [46] саме це є причиною настільки суттєвого заниження ширини забороненої зони у цьому методі моделювання. Менш суттєвий вклад у формування валентної зони здійснює *d*-оболонка Ga.



а) б)

Рис. 1.7 Моделювання зонної структури сполуки $ZnGa_2O_4$ (а) методом Бека-Джонсона та прогнозована густина електронних станів галату цинку (б) [46]

Подібне дослідження провели автори роботи [1]. Отримані ними зонні діаграми та діаграми густини електронних станів показані на **рис. 1.8**. Оцінена ширина забороненої зони у цій роботі складає 3,15 еВ (**рис. 1.8а**), що як і у випадку роботи [46] є суттєво занижена.

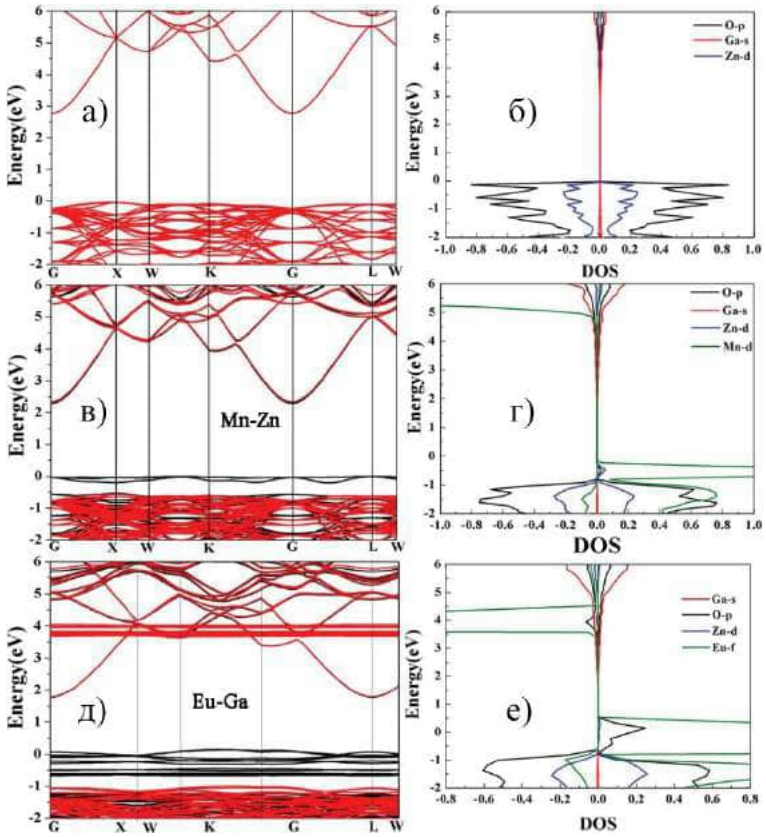


Рис. 1.8 Моделювання зонних діаграм чистого $ZnGa_2O_4$ (а), $ZnGa_2O_4$ із домішкою іонів Mn^{2+} (в) та домішкою Eu^{3+} (д). Діаграми густини електронних станів чистого $ZnGa_2O_4$ (б), $ZnGa_2O_4$ із домішкою іонів Mn^{2+} (г) та домішкою Eu^{3+} (е) [1]

Найвищі заповнені та найнижчі незаповнені стани, в основному, сформовані з O-*2p* та Zn-*3d* оболонок. Вклад оболонки Ga-*4s* виявляється дуже низьким через наявну *p-d* гібридизацію (**рис. 1.8б**). Звідси можна зробити висновок, що результати обох робіт [1, 46] показують хорошу кореляцію. Замінюючи катіони Zn^{2+} іонами домішки Mn^{2+} у структурі $ZnGa_2O_4$, основна частина спінових станів Mn-*3d* є повністю заповнена, а основний максимум станів Mn-*3d* виявляється в околі рівня Фермі (**рис. 1.8в**). Звідси випливає, що у валентній зоні домінують стани Mn-*3d*, а у зоні провідності домінуючими залишаються стани Ga-*4s* та O-*2p* (**рис. 1.8г**). Тому існує енергетичне розділення між станами Mn-*3d* та дном зони провідності яке становить приблизно 2,5 еВ. Подібно, введення домішки іонів Eu^{3+} призводить до появи Eu-*4f* станів в околі рівня Фермі із шириною приблизно 0,5 еВ (**рис. 1.8д**). Таким чином, розділення між максимумом Eu-*4f* орбіталей та мінімумом зони провідності становить приблизно 2,0 еВ [1].

1.3 Оптико-люмінесцентні властивості галатів та алюмінатів зі структурою шпінелі

Належність магній-галієвих та цинк-галієвих оксидних шпінелей до класу широкозонних напівпровідникових матеріалів вказує на їх прозорість у широкому спектральному діапазоні. На **рис. 1.9** показані типові спектри пропускання сполуки $MgGa_2O_4$ у спектральній ділянці від 200 до 2500 нм.

Як показано на цих спектрах, обидва зразки демонструють високу прозорість у видимому спектральному діапазоні, починаючи від ~ 250 нм, що відповідає краю фундаментального поглинання. Рівень пропускання зразка галату магнію відпаленого у кисні слабо зростає із зростанням довжини хвилі [7]. Проведені додаткові виміри електропровідності показали, що такий зразок проявляє діелектричні властивості. Натомість, невідпалений монокристал $MgGa_2O_4$ демонструє поступове збільшення поглинання аж до 2500 нм. Автори даного дослідження стверджують, що причиною зменшення пропускання у близькій інфрачервоній області є поглинання вільних зарядів [7]. Слід відзначити, що

використання відпалу в атмосфері різних газів та зміни часу відпалу дозволяє змінювати провідність у необхідних межах. Подібні спектри пропускання монокристалів $MgGa_2O_4$, отриманих методом зонної плавки були представлені в роботі [35], що свідчить про кореляцію результатів цих робіт.

На **рис. 1.10а, б** зображені спектри поглинання сполуки $ZnGa_2O_4$, отримані методом твердофазного синтезу та методом гідротермального синтезу з використанням різних початкових матеріалів, відповідно [39, 47]. Порівнюючи дані спектри, слід відзначити їх типовий характер, попри використання різних технологій синтезу та реагентів. Полікристали отримані твердофазним методом, показують максимум поглинання в околі 240 нм, що відповідає міжзонним електронним переходам [39]. У цій роботі було оцінено ширину забороненої зони галату цинку ~ 4,6±0,1 еВ, що відповідає краю фундаментального поглинання в околі 270 нм (**рис. 1.10а**).

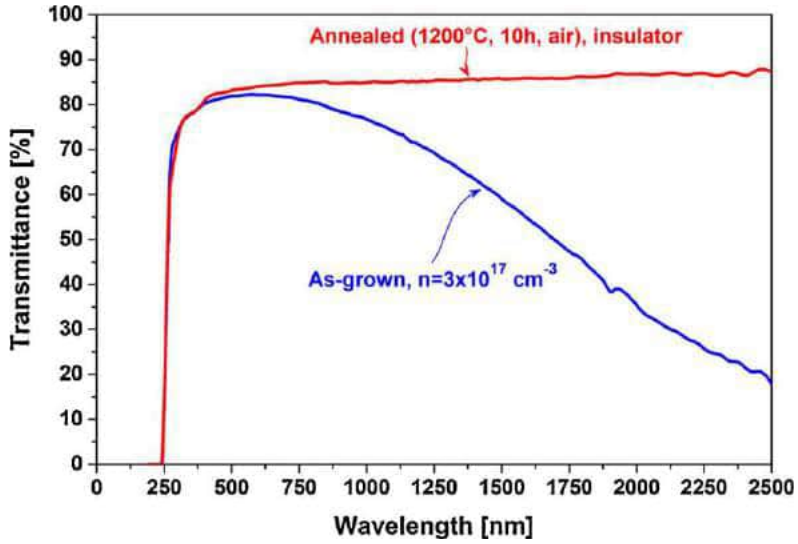
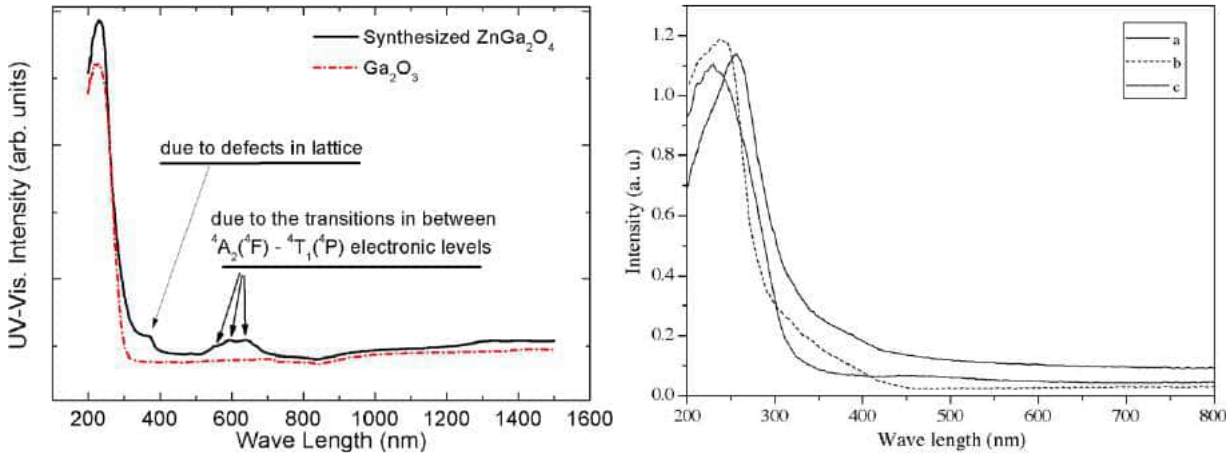


Рис. 1.9 Спектри пропускання монокристалів $MgGa_2O_4$ до та після відпалу в атмосфері кисню, протягом 10 год. за температури 1200 °С [7]

Автори [39] спостерігали аномальний перегин в спектральному діапазоні 335-425 нм, що за їхнім міркуванням не пов’язано із поглинанням матриці галату цинку. Додатково здійснене дослідження Х-променевої фотоелектронної спектроскопії дозволило встановити, що цей перегин відповідає переходам із заповнених O-*2p* рівнів на вільні рівні Zn-*4s*. Згідно припущення авторів, такі

переходи є результатом формування дефектної структури у шарах ZnO структури $ZnGa_2O_4$ [39, 48].

Іншою особливістю даного спектру є наявність слабких смуг поглинання з максимумами 554, 595 та 640 нм. Автори роботи [39] пов'язують її з наявністю у структурі галату цинку домішок атомів перехідних металів. Автори припускають, що поява домішкових елементів у даному дослідженні є результатом використання матеріалів синтезу низької чистоти та забрудненням у процесі перемелювання.



а) б)

Рис. 1.10 Спектри поглинання полікристалів $ZnGa_2O_4$ а) отриманих методом твердофазного синтезу та б) отриманих гідротермальним методом із використанням різних початкових матеріалів синтезу, а саме GaO(OH), Ga_2O_3 та $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ [39, 49]

Спектри поглинання полікристалів $ZnGa_2O_4$, отриманих гідротермальним методом, демонструють варіацію максимумів поглинання [49]. Зокрема, полікристали отримані із використанням GaO(OH) демонструють максимум міжзонних переходів в околі 258 нм, а Ga_2O_3 та $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ при 238 та 228 нм, відповідно. Автори пов'язують це із зміною розміру кристалітів при використанні різних вихідних матеріалів синтезу. У даному випадку, зменшення розміру кристалітів відповідає зміщенню максимуму поглинання у сторону коротших довжин хвиль, що є виявом квантово-розмірного ефекту [49].

Як згадувалося раніше, галати магнію та цинку володіють складною структурою, що призводить до великого різноманіття дефектів кристалічної ґратки.

Дані дефекти є причиною, так званої, власної люмінесценції або люмінесценції матриці у багатьох матеріалах, зокрема, ZnO, β-Ga_2O_3, ZnS, або ж люмінесценції автолокалізованих екситонів у відомих матеріалах шеєліту $CaMoO_4$ [54-57]. Бездомішкові шпінелі $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, володіють широкою смугою власної люмінесценції в УФ-синій спектральній ділянці.

Комплексне дослідження спектрів власної люмінесценції кераміки $MgGa_2O_4$ провели автори роботи [31]. Спектри відбивання, свічення та збудження люмінесценції матриці галату магнію представлені на **рис. 1.11**. Спектр свічення матриці складається із трьох нерозділених підсмуг, розміщених в околі 2,46 еВ (504 нм), 2,66 еВ (466 нм) та 2,99 еВ (299 нм). Півширина смуги випромінювання становить 0,84 еВ (113 нм). Профіль інших спектрів свічення, отриманих у цьому дослідженні, майже ідентичний. Із отриманого спектру відбивання автори оцінили ширину забороненої зони, яка у цьому випадку становить 4,74 еВ. Спектр збудження люмінесценції корелює із спектром поглинання, це вказує на те, що процес збудження люмінесценції матриці у сполуці $MgGa_2O_4$ проходить завдяки переходам типу зона-зона [31].

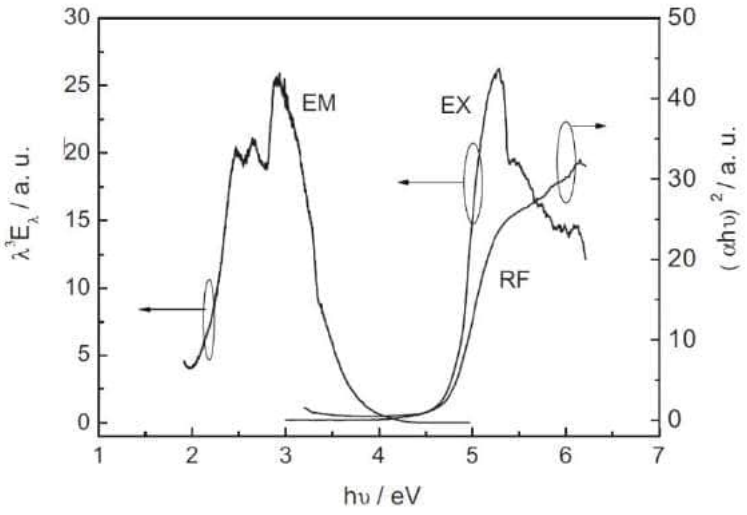


Рис. 1.11 Спектри свічення та збудження люмінесценції бездомішкового $MgGa_2O_4$ отримані за кімнатної температури [31]

Використовуючи відпал керамік галату магнію у атмосфері різних газів та парах металів, автори намагалися встановити природу центрів свічення матриці. Попередні результати показали, що відпал $MgGa_2O_4$ у вакуумі призводить до

суттєвого зростання інтенсивності свічення матриці. Цей процес може супроводжуватися наступними реакціями [31]:

$$O_O \leftrightarrow V_O^+ + \frac{1}{2} O_2 + e^-; \quad (1.15)$$

$$Mg_{Mg} \leftrightarrow V_{Mg}^- + Mg + h^+; \quad (1.16)$$

$$Ga_{Ga} \leftrightarrow V_{Ga}^- + Ga + h^+; \quad (1.17)$$

$$Mg_{Mg} \leftrightarrow Mg_i^+ + e^-; \quad (1.18)$$

$$Ga_{Ga} \leftrightarrow Ga_i^+ + e^-; \quad (1.19)$$

Відпал люмінофору $MgGa_2O_4$ в атмосфері кисню за 900 °C призводить до слабкого зростання інтенсивності люмінесценції на початковому етапі (t < 1 год), при подальшому відпалі (t > 1 год) інтенсивність свічення плавно спадає до початкового рівня (**рис. 1.12**) [31]. Відпал галату магнію у атмосфері азоту призводить до різкого зростання інтенсивності люмінесценції при невеликих часах (t < 1 год), при тривалості відпалу більше 1 год., спостерігається насичення інтенсивності люмінесценції. Ці результати однозначно вказують на те, що стан рівноваги для *рівняння 1.15* настає при 1 год. відпалу у N_2 за температури 900 °C. Оскільки парціальний тиск O_2 є низьким, час настання рівноваги може зміщуватися праворуч чи ліворуч залежно від концентрації вакансій оксигену V_O^{2+}. Отже, звідси випливає, що V_O^{2+} є одним із центрів свічення власної люмінесценції $MgGa_2O_4$ [31].

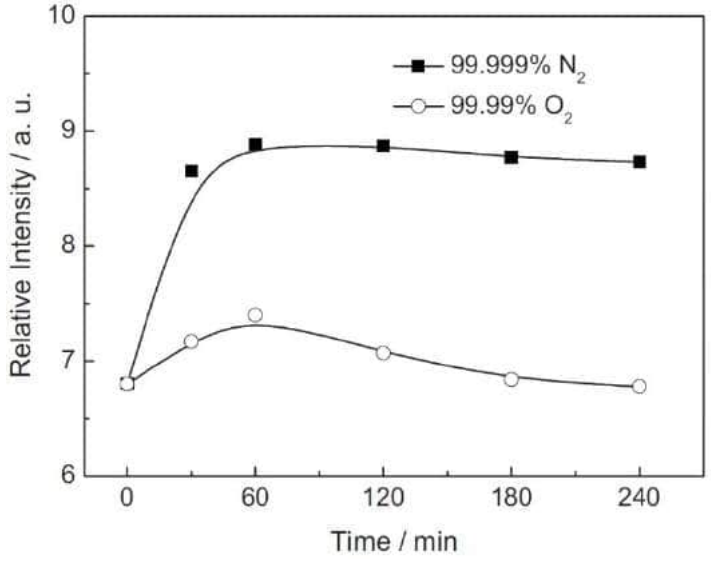


Рис. 1.12 Зміна інтенсивності фотолюмінесценції $MgGa_2O_4$ залежно від часу відпалу за температури 900 °C в атмосфері O_2 та N_2 [31]

Ефект відпалу в парах металів Mg та Ga досліджувався методом додавання металічних порошків до порошку $MgGa_2O_4$, у вакуумованій кварцовій ампулі за температури 900 °C. Відповідна обробка порошків галату магнію може впливати на рівновагу у *співвідношеннях 1.16 та 1.17*. Отримані авторами роботи [31] результати представлені на **рис. 1.13**. Відпалений зразок у парах Mg демонструє різке зменшення інтенсивності свічення матриці, зокрема, автори вказують, що відпал у парах Mg протягом 5 хв призводить до зменшення інтенсивності свічення на 40%. Інтенсивність фотолюмінесценції зразків $MgGa_2O_4$ після відпалу у парах Ga плавно зростає з часом, зокрема протягом 5 хв відпалу інтенсивність збільшилася приблизна на 19%. Зразок відпалений у вакуумі протягом 5 хв показує різке зростання інтенсивності свічення приблизно на 30%.

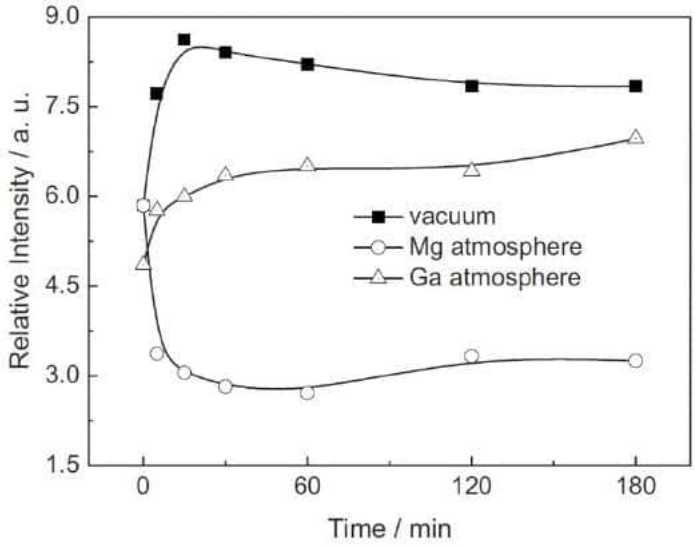


Рис. 1.13 Зміна інтенсивності фотолюмінесценції $MgGa_2O_4$ із часом відпалу при 900 °C у вакуумі, парах Mg та Ga [31]

У випадку зразків відпалених у парах Ga інтенсивність свічення матриці зростає менше ніж при відпалі у вакуумі. Відносно відпаленого у вакуумі зразка, відпал у парах Ga призводить до зміщення рівноваги ліворуч у *виразі 1.17*. Це свідчить, що зменшення інтенсивності фотолюмінесценції є результатом зменшення концентрації V_{Ga}^{3-}. Важливо зазначити, що результати експерименту не можуть дати інформації про участь міжвузлових дефектів у свіченні матриці [31].

На основі отриманих результатів та здійснених припущень, автори роботи [31] запропонували можливий механізм власної люмінесценції $MgGa_2O_4$, що включає в себе участь вакансійних дефектів V_{Ga}^{3-}, V_{Mg}^{2-} та V_O^{2+}. Автори вважають, що енергетичний рівень V_O^{2+} повинен бути розміщений поблизу зони провідності, а рівні V_{Ga}^{3-}, V_{Mg}^{2-} біля зони валентності. Такий процес фотолюмінесценції схематично зображений на **рис. 1.14**.

Процес збудження люмінесценції відбувається при переході електронів із валентної зони у зону провідності. Певний період часу, електрони переміщуються об'ємом кристалу, поки не анігілюють з вакансійною пасткою оксигену (V_O^{2+} або V_O^{+}). Аналогічно, дірки будуть захоплюватися катіонними вакансіями (V_{Ga}^{3-}, V_{Ga}^{2-},V_{Ga}^{-},V_{Mg}^{2-}, V_{Mg}^{-}). Ці механізми можуть бути представлені у вигляді рівняння [31]:

$$V_O^+ + V_{Mg}^-(V_{Ga}^-) \rightarrow V_O^0 + V_{Mg}^0(V_{Mg}^0); \qquad 1.20$$

Процес випромінювання включає можливу рекомбінацію електронів, захоплених на вакансіях оксигену (V_O^0) із дірками, захопленими на катіонних вакансіях $V_{Mg}^0(V_{Mg}^0)$, через зону провідності:

$$V_O^0 + V_{Mg}^0(V_{Mg}^0) \rightarrow V_O^+ + V_{Mg}^-(V_{Ga}^-); \qquad 1.21$$

Дані досліджень електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) свідчать про існування міжвузлових катіонних дефектів, проте підтвердити їх участь у процесах свічення матриці авторам роботи [31] не вдалося.

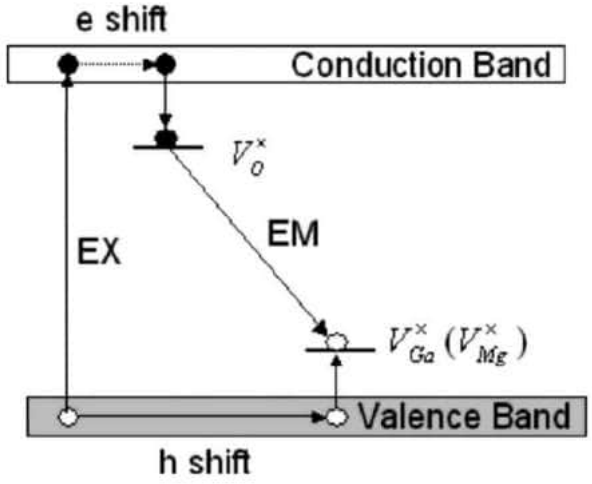


Рис. 1.14 Схематичне зображення механізму свічення матриці $MgGa_2O_4$ [31]

У випадку сполуки $ZnGa_2O_4$, подібне дослідження провели автори роботи [54]. У цій роботі вивчалися плівки галату цинку, при відпалі за різних температур та парціальних тисках кисню. На **рис. 1.15** представлені спектри фотолюмінесценції плівок $ZnGa_2O_4$ отриманих при різному тиску кисню.

Спектри фотолюмінесценції $ZnGa_2O_4$ показують широку смугу свічення від 350 до 600 нм. Очевидно, що вони складаються з декількох нерозділених підсмуг. На спектрах свічення плівок галату цинку, після відпалу в кисні за тиску 100 мТорр, автори виокремлюють максимуми в околі 420, 465 і 520 нм [54]. Показані вище спектри свічення $MgGa_2O_4$, демонструють подібний набір максимумів [31]. Проте, відпал плівок $ZnGa_2O_4$ за іншого тиску O_2 веде до перерозподілу інтенсивності спостережуваних смуг (**рис. 1.15**).

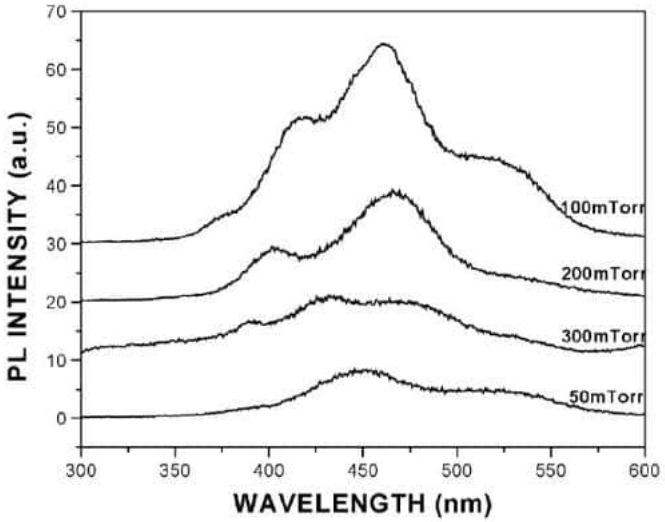
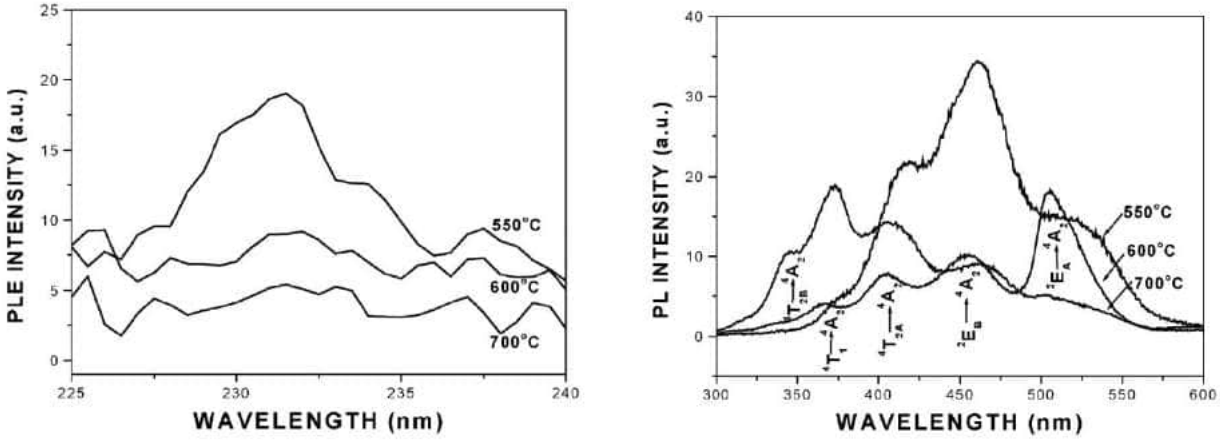


Рис. 1.15 Спектри фотолюмінесценції плівок $ZnGa_2O_4$ отриманих при різному тиску кисню [54]

На **рис. 1.16** показано спектри збудження люмінесценції та свічення сполуки $ZnGa_2O_4$ залежно від температури відпалу. Посилаючись на роботу [55], автори стверджують, що збуджуюче випромінювання в основному поглинається катіонами Ga^{3+} у групах Ga–O. Таким чином, на думку авторів [54], збуджені катіони Ga^{3+} є джерелом УФ- та синього свічення. За збудження УФ-випромінюванням (λ = 232 нм), спектр свічення невідпалюваної плівки $ZnGa_2O_4$ демонструє широку смугу люмінесценції, в спектральному діапазоні від

300 до 600 нм з максимумом в околі 460 нм, що визначається як перехід $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в іонах Ga^{3+} [54].

У зв'язку із взаємодією між орбіталями модифікованого *p* терму іонів Ga^{3+} і орбіталей аніонів O^{2-} виникає розщеплення п'яти 3*d* енергетичних рівнів. Результуючі енергетичні рівні, в октаедричній позиції, позначені спектроскопічними термами $^4A_2$, $^4T_1$, $^4T_2$ і ^2E. Тому, на спектрах свічення можна спостерігати до 5 окремих максимумів, а домінуюча лінія свічення відповідає $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ переходам [54, 56]. Відпал за різних температур показує, що основний максимум зміщується від 460 до 370 нм (**рис. 1.16б**).



а) б)

Рис. 1.16 Спектри збудження люмінесценції (а) та фотолюмінесценції (б) плівок $ZnGa_2O_4$, отриманих при тиску 100 мТорр та відпалених за різних температур протягом 30 хв [54]

Робота [57] представляє комплексне дослідження керамік $ZnGa_2O_4$ за відпалу в кисневій та відновній атмосфері, таким чином, автори намагалися встановити зв'язок вакансій оксигену та свічення матриці. Вище показано, що свічення матриці у сполуці $ZnGa_2O_4$ пов'язується з катіонами Ga^{3+} у октаедричній позиції [54], аналогічні твердження можна знайти у роботах [58, 59]. Припускалося, що синтез сполуки $ZnGa_2O_4$ у відновній атмосфері при високих температурах призведе до появи на спектрах свічення максимума в околі 360 нм [59]. Попри те, центри свічення на 360 нм не проявляються ні у $ZnGa_2O_4$, що леговані іонами Li^+, ні в твердих розчинах частково інверсної шпінелі $LiGa_5O_8$ [60].

Спектри збудження люмінесценції та свічення, кераміки $ZnGa_2O_4$, при фотозбудженні і почерговій обробці у відновній або кисневій атмосферах, показані на **рис. 1.17**. Після обробки у відновній атмосфері, на спектрах люмінесценції спостерігається смуга з максимумом в околі 360 нм ($\lambda_{зб}$ = 245 нм) [57]. Також, дані зразки демонструють свічення в околі 680 нм, джерелом якого є вакансії оксигену з одиничним додатнім зарядом (V_O^+) [57]. Зразки $ZnGa_2O_4$ відпалені у кисневій атмосфері, демонструють синє свічення з максимумом на 430 нм та $\lambda_{зб}$ = 255 нм. У зразках відпалених у відновній атмосфері, інтенсивність свічення смуги 360 нм виявилася значно більшою, ніж смуги на 430 нм після кисневого відпалу [57].

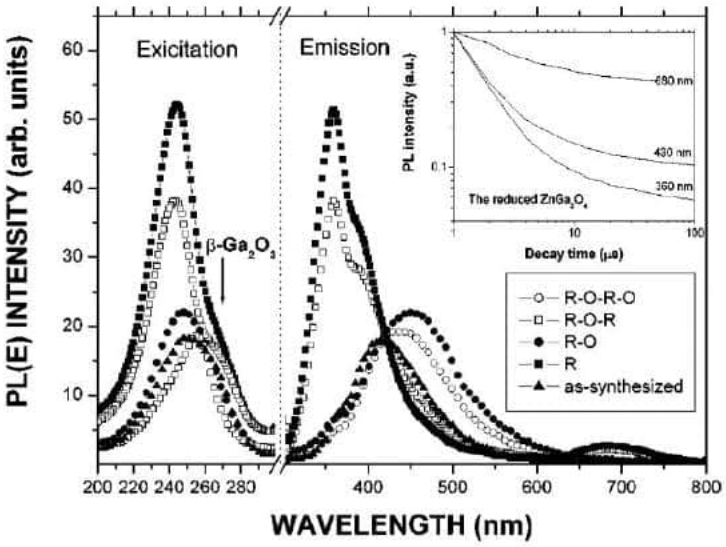


Рис. 1.17 Спектри збудження люмінесценції та свічення керамічних зразків $ZnGa_2O_4$, до та після термообробки. Трикутниками позначені спектри галату цинку без обробки, R – зразок оброблений у відновній атмосфері, O – зразок оброблений у кисневій атмосфері [57]

Автори стверджують, що максимум на 270 нм на спектрах збудження люмінесценції, отриманих при реєстрації люмінесценції на довжині хвилі 430 нм, є наслідком утворення фази β-Ga_2O_3, після відпалу у відновній та кисневій атмосферах [52, 57]. Варіації максимума збудження фази β-Ga_2O_3 не спостерігалося, після подальших термообробок.

Також, у роботі [57] було проведено додаткові дослідження ЕПР та Х-променевої фотоелектронної спектроскопії, які підтвердили наявність у

структурі $ZnGa_2O_4$ дефектів V_O^+, утворені шляхом захоплення електрона вакансією V_O^{2+}. Подібний ефект спостерігається в оксиду цинку, в якому переважають вакансії оксигену з одиничним позитивним зарядом, що виникають через захоплення електронів на V_O^{2+} [61]. Результати Х-променевої електронної спектроскопії показали зростання енергії зв'язку Ga–O у $ZnGa_2O_4$ відпаленого у відновній атмосфері, що відповідає зміщенню максимума свічення з 430 до 360 нм [57].

На основі отриманих результатів, автори роботи [57] сформували припущення стосовно механізму власної люмінесценції у $ZnGa_2O_4$ (**рис. 1.18**). Згідно моделі, свічення $ZnGa_2O_4$ з максимумом на 430 нм, після відпалу у атмосфері кисню, є результатом перенесення заряду від аніонів O^{2-} до Ga^{3+} розташованих у звичайній позиції O_h. Після відпалу у відновній атмосфері, в деяких октаедронах чи тетраедронах утворюються дефекти V_O^+. Ці вакансії спотворюють симетрію позиції O_h та послаблюють взаємодію Ga^{3+} із оточуючими аніонами O^{2-}. У свою чергу, слабка взаємодія в октаедроні призводить до локалізації електронних хмар оточуючих Ga^{3+} аніонів O^{2-} та викликає підвищену іонізацію [57].

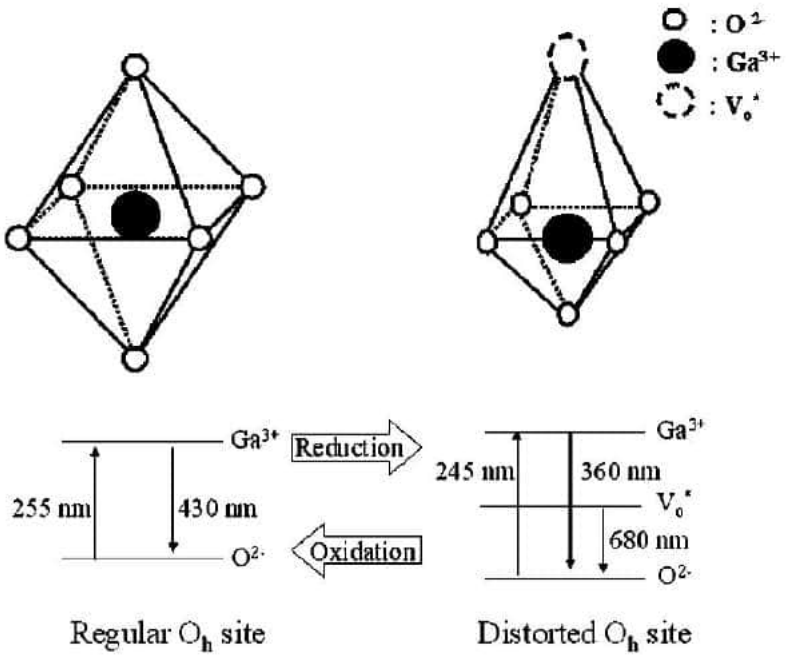


Рис. 1.18 Октаедричне положення (O_h) із одним катіоном Ga^{3+} та шістьма аніонами O^{2-}. Звичайне O_h положення без одинично зарядженої вакансії оксигену і його зонна діаграма (а) та спотворене O_h положення із V_O^+ із зонною діаграмою [57]

Цей ефект пояснює зсув спектра свічення до 360 нм у зразках відпалених у відновній/кисневій атмосфері. Також, поряд із смугою 360 нм, виникає свічення на 680 нм. Проте, як свідчать виміри кінетики загасання люмінесценції, воно має іншу природу [62]. Відпал у окисній атмосфері призводить до анігіляції вакансій оксигену із атмосферним киснем і як результат, зникає спотворення октаедричної позиції Ga^{3+}. Це веде до зміщення максимума свічення від 360 до 430 нм, а свічення на 680 нм, джерелом якого є переходи електронів з рівня V_O^+ у зону валентності, зникає [57].

Крива загасання свічення матриці $MgGa_2O_4$ при реєстрації на 466 нм зображена на **рис. 1.19** [31]. Дана крива загасання може бути апроксимована як однією експонентною, так і гіперболічною функцією типу [31, 63]:

$$I(t) = I_0(1 + \alpha t)^{-\beta}; \qquad (1.22)$$

де *I(t)* - інтенсивність люмінесценції в момент часу *t*, I_0 - це початкова інтенсивність люмінесценції, а α та β - коефіцієнти. Гіперболічна крива такого типу також представлена на **рис. 1.19**, у даному випадку коефіцієнт α = 1,11 мкс$^{-1}$ та β = 1,14. Час загасання люмінесценції матриці у зразку $MgGa_2O_4$ становить приблизно 1,8 мкс (тобто момент часу *t* при якому $I = I_0/e$).

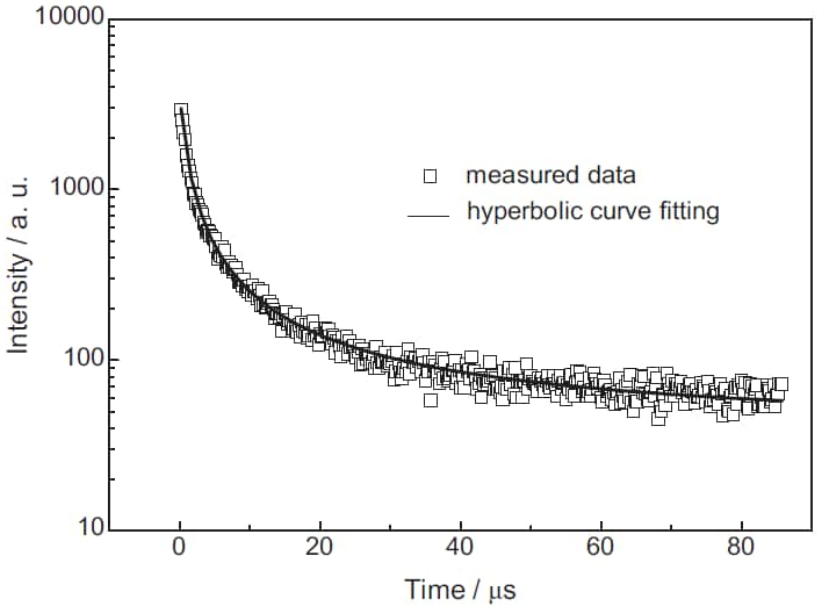


Рис. 1.19 Крива загасання люмінесценції матриці $MgGa_2O_4$ при реєстрації свічення на 466 нм [31]

Таким чином, автори роботи [31] стверджують, що свічення матриці пов’язане із двома центрами, типу донор-акцептор, та володіє чітким рекомбінаційним характером (кінетика другого порядку).

1.4 Активаторна люмінесценція іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} у структурі шпінелі

Додавання до кристалічних сполук домішок хімічних елементів, що не входять у склад сполуки, дає можливість модифікувати їх оптичні та люмінесцентні властивості. Основна мета впровадження домішок – це цільова зміна спектрального складу випромінювання матеріалів, тобто отримати свічення у заданому спектральному діапазоні. Такі матеріали часто називають люмінофорами, домішковий елемент – активатором, а процес впровадження домішок – легуванням.

1.4.1 Люмінесценція $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ із домішкою іонів Mn^{2+}

Марганець у структурі шпінелей може займати як тетраедричні, так і октаедричні позиції, отримуючи зарядові стани Mn^{2+} та Mn^{4+}, відповідно. Даний елемент належить до групи перехідних металів із незаповненою $3d^5$ електронною оболонкою, що піддається впливу електричного потенціалу оточуючих іонів, тобто кристалічного поля.

Енергетичні рівні іонів марганцю відображаються за допомогою діаграм Тунабе-Сунаго [64, 65]. У випадку вільного іона Mn^{2+} з конфігурацією d^5 основним термом є ^6S, який при низькій силі кристалічного поля утворює нижчий енергетичні рівень $^6A_1$ з електронною конфігурацією $t_2^3e^2$. Терм ^4G розщеплюється на енергетичні рівні $^4T_1(t_2^4e)$, $^4T_2(t_2^4e)$, $^4A_1$ і $^4E(t_2^4e)$, тоді як терм ^4D трансформується у енергетичний рівень $^4E(t_2^4e)$. Із врахуванням того, що енергетичні рівні іонів Mn^{2+} мають різну спінову мультиплетність, переходи між ними є забороненими, що викликає появу слабких смуг на спектрах збудження люмінесценції. Більше того, перехід між енергетичними рівнями з різними електронними конфігураціями є причиною того, що смуги на спектрах свічення є широкими.

Одна з найкращих робіт, присвячених дослідженню $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, належить авторам [66]. На **рис. 1.20** представлені спектри свічення $MgGa_2O_4$ легованого іонами Mn^{2+}. На даних спектрах спостерігається смуга "зеленого" свічення із максимумом на 501 нм, що є типовим для спін-заборонених переходів $^4T_1(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$ у *d*-електронній оболонці іонів Mn^{2+} [67, 68]. Слід відзначити, що положення максимуму смуги свічення не залежить від концентрації активатора. Більша інтенсивність свічення відзначається у зразках із вищим рівнем легування, зокрема світлосума зразка легованого 0,5% Mn^{2+} становить приблизно 60% від світлосуми зразка $MgGa_2O_4$: 10% Mn^{2+}. Враховуючи, що існує дві кристалографічні позиції для іонів марганцю, автори роботи [66] застосували вибіркове збудження.

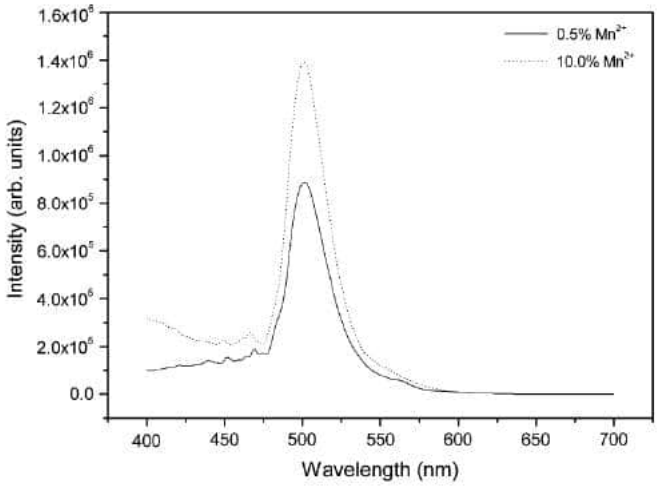
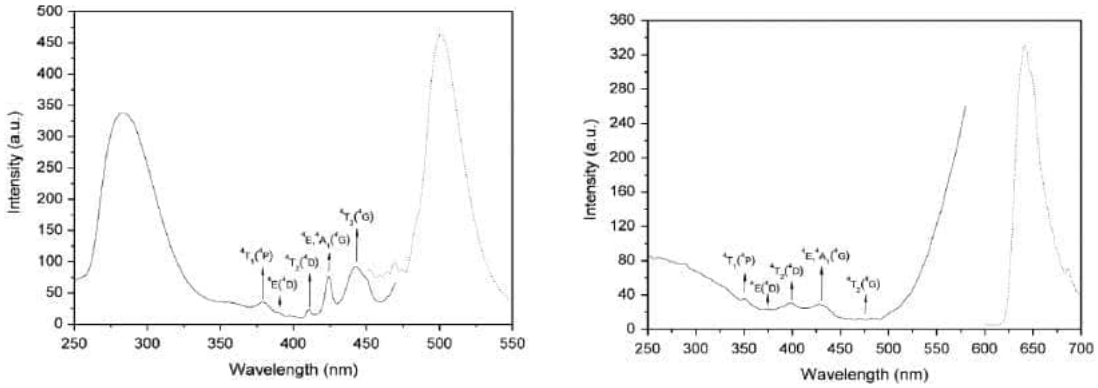


Рис. 1.20 Спектри фотолюмінесценції $MgGa_2O_4$: 0,5% Mn^{2+} (суцільна лінія) і $MgGa_2O_4$: 10% Mn^{2+} (пунктирна лінія), отримані за кімнатної температури при $\lambda_{зб}$ = 300 нм [66]

На **рис. 1.21** показані спектри збудження люмінесценції та свічення зразка $MgGa_2O_4$: 0,5%Mn^{2+} за кімнатної температури при різних довжинах хвиль збуджуючого випромінювання та реєстрації [66]. Максимум на 501 нм, на спектрі свічення (**рис. 1.21а**, пунктирна крива), пов'язаний із електронними переходами $^4T_1(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$ у іонах Mn^{2+}, розміщених у тетраедричних позиціях [67–69]. На спектрі збудження люмінесценції (**рис. 1.21а**, суцільна крива), спостерігається інтенсивна смуга з максимумом в околі 283 нм та декілька слабших смуг в області

більших довжин хвиль. Найінтенсивніша смуга збудження викликана перенесенням заряду між іонами Mn^{2+} та O^{2-} [70].

Для визначення природи слабких смуг збудження, автори роботи [66], використали за опорну смугу максимум на 424 нм, що відповідає електронним переходам $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4E$, $^4A_1(^4G)$. Цей енергетичній рівень іонів Mn^{2+}, легко визначається тому, що майже не піддається впливу кристалічного поля, а на оптичних спектрах має вигляд тонкої лінії [64, 65]. Окрім цього переходу, на спектрі можна спостерігати слабкий і відносно вузький максимум на 410 нм, що пов'язаний із електронними переходами $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_2(^4D)$ [66]. Інші смуги викликані переходами $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_1(^4P)$ на 378 нм, $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4E(^4D)$ на 389 нм і $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_2(^4G)$ на 442 нм [70, 71, 74].



а) б)

Рис. 1.21 (а) Спектр фотолюмінесценції $MgGa_2O_4$: 0,5%Mn^{2+} на $\lambda_{зб}$ = 300 нм (пунктирна крива) та спектр збудження люмінесценції зареєстрований на 501 нм (суцільна крива), (б) спектр фотолюмінесценції на $\lambda_{зб}$ = 532 нм (пунктирна крива) та спектр збудження люмінесценції зареєстрований на 642 нм (суцільна крива) [66]

При збудженні випромінюванням на 532 нм у зразку $MgGa_2O_4$: 0,5% Mn^{2+} спостерігається свічення, максимум якого розташований в околі 642 нм (**рис. 21б**, пунктирна крива). Дану смугу було пов'язано із електронними переходами $^4T_1(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$ у іонах Mn^{2+}, розміщених у октаедричних позиціях [70, 72, 73]. Спектр збудження люмінесценції зареєстрований на 642 нм засвідчує, що дану смугу свічення викликають *d-d* переходи у іонах Mn^{2+}. Було встановлено, що п'ять

смуг збудження є результатом електронних переходів з основного рівня $^6A_1 \rightarrow (^6S)$ на відповідні збуджені рівні: $^4T_1$ на 349 нм, $^4E(^4D)$ на 371 нм, $^4T_2(^4D)$ на 398 нм, ^4E, $^4A_1(^4G)$ на 428 нм і $^4T_2(^4G)$ на 468 нм.

Важливо, що шпінелі галату магнію та цинку леговані іонами Mn^{2+} здатні демонструвати яскраве свічення при використанні інших типів збудження. Зокрема, на **рис. 1.22** показано спектри свічення $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} під дією фото- та катодного збудження, а також при прикладанні електричного поля [74]. З **рис. 22** випливає, що усі спектри свічення при різних типах збудження корелюють між собою. При застосуванні електронного збудження спостерігається незначне збільшення півширини смуги свічення. Проте, при спостереженні електролюмінесценції півширина смуги свічення іонів Mn^{2+} зростає суттєво та зміщується у сторону довжин хвиль із більшою енергією. Автори даного дослідження пояснюють ці явища зростанням температури зразків при бомбардуванні електронами та проходженні струму через зразок [74].

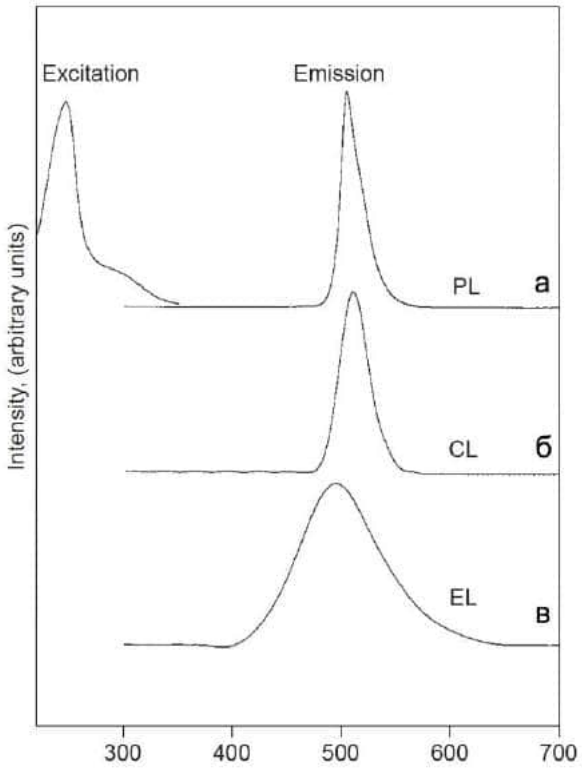
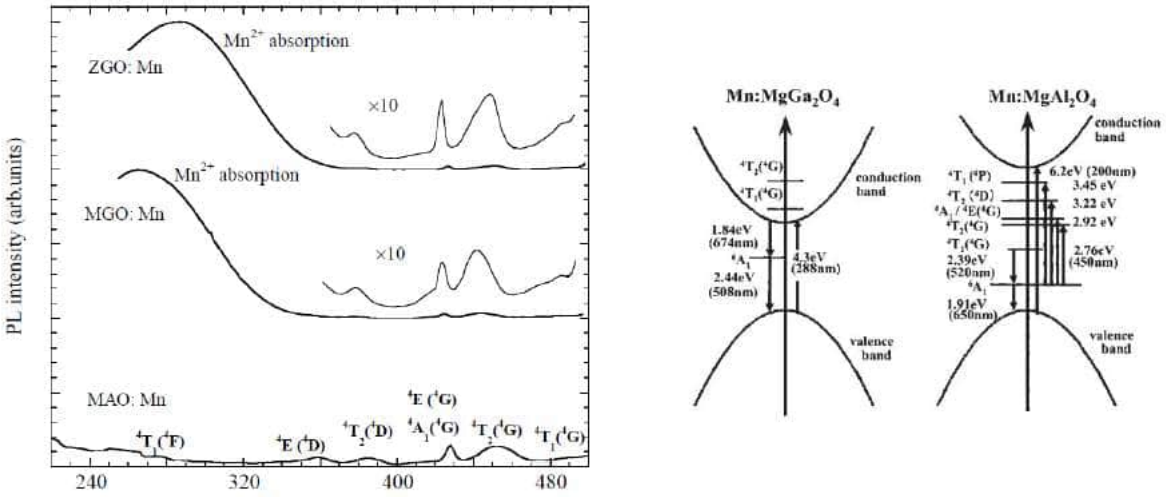


Рис. 1.22 Порівняльні спектри свічення $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} під дією збудження УФ-фотонами (а), електронами (б) та при проходженні струму крізь зразок (в) [74]

Рис. 1.23 показує спектри збудження люмінесценції трьох сполук зі структурою шпінелі, легованих іонами марганцю [75]. Отриманий у цій роботі спектр збудження люмінесценції галату магнію із домішкою іонів марганцю, добре корелює із раніше представленими спектрами авторів роботи [66]. Важливо відзначити, що суттєвих відмінностей між спектрами збудження люмінесценції у зразках $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, не спостерігається. Проте, у галаті цинку смуга перенесення заряду між O^{2-} і Mn^{2+} зміщена у сторону більших довжин хвиль. На спектрах збудження люмінесценції зразка алюмінату магнію, смуги перенесення заряду не виявлено, але спостерігається два додаткові переходи на збуджений електронний рівень $^4T_1(^4F)$ та $^4E(^4D)$ в околі 275 і 360 нм, відповідно [75]. Відмінність у положенні смуги перенесення заряду у $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} та її відсутність у $MgAl_2O_4$: Mn^{2+} пояснюється різною шириною забороненої зони, що зростає при переході від галату цинку до алюмінату магнію (**Рис. 1.23а**) [35]. Схема електронних переходів зображена на **рисунку 1.23б** відображає механізм «зеленого» та «червоного» свічення [35].



а) б)

Рис. 1.23 Порівняльні спектри збудження фотолюмінесценції $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $MgAl_2O_4$: Mn^{2+} (а). Схема переходів між енергетичними рівнями іонів марганцю у $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $MgAl_2O_4$: Mn^{2+} (б) [35, 75]

На **рис. 1.24** показано спектри фотолюмінесценції сполук шпінелі, отримані авторами роботи [75]. На даних спектрах спостерігаються смуги свічення з

максимумами в околі 505, 506 та 520 нм для сполук $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $MgAl_2O_4$: Mn^{2+}, відповідно. Дані смуги свічення є результатом випромінювальної релаксації носіїв заряду із збудженого рівня $^4T_1(^4G)$ до основного стану $^6A_1(^6S)$ іонів Mn^{2+}, розміщених у тетраедничних позиціях [76, 77]. На даних спектрах свічення, галат цинку демонструє удвічі більшу інтенсивність випромінювання відносно галату магнію. Втім, автори не пояснюють причини такої відмінності.

В іншій роботі, присвяченій порівнянню свічення сполук $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, отримано зовсім протилежний результат, із перевагою інтенсивності свічення марганцю у галаті магнію [78]. Автори пояснили це відмінністю концентрацій активатора, що неконтрольовано виникла у процесі синтезу, та меншим розміром кристалітів даної сполуки.

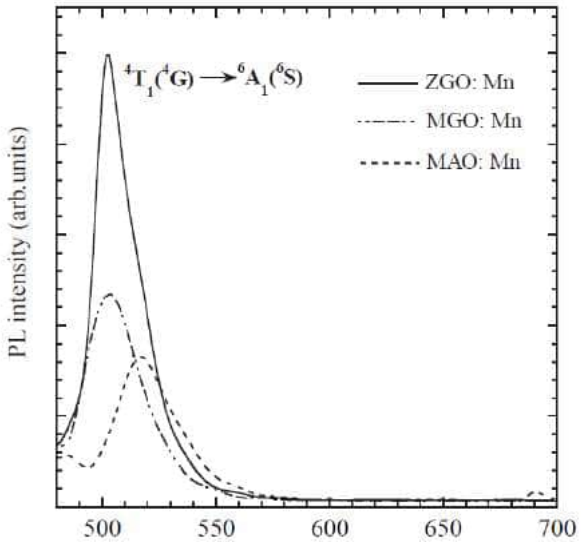


Рис. 1.24 Порівняльні спектри фотолюмінесценції сполук $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $MgAl_2O_4$: Mn^{2+} [75]

Деякі автори приводять дані, що смуга свічення марганцю у шпінелях має дві компоненти розділені спектрально приблизно на 17 нм. Короткохвильова підсмуга володіє півшириною приблизно 18,25 нм, а довгохвильова 31,08 нм [79]. Згідно припущення, це може бути викликано існуванням декількох позицій іонів Mn^{2+}, або ж, свічення із більшою енергією викликане іонами марганцю у тетраедричних

позиціях, а свічення із меншою енергію пов'язане з іонами Mn^{2+} розміщених у спотворених тетраедричних позиціях [79].

На **рис. 1.25** показано залежність інтенсивності люмінесценції іонів Mn^{2+} від їх концентрації у сполуці галату цинку. З даного рисунку видно, що оптимальна концентрація іонів Mn^{2+} становить 0,5 моль% [80]. Проте у роботах [81] та [82] показано, що максимум свічення Mn^{2+} у сполуці $ZnGa_2O_4$, отриманої методом цитрат-гелю та твердофазним синтезом, відповідно, припадає на 0,001 ат.%. Отже, оптимальна концентрація тісно пов'язана із умовами отримання матеріалів, навіть у межах однієї сполуки. Представлені у роботі [35] спектри свічення $MgGa_2O_4$ із різною концентрацією іонів Mn^{2+} показали, що оптимальна концентрація розміщена околі 0,025%.

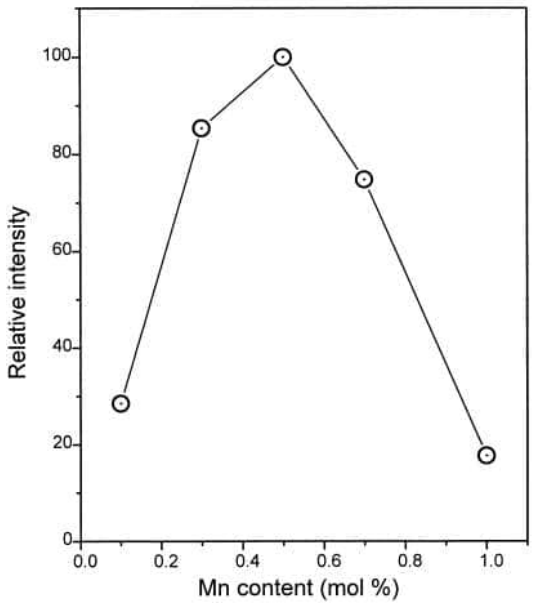


Рис. 1.25 Залежність між відносною інтенсивністю та концентрацією іонів активатора Mn^{2+} у сполуці $ZnGa_2O_4$ при реєстрації свічення на 505 нм [80]

На **рис. 1.26** приведені криві загасання фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} із концентрацією 0,5 моль% у шпінелях галату магнію та цинку. Автори роботи [78] здійснили аналіз даних за допомогою реконструкції з використанням експоненціальних кривих. Згідно отриманих даних, крива загасання інтенсивності люмінесценції Mn^{2+} у $MgGa_2O_4$ описується простим експоненціальним законом $y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right) + y_0$, стала часу загасання люмінесценції τ_1 становить 7,7 мс. У

сполуці $ZnGa_2O_4$ крива загасання свічення іонів Mn^{2+} описується двокомпонентним експоненціальним законом $y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right) + y_0$, де τ_1 = 9,0 мс і τ_2 = 1,5 мс. Подібні сталі часу загасання люмінесценції іонів Mn^{2+} спостерігалися у роботі [83].

Автори роботи [84] досліджували сполуку $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, отриману методом золь-гель. Згідно результатів, представлених у цій роботі, крива загасання інтенсивності свічення іонів марганцю також містить дві компоненти із часами загасання 8,6 та 2,6 мс, що відповідають іонам Mn^{2+} у октаедричній позиції із випромінюванням в околі 512 нм та іонам Mn^{2+} у тетраедричних позиціях із свіченням в околі 502 нм, відповідно. Проте, автори [78] спостерігали тільки одну смугу свічення іонів Mn^{2+} в околі 505 нм, що заперечує припущення авторів роботи [84].

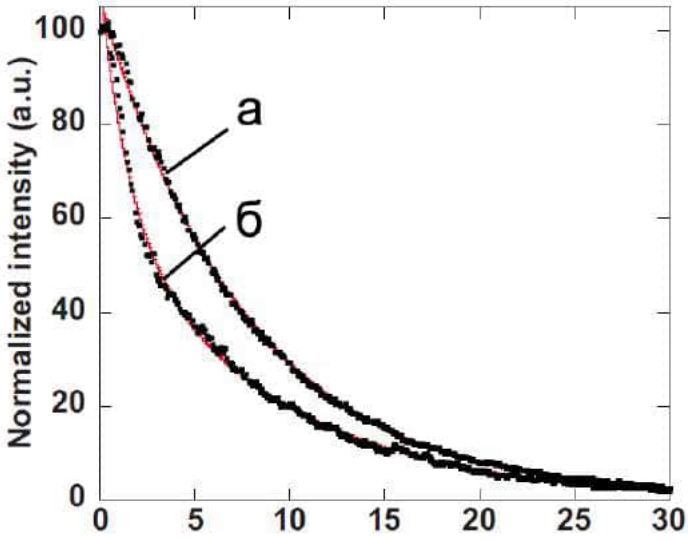
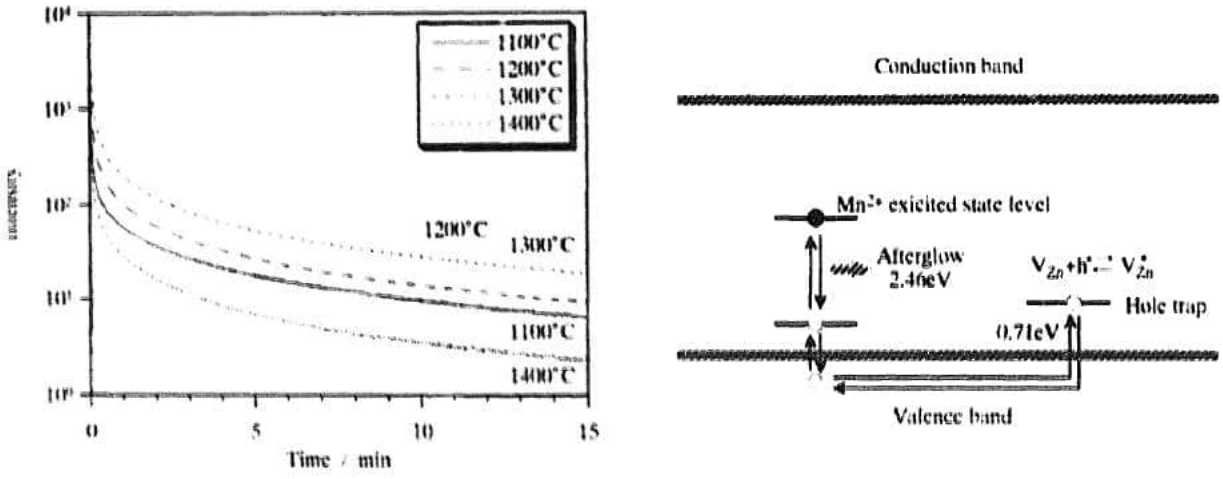


Рис. 1.26 Криві загасання фотолюмінесценції сполук $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} (а) та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} (б) при УФ-збудженні та реєстрації свічення на 502 нм [78]

Втім, у тій же роботі [78], провели аналогію із сполукою ZnS:Mn^{2+} [85], де триваліше свічення пов'язувалося із окремими ізольованими іонами, а короткотривале свічення пов'язується із парами близько розташованих іонів Mn^{2+}. Відштовхуючись від цього, автори припустили, що іони Mn^{2+} рівномірно розподілені по об'єму сполуки $MgGa_2O_4$, проте, у галаті цинку спостерігаються області із локально підвищеною концентрацією іонів марганцю [78]. Таким чином,

було досягнуто висновку, що механізм збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} у галатах цинку і магнію є подібними через близькі значення часів загасання люмінесценції.

Такі припущення можуть мати місце при інтерпретації результатів дослідження кінетики загасання люмінесценції іонів Mn^{2+}. Проте, у роботі [1] автори встановили, що у зразках $ZnGa_2O_4$: 1 моль% Mn^{2+}, отриманих гідротермальним методом, кінетика загасання люмінесценції іонів марганцю підпорядковується однокомпонентному експоненціальному закону із сталою часу загасання 3,788 мс. У даній роботі концентрація активаторних іонів тільки вдвічі більша, ніж у роботі [78], проте результати кардинально відмінні. Це наводить на думку про існування деяких розбіжностей у трактуванні результатів. Слід взяти до уваги наукову працю присвячену довготривалому свіченню у зразках $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, отриманих методом твердофазного синтезу [82]. На **рис. 1.27а** зображено криві післясвічення для зразка $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, відпаленого при різних температурах. З цього рисунку очевидно, що тривалість свічення іонів Mn^{2+} може відрізнятися залежно від умов отримання матеріалів. Більш вагомим висновком є те, що процес свічення іонів Mn^{2+} може включати складні механізми.



а) б)

Рис. 1.27 Загасання інтенсивності люмінесценції зразків $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} на $\lambda_{зб}$ = 250 нм, реєстрації на 504 нм та різних температурах відпалу (а). Схема механізму післясвічення у зразках $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} (б) [82]

Було встановлено, що зразки $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} відпалені при 1300 °C показують найбільшу інтенсивність післясвічення, яка пов'язана з випаровуванням катіонів Zn^{2+} із зразків під час відпалу [82]. Відпал при вищих температурах автори вважали неприйнятним через можливе порушення кристалічної структури галату цинку. Отже, високотемпературний відпал призводить до випаровування цинку, а це, у свою чергу, до нестачі цинку у складі зразків та утворенні ваканстійних дефектів V_{Zn}^{-} (**Рис. 1.27б**). Такий дефект може відігравати роль центів захоплення для дірок. Автори цієї ж роботи встановили, що у зразках $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} із нестачею атомів цинку, спостерігається інтенсивний максимум термостимульованої люмінесценції в околі 320 К із глибиною залягання 0,71 еВ, який імовірно, пов'язаний із вакансіями цинку [82]. За кімнатної температури процес вивільнення дірок із цих пасток досить тривалий у часі і забезпечує їх поступову рекомбінацію на іонах Mn^{2+} (**Рис. 1.27б**), та викликає післясвічення.

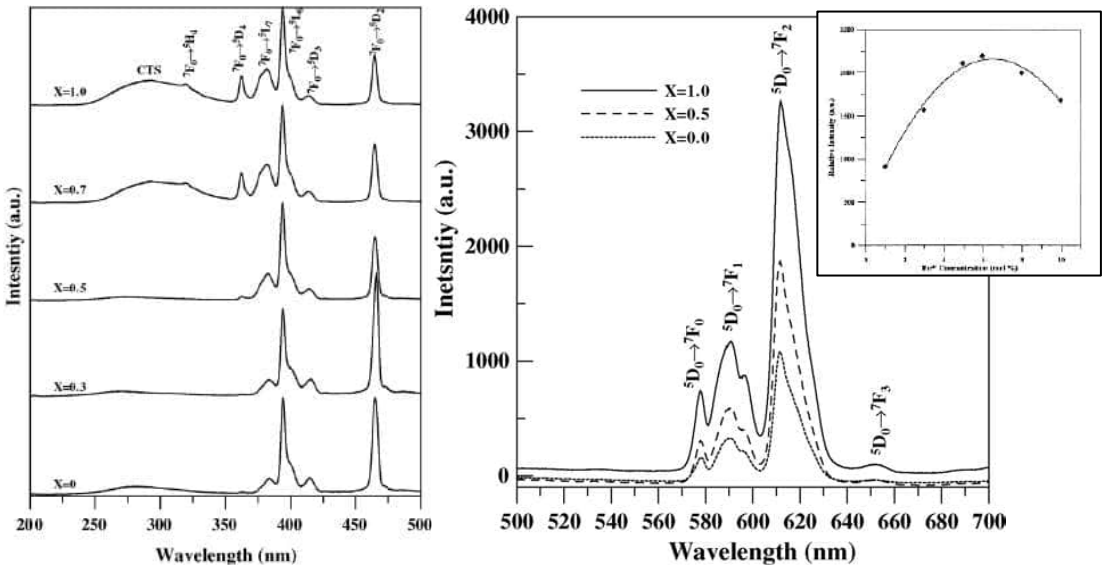
1.4.2 Люмінесценція $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ із домішкою іонів Eu^{3+}

Тривалий час, рідкісно-земельні елементи використовуються як активатори для люмінесцентних матеріалів. Зокрема, сполуки леговані іонами європію [86–89], відомі як ефективні люмінофори із інтенсивними, вузькими смугами червоного свічення. На даний час, існує низка робіт, присвячених вивченню сполук шпінелей $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ із домішкою іонів європію [2, 8, 90–92]. Складність структури шпінелей та чутливість іонів Eu^{3+} до локального оточення створює варіацію їх оптичних та люмінесцентних властивостей.

Серед робіт у цьому напрямі виділяється [2], де представлено люмінесцентні спектри сполук галату магнію і цинку, а також твердих розчинів цих сполук, отриманих методом золь-гель. Раніше, ті ж автори дослідили серію зразків $MgGa_2O_4$ із концентрацією іонів європію від 1 до 10 моль% та встановили, що оптимальна концентрація Eu^{3+} становить приблизно 5 моль% (**Рис. 1.28б**, вставка) [93].

На **рисунку 1.28** зображені спектри збудження люмінесценції (**Рис. 1.28а**) та свічення (**Рис. 1.28б**) для системи твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$ із 5 моль%

домішки іонів Eu^{3+}, при реєстрації свічення на довжині хвилі 612 нм. Усі спектри збудження люмінесценції відзначаються наявністю слабкої, широкої смуги та декількох вузьких ліній збудження. Широка смуга збудження є результатом поглинання у смузі перенесення заряду, що відповідає електронним переходам з 2p рівнів аніонів оксигену до незаповнених рівнів *4f* орбіталі іонів Eu^{3+} [94]. Інші вузькі лінії, що спостерігаються на 364, 394, 416 та 465 нм, відносяться до електронних переходів *4f-4f* у іонах Eu^{3+}, а саме, $^7F_0$-$^5D_4$, $^7F_0$-$^5L_6$, $^7F_0$-$^5D_3$ та $^7F_0$-$^5D_2$ (**Рис. 1.29**), відповідно [1]. Автори роботи [2] відзначають, що у всіх сполуках твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$, інтенсивність збудження у смузі перенесення заряду є нижчою, ніж інтенсивність *f-f* переходів. Припускається, що це пов'язано із слабким ковалентним зв'язком іонів Eu^{3+} та аніонів O^{2-} у твердих розчинах галатів магнію та цинку, отриманих методом золь-гель. Натомість, інтенсивність внутрішньоцентрових переходів $4f^6$ оболонки в іонах Eu^{3+}, розміщених у області менших довжин хвиль, зростає із збільшенням вмісту Mg^{2+}. Зміна спектру збудження люмінесценції іонів європію у твердих розчинах $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$ є результатом впливу кристалічного поля, що на думку авторів [2], може вказувати на те, що іони Eu^{3+} не впроваджуються у матрицю шпінелей.



а) б)

Рис. 1.28 Спектри збудження люмінесценції (а) та спектри свічення (б) твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$, легованих 5 моль% Eu^{3+}. На вставці рисунку б) зображено концентраційну залежність свічення іонів європію [2, 93]

Необхідно відзначити, що автори J.S. Kim та ін. в 2007 році [95], вивчаючи фотолюмінесценцію сполуки $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+}, припускають, що смуга перенесення заряду до іонів Eu^{3+} володіє складною будовою і складається із двох підсмуг. Високоенергетична підсмуга відповідає перенесенню заряду від аніонів O^{2-} до іонів Eu^{3+} у тетраедричних позиціях, а низькоенергетична підсмуга до іонів Eu^{3+} у октаедричних позиціях. Втім, дане припущення немає експериментального підтвердження і на противагу цьому, автори X. Duan та ін. у своїй публікації стверджують [96], що іонний радіус європію надто великий, щоб вони займали тетраедричні позиції. Свічення відбувається завдяки іонам Eu^{3+}, розміщених на спотворених границях кристалітів [96].

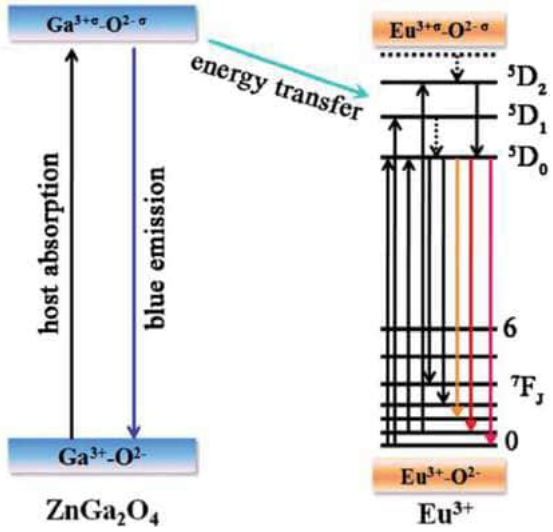


Рис. 1.29 Механізм перенесення енергії та електронні переходи при свіченні матриці та іонів Eu^{3+} [1]

Спектри фотолюмінесценції сполуки $MgGa_2O_4$: 5 ат.% Eu^{3+} при $\lambda_{зб}$ = 394 нм ($^7F_0$-$^5L_6$), представлені на **рис. 28б**. Для всіх отриманих зразків шпінелей лінії свічення є однакової форми, проте відмінної інтенсивності. У даному випадку, спектри складаються із чотирьох груп ліній свічення на 578, 590, 612 та 652 нм, які відповідають електронним переходам із збудженого рівня $^5D_0$ на рівні терму основного стану ^7F_J (J = 0, 1, 2, 3) у $4f^6$ конфігурації іонів Eu^{3+}(**Рис. 1.29**). У всіх випадках спостерігається свічення тільки із першого рівня $^5D_0$, вказуючи на те, що високоенергетичні фонони ґратки призводять до домінування мультифононної релаксації між рівнями ^5D_J.

У всіх сполуках *4f* орбіталі змішуються із сусідніми парними орбіталями через відсутність центру симетрії, що у свою чергу, викликає появу електричних дипольних переходів $^5D_0$-^7F_j, j = 2n [97]. Лінія $^5D_0$-$^7F_2$ також відноситься до дозволених електричних дипольних переходів, а її інтенсивність дуже чутлива до зміни близького локального оточення іонів Eu^{3+}. Натомість, лінія $^5D_0$-$^7F_1$ відноситься до дозволених магнітних дипольних переходів, інтенсивність яких майже не залежить від локального оточення навколо іонів європію [94].

Введення іонів Eu^{3+} в октаедричне положення кристалічної ґратки $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$ призводить до спотворення октаедрону, що виникає в наслідок суттєвої відмінності катіонних радіусів іонів Eu^{3+} та катіонів Ga^{3+}. Таким чином, висока інтенсивність свічення електричних дипольних переходів повинна свідчити про відсутність центру інверсії іонів Eu^{3+}. У той же час, наявність лінії свічення $^5D_0$-$^7F_0$ вказує на *J-J* змішування, викликане впливом кристалічного поля [98]. Зміна інтенсивності свічення іонів Eu^{3+} у зразках різного складу зображена на **рис. 1.30**.

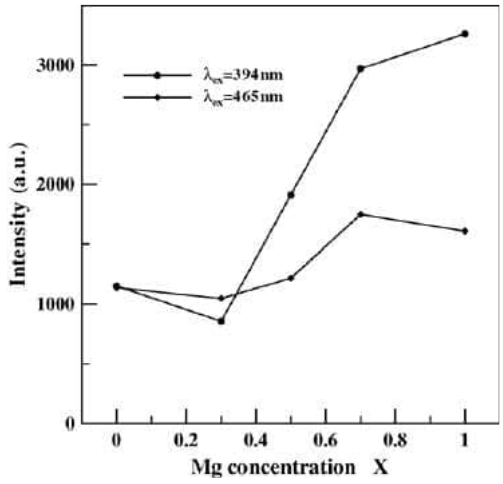
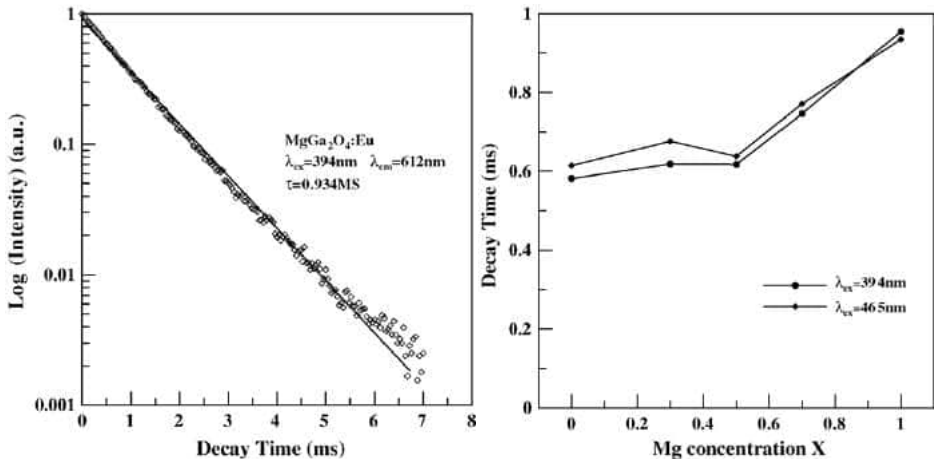


Рис. 1.30 Зміна інтенсивності люмінесценції переходу $^5D_0$-$^7F_2$ в іонах європію у системі $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$ при збудженнях на 394 і 465 нм [2]

Криві, отримані при збудженнях на 394 і 465 нм, демонструють аналогічну залежність, проте суттєвіша зміна інтенсивності спостерігається при збудженні випромінюванням на 394 нм. На думку авторів [2], зростання інтенсивності свічення при збільшенні концентрації Mg^{2+} може бути викликане кращою

впорядкованістю кристалічної структури галату магнію. Зокрема, у роботі [95] показано порівняльні спектри свічення $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+} для мікро- та нанокристалічної кераміки. З отриманих даних випливає, що нанокристалічна кераміка демонструє більшу інтенсивність свічення іонів європію, а лінії свічення мають краще спектральне розділення. Таким чином, краща кристалічність нанокристалічної кераміки порівняно з мікрокерамікою підтверджує припущення авторів роботи [2].

Іншою причиною такої зміни може бути те, що активаторні іони ймовірно розміщуються більше, ніж в одній кристалічній позиції шпінелей, або ж локалізуються на поверхні кристалітів, що призводить до появи декількох механізмів свічення. Такі ефекти можуть бути зареєстровані за допомогою досліджень кінетики загасання люмінесценції. На **рисунку 1.31а** показано лінійну апроксимацію кривої загасання фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} у галаті магнію, побудовану у напівлогарифмічних координатах.



а) б)

Рис. 1.31 Крива загасання інтенсивності люмінесценції іонів Eu^{3+} у сполуці $MgGa_2O_4$ (а) та зміна часу загасання люмінесценції іонів Eu^{3+} у системі твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$ при збудженнях на 394 і 465 нм [2]

Як бачимо, апроксимація кривої загасання (**рис. 1.31а**) однією лінійною функцією, вказує на один механізм свічення іонів Eu^{3+} у структурі $MgGa_2O_4$. Дана залежність спостерігалася також і у інших зразках системи твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$ (**рис. 1.31б**). Результати дослідження кінетики загасання

люмінесценції, отримані у роботі [1], добре корелюють із представленими у [2]. Автори [2] припускають, що переважна більшість іонів європію займають спотворені октаедричні позиції у структурі шпінелі. Найімовірніше, зміна часу загасання у зразках різного складу викликана дією кристалічного поля.

1.5 Термоактиваційні процеси у шпінелях галатів магнію та цинку

Дослідження термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) сполук з структурою шпінелі, проводилося у поодиноких публікаціях. Найбільше уваги дослідники приділили вивченню термоактиваційних процесів $MgAl_2O_4$. Проте, існує декілька публікацій із результатами дослідження термостимульованої люмінесценції сполук $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$. Одна з них присвячена вивченню термо- та механолюмінесценції у шпінелях $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ та $MgAl_2O_4$ легованих іонами Mn^{2+} [75]. У даній роботі, ключовим було спостереження інтенсивного післясвічення. З метою встановлення природи післясвічення, автори провели виміри ТСЛ. Отримані криві термостимульованої люмінесценції у температурних межах від 20 до 300 °C і швидкості нагріву 0,18 К/с представлені на **рис. 1.32** [75]. На кривих ТСЛ, шпінелей $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$, спостерігають інтенсивні максимуми в околі 60 і 70 °C (**рис. 1.32**), відповідно. Натомість, інтегральна інтенсивність свічення сполуки $MgAl_2O_4$ на два порядки менша ніж шпінелей галатів. Втім, $MgAl_2O_4$ демонструє слабкий максимум в околі 70 °C. На думку авторів роботи [75], природою цих максимумів є дефекти антиструктури, які існують у великій концентрації у сполуках галатів. Коли катіони Ga^{3+} займають тетраедричне, а Mg^{2+} октаедричне положення у кристалічній ґратці то вони виконують роль центрів захоплення (пасток) для електронів та дірок, відповідно [75].

Іншим можливим типом дефектів є вакансії аніонів оксигену, що формуються в результаті температурної обробки в збідненій атмосфері кисню. Відомо, що оксиди ZnO та Ga_2O_3 інтенсивно сублімують при високих температурах та низькому атмосферному тиску. Зокрема, у випадку галату цинку відпал при низьких атмосферних тисках призводить до нестачі аніонів оксигену (утворення вакансій) та надлишку катіонів Zn^{2+} та Ga^{3+}, що у свою чергу призводить до появи

n-типу провідності у цій сполуці [99]. Таким чином, вакансії оксигену виконують роль електронних пасток.

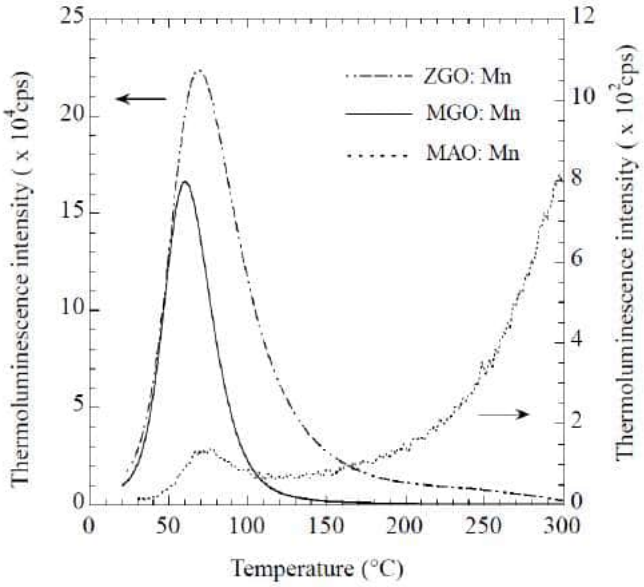
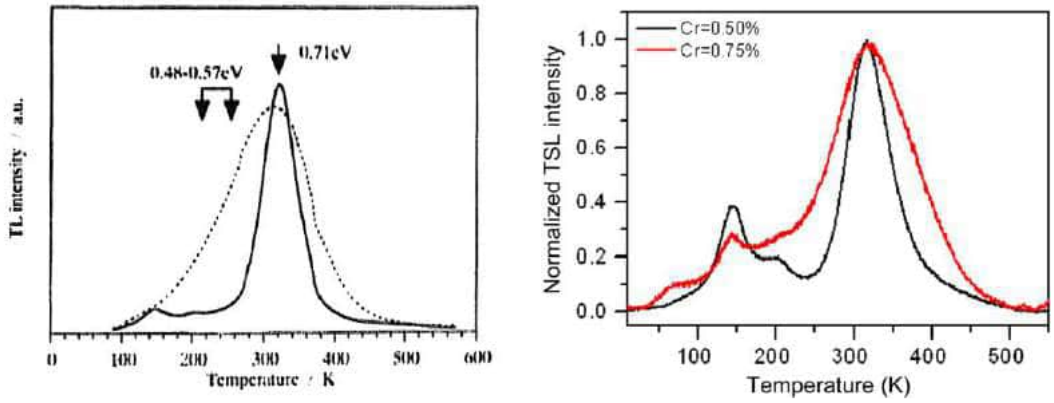


Рис. 1.32 Криві термостимульованої люмінесценції сполук $ZnGa_2O_4$, $MgGa_2O_4$ та $MgAl_2O_4$ із домішкою іонів Mn^{2+} [75]

Інші роботи, у яких представлено криві ТСЛ, присвячені сполуці $ZnGa_2O_4$, із домішками Mn^{2+} та Cr^{3+} отримані методом твердофазного синтезу при 1300 °C (**рис. 1.33**) [38, 82]. На цих кривих ТСЛ, важливо відзначити кореляцію їх максимумів термовисвічування. Обидві криві показують інтенсивний максимум в околі 320 К (**рис. 1.33а**) та 317 К (**рис. 1.33б**). Також обидва зразки показують низькотемпературні максимуми в околі 120, 220 К для $ZnGa_2O_4$: 0,001 Mn^{2+} та 140, 200 К для $ZnGa_2O_4$: Cr^{3+}. Відхилення положення максимумів може бути викликане використанням як різних режимів, так і різних швидкостей нагріву при проведенні експерименту [38, 82]. Для основних максимумів ТСЛ, у двох випадках, було визначено енергію активації процесу вивільнення носіїв заряду, яка становить 0,71 та 0,6-0,9 еВ, відповідно.

Як вже згадувалося вище, при розгляді люмінесцентних властивостей шпінелей, автори роботи [82] відзначили у своїх зразках інтенсивне випаровування Zn в процесі відпалу, що призводить до високої концентрації вакансій Zn^{2+}. Натомість автори роботи [38], синтезуючи зразки для досліджень, навмисно створювали нестачу катіонів Zn^{2+} з метою отримання тривалого післясвічення.

Таким чином, автори цих робіт [38, 82] схильні вважати, що найінтенсивніший максимум у сполуці галату цинку відповідає звільненню дірок захоплених на дефектах V_{Zn}^{2-}. У роботі [82] було отримано криву ТСЛ для зразка $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Ga_2O_4$: 0,001 Mn^{2+} на якій спостерігається збільшення інтенсивності ТСЛ при низьких температурах, що свідчить про зростання концентрації мілких пасток при заміщенні катіонів Zn^{2+} на Mg^{2+}. Також, у роботі [38] спостерігається зростання півширини основного максимуму ТСЛ із зростанням концентрації іонів Cr^{3+}, що на думку авторів, не пов'язане із структурними спотвореннями, а є результатом зростання імовірності захоплення носіїв заряду іонами Cr^{3+}.



а) б)

Рис. 1.33 Криві термостимульованої люмінесценції шпінелей $ZnGa_2O_4$: 0,001 Mn^{2+}, $Zn_{0,6}Mg_{0,4}Ga_2O_4$: 0,001 Mn^{2+} (а) та $ZnGa_2O_4$: Cr^{3+} (б) [38]

Для більш детального аналізу термоактиваційної люмінесценції можна провести аналогії із кривими ТСЛ отриманими для сполуки алюмінату магнію $MgAl_2O_4$. Одна з робіт на яку необхідно звернути увагу належить авторам V.T. Gritsyna та ін. 2000-го року [100]. У цій роботі розглядаються термолюмінесцентні механізми свічення номінально чистого $MgAl_2O_4$ опроміненого за різних температур. На **рис. 1.34** криві термолюмінесценції алюмінату магнію опроміненого Х-променями при 80 К та різних довжин хвиль реєстрації свічення, що були обрані на основі спектрів Х-променевої люмінесценції.

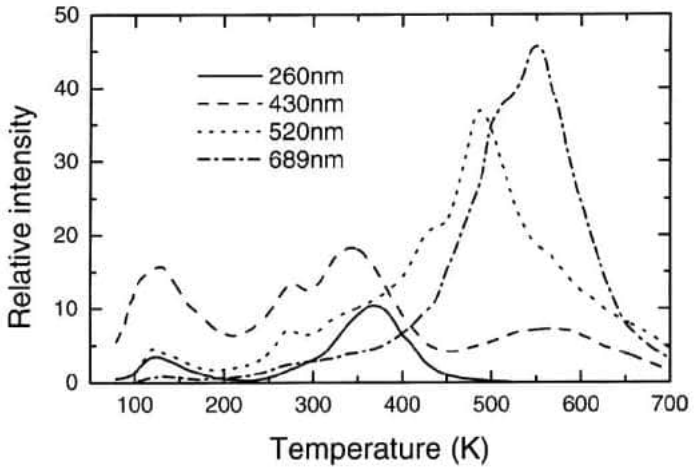


Рис. 1.34 Криві термолюмінесценції монокристалів $MgAl_2O_4$ опромінених Х-променями при температурі 80 К, реєстрація свічення здійснювалася на 260, 430, 520 та 689 нм [100]

На думку авторів, смуга свічення з максимумом в околі 260 нм відповідає електрон-дірковій рекомбінації, що відбувається на дефектах антиструктури (Mg_{Al}^{-} та Al_{Mg}^{+}). Крива ТСЛ отримана для реєстрації на 260 нм демонструє два максимуми на 115 і 370 К. При реєстрації на 430 нм спостерігається більш складна форма кривої ТСЛ, на якій чітко виділяються максимуми на 140, 270, 335 і 550 К. Авторами було встановлено, що інші два максимуми свічення (520 і 689 нм) на спектрах Х-променевої люмінесценції відповідають свіченню неконтрольованих домішок іонів Mn^{2+} і Cr^{3+}. Зелене свічення іонів марганцю демонструє криву ТСЛ з домінуючим максимумом при температурі 490 К. На останок, свічення на 689 нм показує інтенсивний максимум на 550 К, що відповідає рекомбінації носіїв заряду на іонах Cr^{3+} [100].

Подальший аналіз отриманих результатів привів авторів до висновку, що максимуми при температурах 115 і 335 К викликають свічення переважно у смузі 260 нм і можуть бути пов’язані з люмінесценцію електронів, що рекомбінують на дефектах антиструктури та вакансійних дефектах. Найбільш імовірно, що максимуми на 140, 335 та 550 К відповідають переходам у F-центрах і викликають свічення у смузі на 430 нм. Максимум на 490 К володіє спектральним складом у смузі зеленого свічення іонів марганцю, а максимуми на 490, 550 і 605 К (останній

було визначено за допомогою УФ-опромінення) призведені рекомбінацією носіїв заряду на іонах хрому [100].

Цікаве дослідження провели автори роботи Ibarra та ін. [101]. У даній роботі було здійснено виміни для трьох типів зразків, детальна характеристика яких наведена у **таб. 1.5**. Криві ТСЛ для всіх типів зразків опромінених γ-квантами за температури 290 К показані на **рис. 1.35**. Для трьох типів зразків чітко виділяються два окремі ТСЛ максимуми. Для UC монокристалу максимуми спостерігаються в околі 355 (максимум I) і 495 К (максимум II), зразок R демонструє максимуми в околі 355 і 515 К, а монокристал TG має максимуми на 335 і 515 К. Відносна інтенсивність максимума I і II у всіх зразках різна, але положення кривих свідчить про відповідність природи кожного максимума між зразками. Обидва максимуми володіють великою півшириною, а другий максимум показує кращу симетрію [101].

Таб. 1.5 Стехіометрія x у {MgO xAl_2O_3} та основні домішки (у одиницях на мільйон атомів) зразків $MgAl_2O_4$ [101]

Зразок	Тип матеріалу	Метод синтезу	x	Fe	Ti	Cr	Mn	V
UC	монокристал	Чохральсь-кого	1,02	100	50	<20	10	10
R	прозорий полікристал	лиття розплаву	1,1	35	30	<20		
TG	монокристал	Вернеля		<15		<20	15 000	

Дослідження спектрального складу максимуму I і II показали наявність смуг свічення при енергіях 1,77 (700 нм), 2,4 (515 нм) і 3,0 еВ (410 нм). Встановлено, що смуга при 1,77 еВ відповідає свіченню іонів Cr^{3+}. На додаток, свічення у смузі при 4,9 еВ (250 нм) домінує у спектральному складі першого максимуму ТСЛ, але відсутня у другому. Даний максимуму зміщується до менших енергій свічення при нагріванні зразка та демонструє перегин. Це свідчить, що дана спектральна смуга свічення в дійсності складається із двох підсмуг які сильно перекриваються. Вони

розміщені в околі 4,45 (280 нм) і 5,1 еВ (245 нм), їхні позиції також були підтверджені за допомогою дослідження спектрів радіолюмінесценції проведені в даній роботі [101].

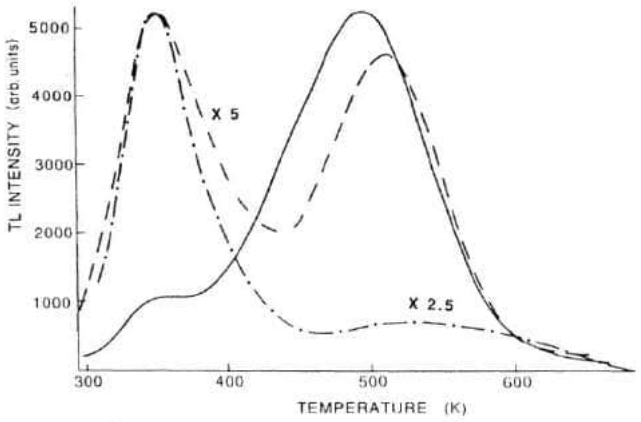


Рис. 1.35 Нормовані криві ТСЛ, отримані для $MgAl_2O_4$ після опронінення γ-квантами дозою 650 кРад: зразок UC - суцільна лінія, зразок R – штрихова лінія та зразок TG – штрихова лінія з крапками [101]

Натомість у спектрі свічення зразка R виявлено тільки дві смуги люмінесценції в околі 5,0 (238 нм) і 2,4 еВ (515 нм). Встановлено, що остання смуга люмінесценції відповідає іонам Mn^{2+} у тетраедричних позиціях кристалічної структури шпінелі.

Отже, автори даного дослідження [101] дійшли висновку, смуги люмінесценції з максимумами на 4,45 (280 нм) і 5,1 еВ (245 нм) відповідають електрон дірковій рекомбінації на різного роду дефектах вакансійного типу. Існування хоча б двох типів дефектів вакансійного роду було підтверджено за допомогою ЕПР спектроскопії, що володіють декільком смугами люмінесценції на спектрах свічення. Зважаючи на наявність смуги люмінесценції з максимумом на 5,3 еВ, що виникає в результаті F-центрів, випливає, що дані максимуми ТСЛ відповідають звільненню електронів. Припущено, що зміна позиції другого ТСЛ максимума при зміні дози опромінення свідчить про кінетику вищого порядку. Подібна поведінка також справедлива для першого ТСЛ максимуму. Згідно сформованого уявлення, автори припустили, що причиною наявності кінетики вищого порядку у обох максимумах ТСЛ є велика концентрація електронів та дірок

вивільнених із дефектів антиструктури, що утворюють мілкі пастки для відповідних носіїв [101].

Висновки до розділу 1

- Розглянуто структуру сполук галатів магнію та цинку, умови та рівновагу утворення фази шпінелі. Показано, залежність інверсії структури та кристалографічних параметрів від температури. Описано типи та механізми виникнення дефектів кристалічної структури, а також їх комплексів.
- Наведено відомості про залежність ширини забороненої зони, сполук $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$, від методів отримання та стехіометричного складу, показано, варіацію значень у межах 4,1-5,0 еВ. Обговорено, моделі зонних діаграм із використанням різних розрахункових наближень. Наведено густину електронних станів у номінально чистому галаті цинку та при легуванні домішками іонів марганцю і європію.
- Проаналізовано спектри оптичного поглинання номінально чистих шпінелей $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$, а також актуальний стан досліджень природи власної люмінесценції цих сполук.
- Описано люмінесцентно-кінетичні характеристики сполук $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$ із домішками іонів Mn^{2+} та Eu^{3+}. Показано зміну смуг свічення активаторів при зміні їхньої концентрації та умов отримання.
- Здійснено огляд сучасного стану досліджень термостимульованої люмінесценції, сполук із структурою шпінелі, та проаналізовано можливу природу спостережуваних максимумів.
- Аналіз даних літературних джерел показав існування ряду нерозв’язаних завдань, зокрема, відсутність результатів дослідження впливу одночасне легування іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} на оптико-люмінесцентні характеристики сполук $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$, а також твердих розчинів, утворених на їхній основі.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИ СИНТЕЗУ ЗРАЗКІВ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Опис технології синтезу полікристалів сполук $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$

Для досліджень використовувалися три серії зразків:

• галати магнію із домішками марганцю та різною концентрацією європію ($MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, xEu^{3+});

• галати цинку із домішками марганцю та різною концентрацією європію ($ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, xEu^{3+});

• тверді розчини галату магнію і цинку із домішками марганцю та європію сталих концентрацій ($Mg_{x-1}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}).

Для синтезу було використано порошки простих оксидів: • оксид магнію (MgO); • оксид цинку (ZnO); • бета модифікація оксиду галію (β-Ga_2O_3); • оксид марганцю (MnO); • оксид (III) європію (Eu_2O_3). Усі порошки простих оксидів володіють номінальною чистотою 99,99% основної речовини. У процесі отримання керамік також використовувався ізопропіловий спирт (CH_3-CH(OH)-CH_3) із номінальною чистотою 99,99% основної речовини.

Схематичне зображення процесу отримання керамічних зразків галієвих шпінелей представлене на **рис. 2.1**. Суміші простих оксидів наважувалися у стехіометричному співвідношенні, з розрахунку 1:1 молів на 2 грами кінцевої сировини. Вміст домішок іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} наважувалися із розрахунком замінити еквівалентний молярний вміст Mg/Zn та Ga, відповідно. Використано сталий вміст домішки іонів марганцю в околі 0,05 моль%, а вміст домішки іонів Eu^{3+} (xEu^{3+}) змінювався від 0 до 8 моль% із кроком 2 моль%. Реакції синтезу мають наступний вигляд:

$$(1-x)MgO + (x)MnO + (1-y)Ga_2O_3 + yEu_2O_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow\ Mg_{1-x}Ga_{2(1-y)}O_4{:}\,xMg^{2+}, yEu^{3+}; \qquad (2.1)$$

$$(1-x)ZnO + (x)MnO + (1-y)Ga_2O_3 + yEu_2O_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow Zn_{1-x}Ga_{2(1-y)}O_4{:}xMg^{2+}, yEu^{3+}; \qquad (2.2)$$

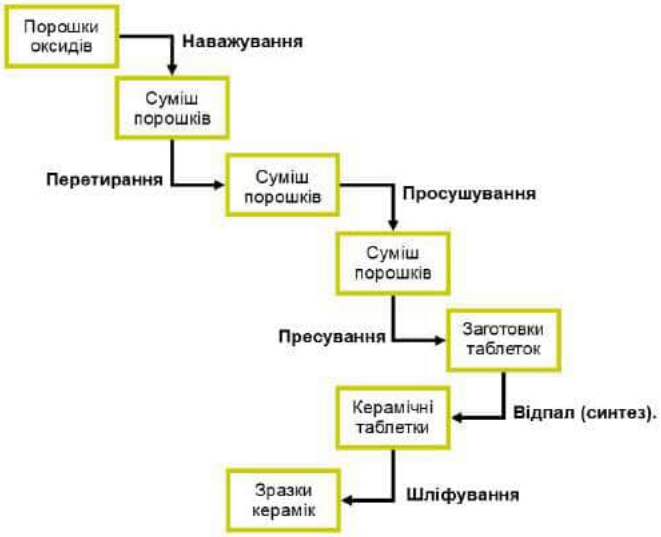


Рис. 2.1 Схема процесу отримання керамічних зразків сполук складних оксидів методом високотемпературного твердофазного синтезу

Заміщення атомів Mg атомами Zn, у складі твердих розчинів, відбувалося у межах від 0 до 100% (x = 0÷1,0) з кроком 25%. У роботі значення x виражає відносний вміст атомів Zn. Наприклад, при x = 0,25 формула твердого розчину матиме вигляд $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Ga_2O_4$. Концентрація домішок у твердих розчинах була сталою, 0,05 моль% для Mn^{2+} та 4 моль% для Eu^{3+}. Отже, для серії зразків твердих розчинів, реакція синтезу має вигляд:

$$\left(1-x-\frac{y}{2}\right)MgO + \left(x-\frac{y}{2}\right)ZnO + (1-z)Ga_2O_3 + yMnO + zEu_2O_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow Mg_{1-x-\frac{y}{2}}Zn_{x-\frac{y}{2}}Ga_{2(1-z)}O_4{:}yMg^{2+}, zEu^{3+}; \qquad (2.3)$$

Суміш вихідних оксидів ретельно перемішували в агатовій ступці протягом 6 годин з додаванням ізопропілового спирту. Після перетирання, отриману сировину просушували протягом 1-ї години на повітрі при температурі 80 °C, щоб позбутися залишків ізопропілового спирту. В подальшому, сировину пресували у стальній прес-формі під тиском 150 кг/см^2 та отримували заготовки діаметром 6 мм й висотою 1,5 мм. Отримані заготовки розміщували на платиновій підкладці та

відпалювали у сілітовій пічці при 1200 ˚С протягом 8 годин на повітрі. Кінцеві зразки мали форму таблеток, діаметром 4 мм та висотою 0,8 мм, набували вигляду кераміки. Після цього поверхню зразків для дослідження очищали за допомогою алмазної пасти.

2.2 Методики дослідження структури та фазового складу полікристалічних зразків

Структурні дослідження керамічних зразків проводилися 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-випромінювання слугувала трубка з мідним анодом (Cu $K\alpha_1$ – випромінювання, λ= 1,5406 Å). Досліджуваний діапазон кутів дифракції від 2 до 96˚ (модифікація капіляра Дебая-Шеррера) з мінімальним кроком вимірювання 0,005˚. Отримані дифракційні масиви даних були проаналізовані методом Рітвельда з використанням програми DBWS [Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBWS3.2 for rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Atlanta (GA), USA: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1998.].

2.3 Дослідження морфології та елементного складу

З метою встановлення розмірів кристалітів суміші порошків простих оксидів, а також морфології поверхні та внутрішньої структури полікристалічних зразків, використовували растровий електронний мікроскоп із функцією мікроаналізу РЕММА-102-02. Функція мікроаналізу елементного складу виконувалася за допомогою порівняння довжин хвиль квантів характеристичного Х-випромінювання.

Морфологія внутрішніх зерен керамічних зразків галатів була візуалізована з використання методики трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ), здійснена з використанням приладу FEI Tecnai Osiris. Зображення формувалися за допомогою

пучка первинних електронів, прискорених за допомогою поля напругою 200 кВ. Зображення виокремлених кристалітів були отримані за допомогою перетирання зразків у агатовій ступці. Суспензія утворювалася із додаванням етанолу при ультразвуковій обробці протягом 5 хв. У подальшому суспензію наносили на мідну сітку та осушували за кімнатної температури.

2.4 Метод встановлення порожнинної структури керамік

З метою встановлення атомно-дефіцитної будови, у кераміках галатів з структурою шпінелі, було застосовано методику спектроскопії часів життя позитронів, з використанням системи реєстрації із роздільно здатністю 230 пс на основі двох фотопомножувачів Photonis XP2020/Q із сцинтиляційним детектором BF_2 (Scionix, Bunnik, Holland) та електронікою від ORTEC® (ORTEC, Oak Ridge, TN, USA). Джерелом позитронів слугував ізотоп ^{22}Na (~ 50 кБк) загорнутий у фольгу Kapton®. Джерело позитронів розміщувалося між двома зразками, утворюючи “сандвіч-структуру”.

Статистика одного мільйона анігіляційних подій збиралися за нормальних умов (температури 22 ^{o}C та відносної вологості 35%), що забезпечувало надійне детектування спектрів часів життя позитронів зібраних у 8000 каналів із шириною каналу 6,18 пс. Для забезпечення високої повторюваності, всі виміри проводилися тричі. Вклад джерела позитронів спостерігався на рівні 12%, що забезпечило здійснення компенсації сигналу від позитронів, котрі анігілювали у фользі Kapton®. Отримані спектри часів життя позитронів аналізувалися із розкладом на дві та три експоненціальні складові із використанням програми LT 9.0 [102].

2.5 Методики проведення оптико-люмінесцентних вимірів при УФ- та Х-променевому збудженнях

Спектри оптичного поглинання керамік було отримано на кафедрі фізико-органічної хімії Вюрцбурзького університету імені Юліуса Максиміліана, Німеччина. Виміри здійснювалися за допомогою двопроменевого

спектрофотометра Agilent Cary 5000 у спектральному діапазоні 200-900 нм за кімнатної температури. Для забезпечення високої роздільної здатності спектрів та високого співвідношення сигнал/шум, використовувалася інтегруюча сфера (**рис. 2.2**). Зразки для вимірювання монтувалися на стінку сфери, що забезпечило ефективне збирання високої частки відбитого випромінювання.

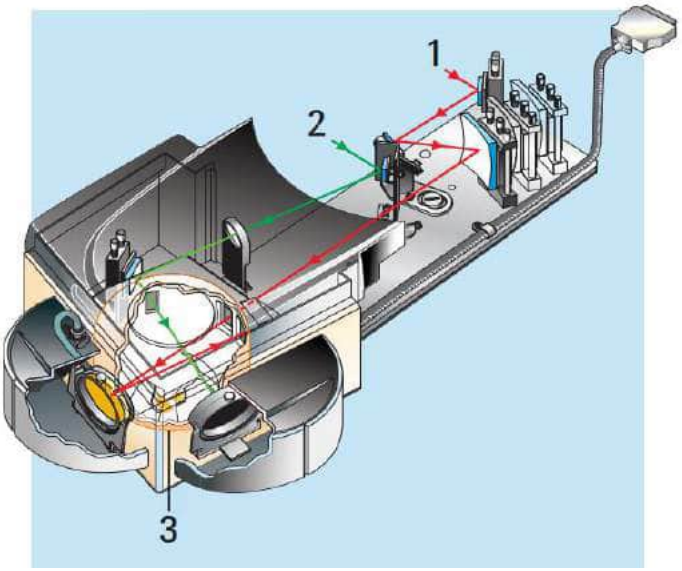


Рис. 2.2 Зображення інтегруючої сфери для вимірів оптичного поглинання/відбивання зразків із неоднорідною поверхнею

Виміри спектрів збудження люмінесценції та свічення за кімнатної температури здійснювалися з використанням спектрофлуориметра Solar CM 2203. У даному приладі, джерелом збудження слугує ксенонова лампа (I) потужністю 150 Вт, а реєстрація свічення здійснювалася за допомогою фотопомножувача Horiba Hamamatsu R928 (V) у спектральному діапазоні 220-820 нм (**рис. 2.3**). Для спектрального розділення світлових пучків даний прилад обладнаний дифракційними ґратками (II, IV), що забезпечують розділення до 0,1 нм. Прилад здійснює автоматичну корекцію спектрів збудження люмінесценції та свічення фотолюмінесценції, відносно інтенсивності свічення ксенонової лампи та чутливості фотодетектора, відповідно. Криві кінетик загасання фотолюмінесценції були отримані за допомогою спектрофлуориметра Edinburgh FS5- MCS, оснащеного імпульсною ксеноновою лампою потужністю 5 Вт/мс.

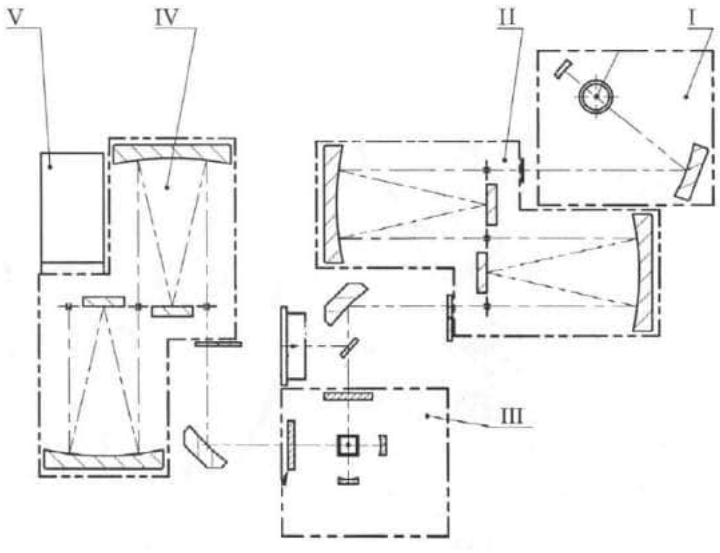


Рис. 2.3 Схематичне зображення будови спектрофлуориметра Solar CM 2203. Елементи позначені на рисунку: лампа (I), монохроматор збудження (II), тримач зразків (III), монохроматор реєстрації (IV), фотоприймач (V)

Установка для вимірювання спектрів люмінесценції з використанням фото-, Х-променевого збудження за різних температур та отримання кривих ТСЛ базується на використанні вакуумного кріостату (елемент 4 на **рис. 2.4**). Завдяки тому, що кріостат може повертатися на довільний кут, можна проводити корекцію кута падіння збуджуючого пучка для досягнення максимальної інтенсивності свічення та змінювати режими дослідження з фотозбудженням (положення II) та Х-променеве збудження (положення I). Для збудження люмінесценції в УФ-видимому діапазоні (положення II) використовується ксенонова лампа (елемент 1) потужністю 120 Вт. Спектральна селекція збуджуючого пучка відбувається за допомогою кварцового УФ монохроматора (елемент 3), типу МДР-4. Пучок світла потрапляє крізь вікно кріостату (елемент 4) на досліджуваний зразок під оптимальним кутом.

У подальшому, світловий пучок світла проходить крізь вихідне вікно кріостату, розташоване під кутом 45° відносно вхідного, та потрапляє на скануючий кварцовий монохроматор (елемент 6), типу СФ-4. Виділений монохроматичний пучок люмінесценції потрапляє на фотопомножувач ФЭУ-51, робочий діапазон якого знаходиться в межах 360-900 нм. Вхідні та вихідні світлові

пучки на монохроматорах 3 та 6 фокусуються за допомогою кварцових лінз (елементи 2), а самі монохроматори оснащені кроковими двигунами та електронною системою реєстрації, що забезпечує автоматизацію роботи установки. Отримані спектри коректувались на інтенсивність збуджуючого пучка, після проходження крізь монохроматор 3, та спектральну чутливість фотодетектора при реєстрації люмінесценції. Контроль температури відбувався за допомогою термопари мідь-константан.

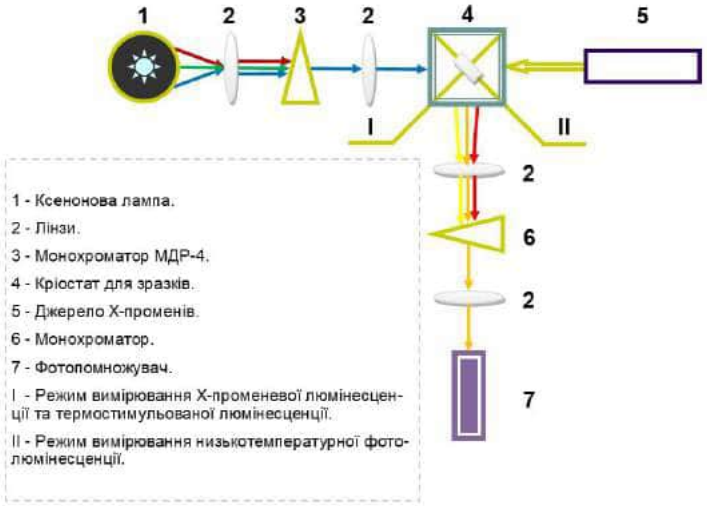


Рис. 2.4 Схематичне зображення установки для вимірювання спектрів низькотемпературної фото-, Х-променевої та термостимульованої люмінесценції

Дослідження спектрів Х-променевої люмінесценції можливі при повороті кріостату у положення I. У цьому положенні, кріостат оснащений додатковим берилієвим вікном, що забезпечує високу проникність м'яких Х-променів для збудження люмінесценції. Збудження надходить від мікрофокусної Х-променевої трубки (елемент 5, **рис. 2.4**) з мідним анодом (характеристична лінія Cu $K_{\alpha 1}$, λ= 0,15406 нм). Всі виміри проводилася в стаціонарному режимі із параметрами анодної напруги 45 кВ та струму 0,3 мА. У подальшому, пучок люмінесценції проходив крізь вихідне вікно, як і у випадку вимірів низькотемпературної фотолюмінесценції, потрапляв у монохроматор 6, на виході з якого реєструвався фотопомножувачем ФЭУ-51. Отримані спектри Х-променевої люмінесценції також коректувалися з урахуванням спектральної чутливості фотодетектора.

Виміри термостимульованої люмінесценції проводилися при аналогічних параметрах Х-променевої трубки, разове опромінення тривало 20 хв за кімнатної температури або в околі 100 К. Після опромінення зразки нагрівалися за лінійним законом, швидкість якого становить 0,2 К/с, до температури в околі 550 К із паралельною реєстрацією інтенсивності ТСЛ за допомогою фотопомножувача ФЭУ-51 (елемент 7, **рис. 2.4**), при фіксованій довжині хвилі реєстрації монохроматора (елемент 6). Слід зауважити, що для мінімізації впливу оточуючого світла, всі виміри фото- та Х-променевої люмінесценції проводилися у темній кімнаті.

Висновки до розділу 2

1. Описано технологію отримання керамічних зразків галатів магнію та цинку легованих 0,05 моль% іонів Mn^{2+} і 0÷8 моль% іонів Eu^{3+}, їх твердих розчинів, утворених на основі цих галатів із 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+}.
2. Висвітлено експериментальні методики характеризації отриманих керамічних матеріалів. Зокрема, описано методики вимірів спектрів Х-променевої дифракції, зображень електронної мікроскопії, спектрів часів життя позитронів, а також оптико-люмінесцентних характеристик, які включають спектри оптичного поглинання, збудження люмінесценції та свічення.

РОЗДІЛ 3
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ОТРИМАНИХ КЕРАМІК ГАЛАТІВ МАГНІЮ ТА ЦИНКУ

3.1 Встановлення структури і фазового складу керамік $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ та їх твердих розчинів

На **рис. 3.1** 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 2θ = 35,95°. Проведений фазовий аналіз Рітвельда підтвердив наявність однофазних сполук для $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} та $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, а також існування структури шпінелі з просторовою групою Fd-3m. Проте, зразки галату магнію, леговані іонами марганцю ($MgGa_2O_4$: Mn^{2+}), містять невелику кількість залишкової фази β-Ga_2O_3, що на спектрі проявляється у вигляді слабких максимумів на 31,74° і 38,45°. Детальний фазовий аналіз усіх досліджуваних зразків наведений нижче [103–107].

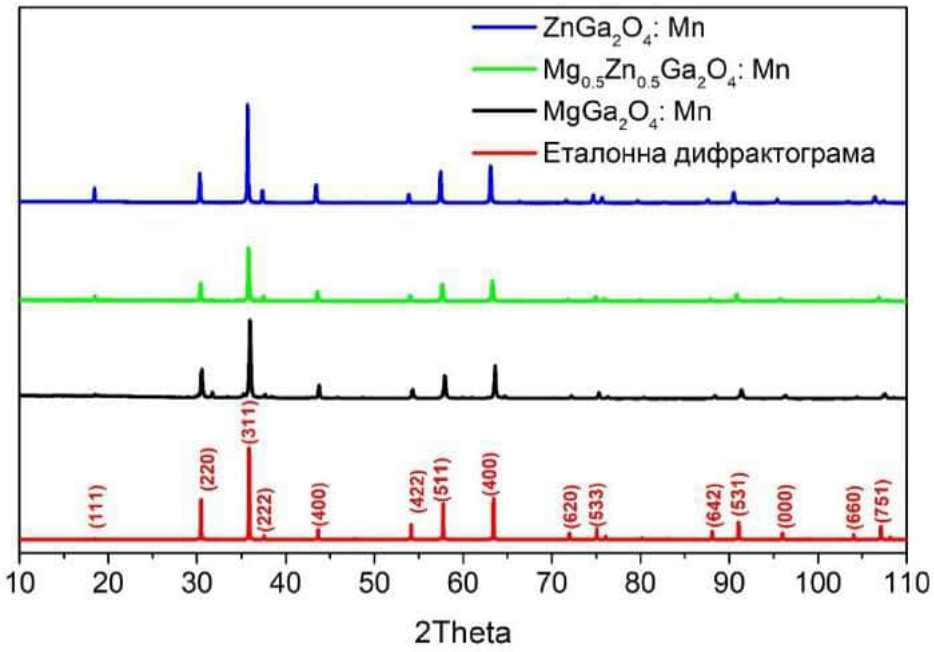


Рис. 3.1 Х-променеві дифракційні спектри керамічних зразків $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, їх твердих розчинів $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$, легованих іонами 0,05 моль% Mn^{2+} та еталонний дифракційний спектр структури шпінелі

Спектр дифракції кераміки $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+} проявляє найслабшу інтенсивність у всьому діапазоні кутів відбивання. Цей ефект можна пояснити меншою досконалістю структури твердих розчинів, через відмінності міжатомних відстаней у структурах галату цинку та магнію, а також відмінністю атомних радіусів катіонів Mg^{2+} і Zn^{2+}. Отримано значення періодів кристалічної ґратки для досліджуваних зразків, які становлять 8,2704(1) Å (x = 0), 8,3067(1) Å (x = 0,5), 8,3303(1) (x = 1). Зростання вмісту Zn у досліджуваних зразках призводить до зростання періоду кристалічної ґратки, що добре узгоджується з результатами, отриманими у роботах [95, 108].

Зразок $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} містить 94,8 мас.% основної фази $MgGa_2O_4$ (структурний тип $MgAl_2O_4$, символ Пірсона *cF*56, просторова група *Fd*-3*m*(227)) та 5,2 мас.% залишкової фази Ga_2O_3 (власний структурний тип, символ Пірсона *mS*20, просторова група *C*2/*m*(12)). Уточнені параметри елементарної комірки та координати основної фази приведено в **таб. 3.1**.

Таб. 3.1 Координати фази $MgGa_2O_4$ (*a* = 8,2704(1) Å, фактор достовірності R_B = 2,44)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	*y*	*z*	
O	32*e*	0,2441	0,2441	0,2441	1
Mg1	16*c*	0	0	0	0,46(1)
Ga1	16*c*	0	0	0	0,54(1)
Mg2	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,18(1)
Ga2	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,82(1)

Зразки $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} містять лише одну фазу (структурний тип $MgAl_2O_4$, символ Пірсона *cF*56, просторова група *Fd*-3*m*(227)) [106, 109]. Уточнені параметри елементарної комірки основної фази, приведено в **таб. 3.2** та **3.3**, відповідно.

Таб. 3.2 Координати фази $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$ (a = 8,3067(1) Å, фактор достовірності R_B = 3,59)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	*y*	*z*	
O	32*e*	0,2441	0,2441	0,2441	1
Mg1	16*c*	0	0	0	0,22(1)
Ga1	16*c*	0	0	0	0,78(1)
Mg2	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,14(1)
Ga2	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,86(1)

Таб. 3.3 Координати фази $ZnGa_2O_4$ (a = 8,3303(1) Å, фактор достовірності R_B = 3,11)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	*y*	*z*	
O	32*e*	0,2419	0,2419	0,2419	1
Ga	16*c*	0	0	0	0,99(1)
Zn	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,98(1)

Типові дифракційні спектри зразків галату магнію, цинку та їх твердих розчинів одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, у порівнянні із еталонним дифракційним спектром показано на **рис. 3.2**. Окрім основної фази зі структурою шпінелі, було знайдено невеликий вміст залишкової фази β-Ga_2O_3 у всіх зразках. Спостереження залишкової фази у цих зразках і зразку $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} може бути результатом випаровування початкових сполук синтезу у процесі відпалу [110].

Необхідно зазначити, що при одночасному легуванні іонами Eu^{3+} усі зразки показують зростання сталої кристалічної ґратки у порівнянні із зразками легованими тільки іонами Mn^{2+} (**рис. 3.1**, **таб. 3.1-3.3**). Відомо, що іони Mn^{2+} та Eu^{3+} займають тетраедричні (T_d точкова симетрія) та октаедричні (D_{3d} точкова симетрія) положення кристалічної структури, відповідно [2, 36]. 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) [8, 108, 111].

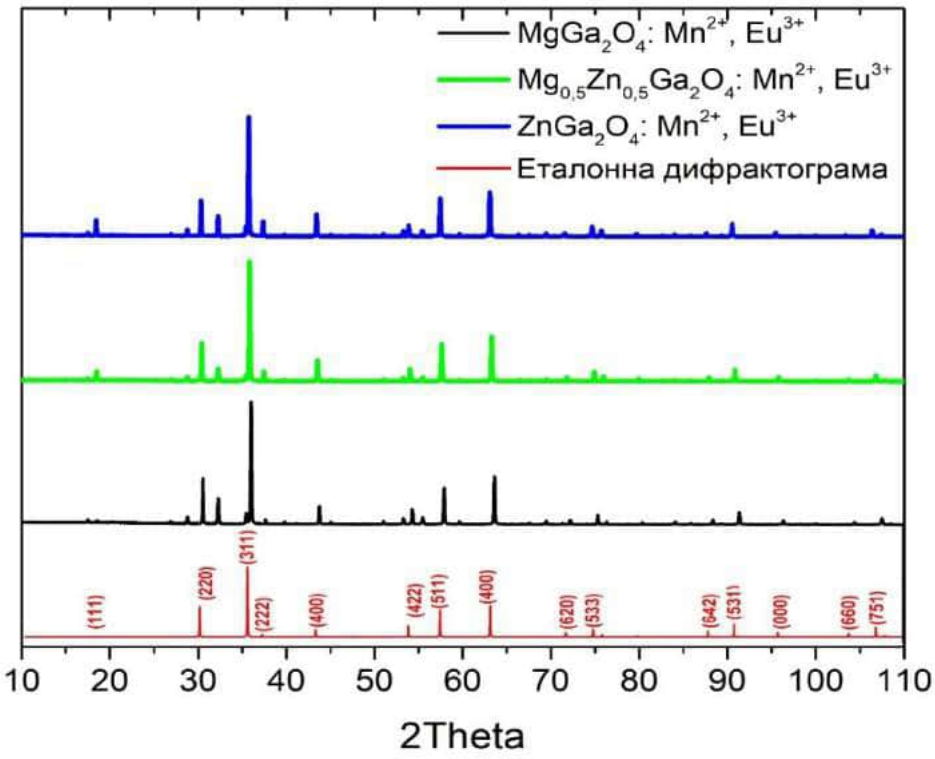


Рис. 3.2 Х-променеві дифракційні спектри керамічних зразків $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, їх твердих розчинів $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$, одночасно легованих іонами 0,05 моль% Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+} та еталонний дифракційний спектр структури шпінелі

Зразок $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} містить 94,7 мас.% основної фази $MgGa_2O_4$ (структурний тип $MgAl_2O_4$, символ Пірсона *cF*56, просторова група *Fd*-3*m*(227)) та 5,3 мас.% залишкової фази Ga_2O_3 (власний структурний тип, символ Пірсона *mS*20, просторова група *C*2/*m*(12)). Уточнені параметри елементарної комірки основної фази, приведено в **таб. 3.4** [104, 112].

Зразок $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} містить 97,9 мас.% основної фази $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$ (структурний тип $MgAl_2O_4$, символ Пірсона *cF*56, просторова група *Fd*-3*m*(227)) та 2,1 мас.% залишкової фази Ga_2O_3 (власний структурний тип, символ Пірсона *mS*20, просторова група *C*2/*m*(12)) [110]. Уточнені параметри елементарної комірки основної фази приведено в **таб. 3.5**.

Таб. 3.4 Координати фази $MgGa_2O_4$ (a = 8,2726(1) Å, фактор достовірності R_B = 3,17)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	*y*	*z*	
O	32*e*	0,2441	0,2441	0,2441	1
Mg1	16*c*	0	0	0	0,48(1)
Ga1	16*c*	0	0	0	0,52(1)
Mg2	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,17(1)
Ga2	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,83(1)

Таб. 3.5 Координати фази $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$ (a = 8,2905(1) Å, фактор достовірності R_B = 3,37)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	*y*	*z*	
O	32*e*	0,2441	0,2441	0,2441	1
Mg1	16*c*	0	0	0	0,35(1)
Ga1	16*c*	0	0	0	0,65(1)
Mg2	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,14(1)
Ga2	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,86(1)

Зразок $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} містить 95,9 мас.% основної фази $ZnGa_2O_4$ (структурний тип $MgAl_2O_4$, символ Пірсона *cF*56, просторова група *Fd*-3*m*(227), **таб. 3.6**) та 4,1 мас.% залишкової фази Ga_2O_3 (власний структурний тип, символ Пірсона *mS*20, просторова група *C*2/*m*(12)) [105, 107].

Зміна сталої кристалічної ґратки при зміні складу у системі твердих розчинів, зазвичай слідує закону Веґарда. З отриманих результатів кристалічно-фазового аналізу (**таб. 3.1**-**3.6**) було показано, що стала кристалічної ґратки зростає зі зміною складу твердих розчинів від галату магнію до галату цинку (**рис. 3.3**), 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+} [110].

Таб. 3.6 Координати фази $ZnGa_2O_4$ (a = 8,3307(1) Å, фактор достовірності R_B = 4,83)

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	*y*	*z*	
O	32*e*	0,2419	0,2419	0,2419	1
Ga	16*c*	0	0	0	1,00(1)
Zn	8*b*	3/8	3/8	3/8	0,99(1)

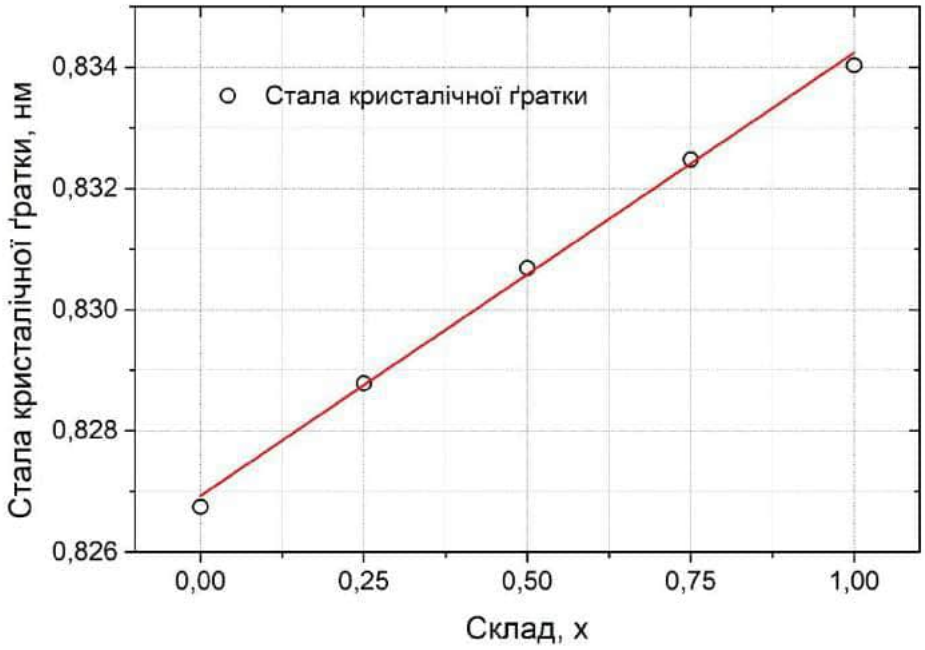
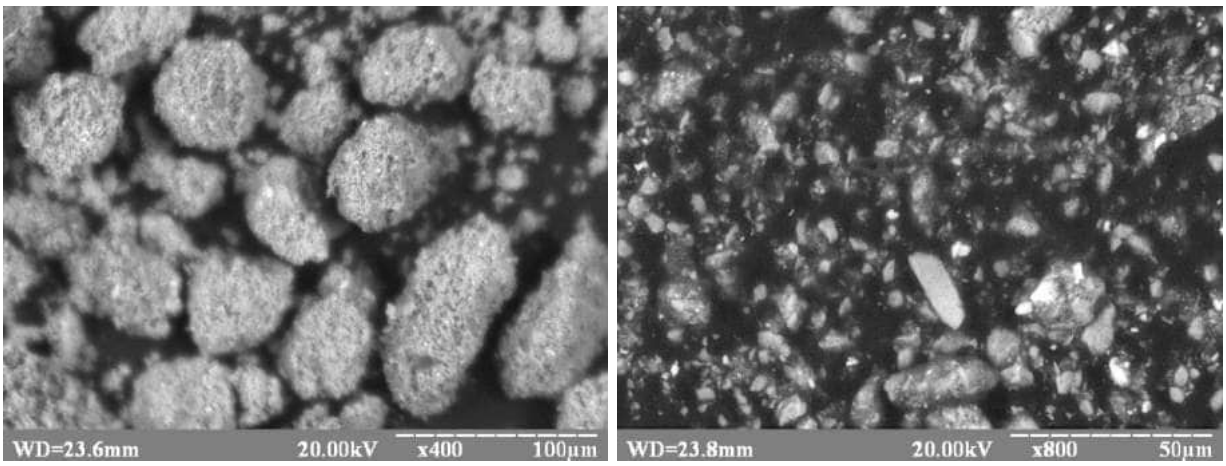


Рис. 3.3 Зміна сталої кристалічної ґратки із зміною складу твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}. Кільцями позначено експериментальні значення, а червона пряма – лінійна апроксимація

3.2 Морфологія та елементний склад полікристалів галатів зі структурою шпінелі

На **рис. 3.4** показані топографічні РЕМ зображення порошків, використаних для синтезу керамік досліджуваних шпінелей. На **рисунку 3.4а** зображено зерна порошків до перетирання. Чітко видно зерна неправильної форми з поперечним перерізом від 10 до 100 мкм. Зображення порошку після перетирання представлене на **рис. 3.4б**. Як бачимо, процес перетирання суттєво зменшує розміри зерен, які коливаються від декількох до ~ 25 мкм. Також можна відзначити, що зерна

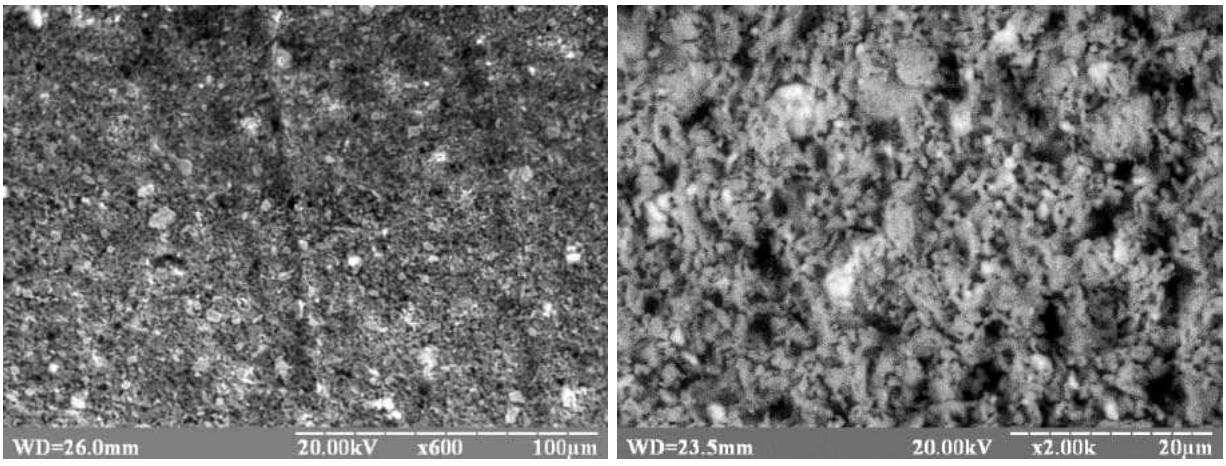
порошків мають більш гострокутний характер спостережуваних форм [103, 107, 112].



а) б)

Рис. 3.4 Растрова електронна мікроскопія вихідних порошків синтезу до перетирання (а) та після перетирання протягом 6 годин (б)

Зображення поверхні зразка галату магнію, синтезованого за температури 1200 °С, представлене на **рис. 3.5а, б**. Видно, що зерна вихідних матеріалів добре спресовані у цілісний керамічний матеріал. На поверхні спостерігаються дрібні кристаліти із розміром ≤ 5 мкм. На рисунку зі збільшеним масштабом помітно, що керамічний матеріал складається, в основному із зерен неправильної форми, розміром декілька мікрометрів [112].



а) б)

Рис. 3.5 Растрова електронна мікроскопія поверхні керамічного зразка сполуки $MgGa_2O_4$ із різним масштабом

Оскільки поверхня кераміки найбільше піддається впливу оточуючого середовища, було доцільним провести дослідження морфології в об'ємі керамічного зразка. На **рис. 3.6** показано РЕМ зображення зламу цієї ж кераміки. У даному випадку видно, що внутрішня структура кераміки є повністю гомогенною.

За допомогою формули Шеррера (*рівняння 3.1*) було здійснено оцінку розмірів зерен полікристалів по найбільш інтенсивній лінії (311) дифракційних спектрів галатів магнію, цинку та їх твердих розчинів (**рис. 3.1, 3.2**) [107].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}; \qquad (3.1)$$

де D - отриманий розмір зерна, k - стала Шеррера (k = 0,9), λ - довжина хвилі Х-променів (λ= 1,5406 Å), β - півширина дифракційної лінії (311), θ - кут дифракційної лінії. Отримані значення розмірів зерен наведені у **таб. 3.7**.

Таб. 3.7 Результати розрахунку розмірів кристалітів досліджуваних зразків

$Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn, x	**Положення лінії, 2θ**	**D, мкм**
0 ($MgGa_2O_4$)	35,99	0,30
0.5 ($Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$)	35,73	0,15
1.0 ($ZnGa_2O_4$)	35,83	0,20
$Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn, Eu, x	**Положення лінії, 2θ**	**D, мкм**
0 ($MgGa_2O_4$)	36,00	0,39
0.5 ($Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$)	35,83	0,40
1.0 ($ZnGa_2O_4$)	35,73	0,43

Отже, з отриманих зображень растрової електронної мікроскопії та розрахунків за формулою Шеррера можна стверджувати, що отримані керамічні зразки володіють дрібною зернистістю та гомогенністю морфологічної структури. Зростання, розмірів зерен від галату магнію до галату цинку, при розрахунку із використанням дифракційних даних, можна пояснити тим, що цинквмісні сполуки краще спікаються при високотемпературному синтезі [107].

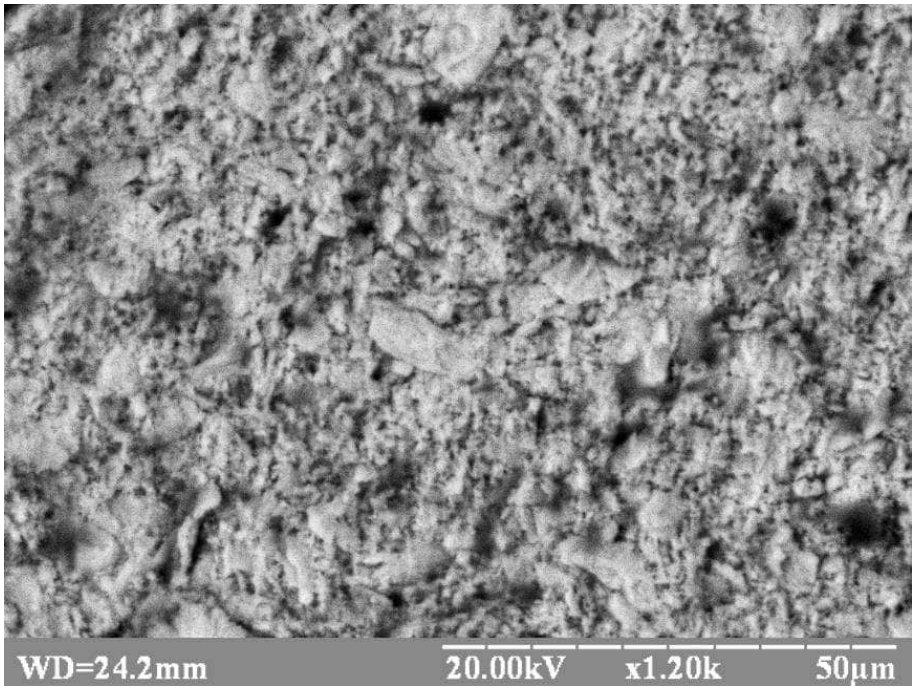
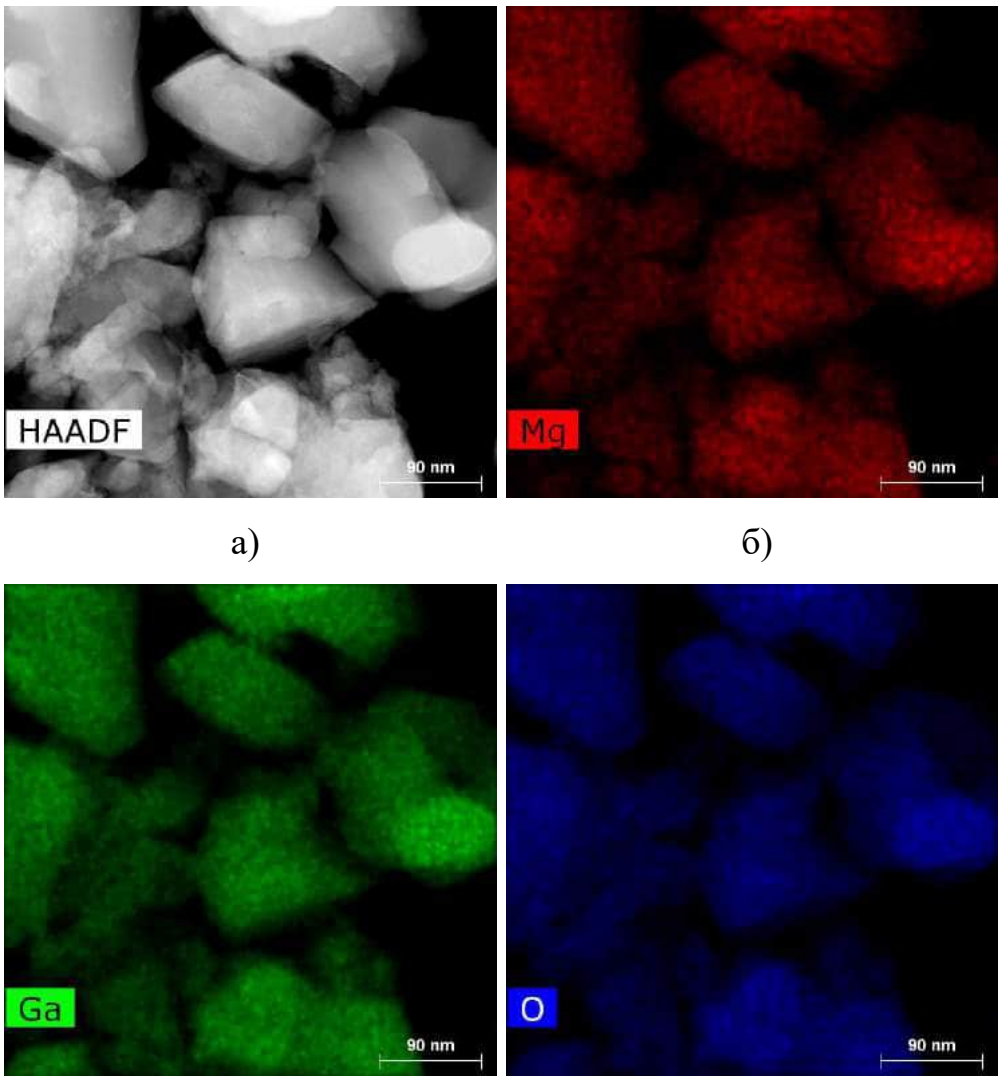


Рис. 3.6 Растрова електронна мікроскопія зламу керамічного зразка сполуки $MgGa_2O_4$

З метою детальнішого аналізу морфології досліджуваних зразків було отримано зображення кристалітів за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (TEM), у висококутному кільцевому темнопольовому режимі сканування (**рис. 3.7а**). Зерна керамічного зразка $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} мають неправильну форму, що характерно для використаного методу синтезу. Розміри зображених кристалітів коливаються від 100 нм і більше. Цей результат корелює зі значеннями величини зерен, отриманими з РЕМ зображень та за формулою Шеррера, які становлять 200-400 нм.

За допомогою методики енергетично-дисперсійної Х-променевої (ЕДХ) спектроскопії, було оцінено елементний склад кристалітів, що якісно відображений на **рис. 3.7б, в, г**. Зображення **3.7б, в, г** показують розподіл елементів Mg, Ga, O, відповідно. Як видно, елементи сполуки галату магнію рівномірно розподілені в об'ємі кристалітів. Здійснення кількісного аналізу вмісту елементів, показало відхилення у співвідношенні між MgO і Ga_2O_3 у межах 3%.



а) б)

в) г)

Рис. 3.7 Зображення, отримані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії кристалітів кераміки $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} (а) та ЕДХ-карти компонент хімічних елементів, що входять в її склад (б-г)

На **рис. 3.8а** показано ТЕМ зображення зерен кераміки $MgGa_2O_4$ легованої 0,05 моль% іонів Mn^{2+} і 4 моль% іонів Eu^{3+} із ЕДХ аналізом (**рис. 3.8б-д**). Варто звернути увагу на зображення **3.8д**, що показує розподіл іонів Eu^{3+}. Чітко спостерігається, що іони європію гомогенно розподілені у об’ємі кристалітів і є свідченням успішного впровадження активатора у матрицю галату магнію [106, 109].

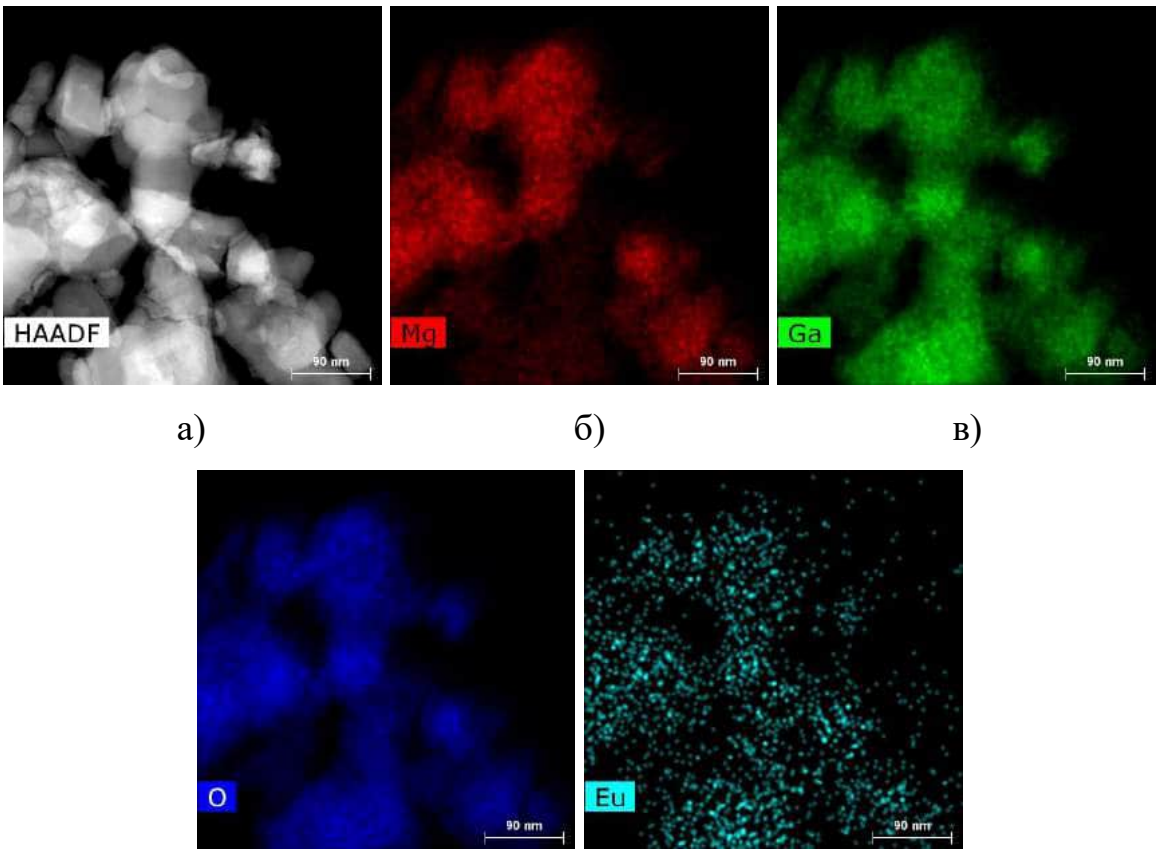
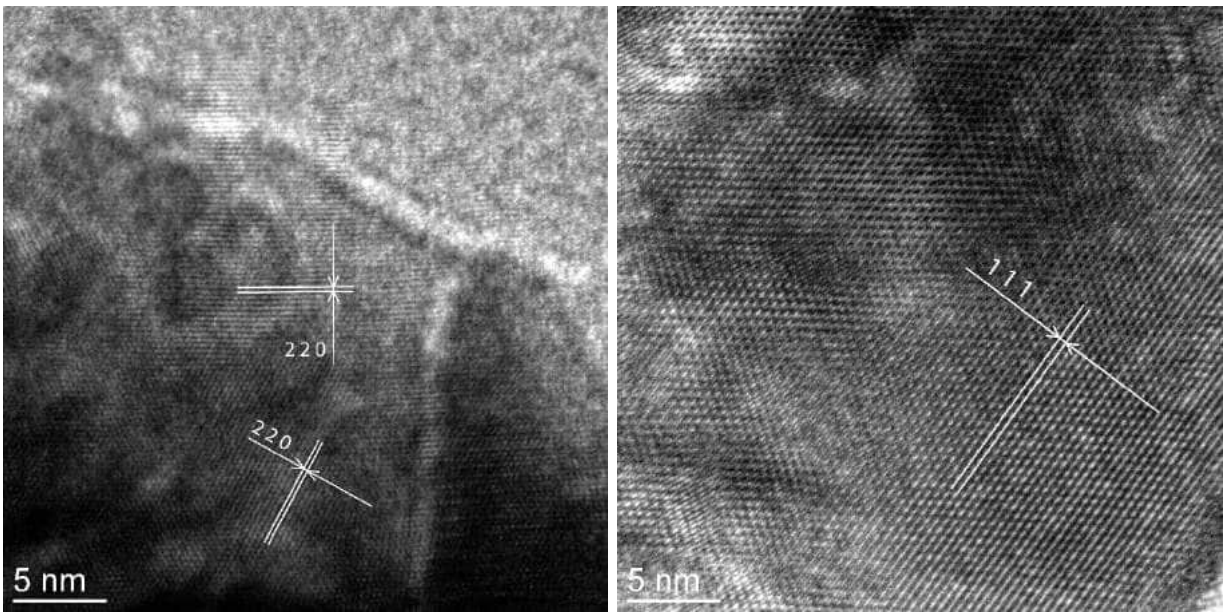


Рис. 3.8 Зображення, отримані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії кристалітів кераміки $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} (а) та ЕДХ-карти компонент хімічних елементів, що входять в її склад (б-д)

Згідно кількісного аналізу елементного складу усіх зразків, що використовувалися для досліджень у даній роботі, найбільше відхилення від стехіометричного складу демонструють цинквмісні кераміки (≤6%). Відхилення складу зразків від стехіометрії пояснюється випаровуванням складових порошків синтезу у процесі відпалу за високих температур [110].

На прикладі сполуки галату цинку, на **рис. 3.9а,б** показані ТЕМ зображення високої роздільної здатності. Дані зображення, як і у випадку **рис. 3.7а** та **3.8а**, демонструють відсутність чітких, повторюваних форм поверхні зерен. Проте, на цих зображеннях можна спостерігати атомні ряди сполуки $ZnGa_2O_4$. Оцінка відстані між атомними рядами показало співпадіння із кристалографічною площиною (220) у зразку $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} та (111) у зразку $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} [109].



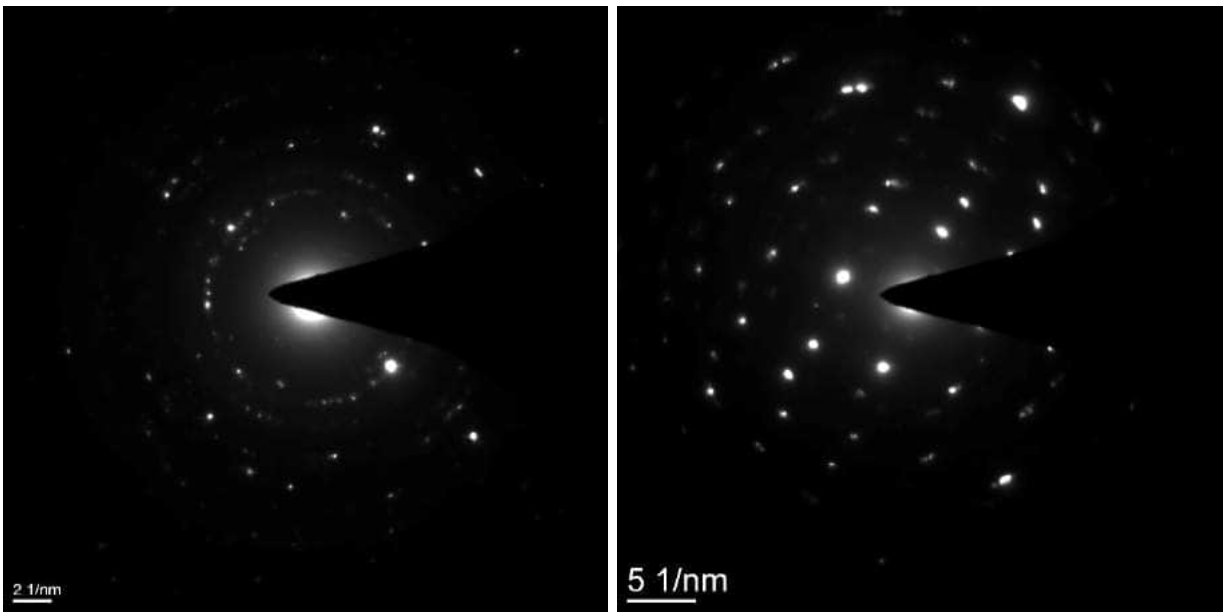
а) б)

Рис. 3.9 Трансмісійна електронна мікроскопія високої роздільної здатності кристалітів керамік $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} (а) та $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} (б)

На **рис. 3.10а** та **б** показані електронні дифракційні картини сполук $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$ із домішками 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+}, відповідно. Дифракційна картина сполуки $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} (**рис. 3.10а**) демонструє типовий характер полікристалічного зразка, в якій дифракційні точки утворюють концентричні кільця навколо центрального пучка, як результат дифракції електронного пучка на декількох кристалографічних площинах у перерізі полікристалу [109].

Натомість, дифракційна картина галату цинку із домішками іонів марганцю та європію (**рис. 3.10**) виявляє монокристалічний характер дифракції, із яскравими дифракційними точками, що утворюються в результаті дифракції крізь кристаліт.

Проведений аналіз електронних дифракційних зображень показав, що окремі концентричні кільця дифракції галату магнію та дифракційні точки галату цинку (**рис. 3.10**) відповідають кристалографічним площинам (440), (444) та (731) у структурі шпінелей $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$. Порівняння електронних дифракційних зображень галатів магнію легованих іонами Mn^{2+} і одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} не виявив відмінностей [109].



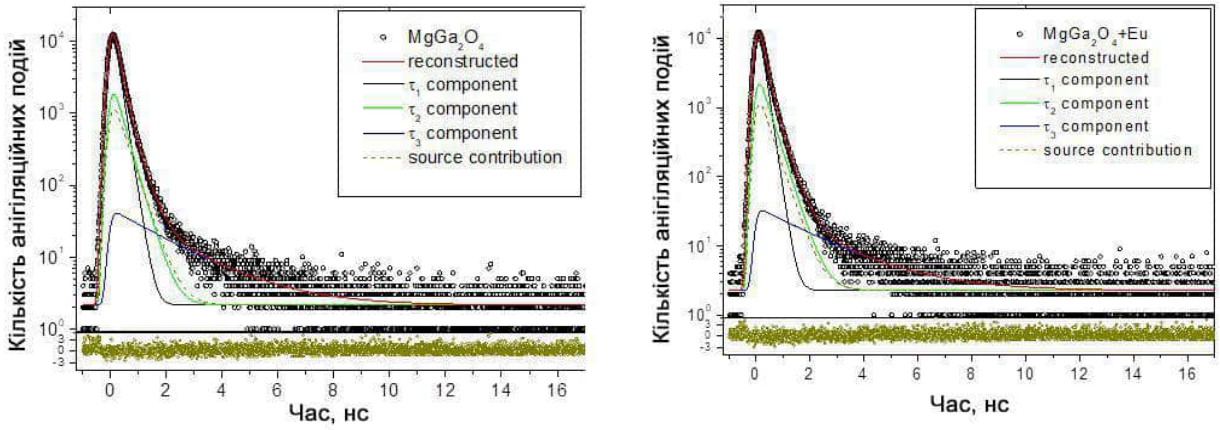
а) б)

Рис. 3.10 Зображення електронної дифракції полікристалів сполук $MgGa_2O_4$ (а) і $ZnGa_2O_4$ (б), легованих 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+}

3.3 Дослідження порожнинної структури зразків $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ із домішками іонів Mn^{2+} та Eu^{3+}

Вище було виявлено невелике відхилення стехіометрії у досліджуваних зразках. Зважаючи, що кераміки галатів магнію та цинку є однофазними, тобто нестача $MgO(ZnO)/Ga_2O_3$ не приводила до утворення надлишку відповідних компонент $Ga_2O_3/MgO(ZnO)$, можна припустити, що це привело до утворення точкових дефектів (зокрема вакансій) у структурі шпінелей [104, 105, 110]. З метою підтвердження або спростування такого припущення було проведено дослідження порожнинної структури за допомогою спектроскопії часів життя позитронів.

Спектри часів життя позитронів кераміки галату магнію, легованої іонами Mn^{2+} та одночасно легованої іонами Mn^{2+} і Eu^{3+} показані на **рис. 3.11а, б**, відповідно. Обидва спектри були розкладені на три компоненти (параметри розкладів наведені в **таб. 3.8**).



а) б)

Рис. 3.11 Спектри часів життя позитронів керамік $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} (а) та $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} (б) з відповідним трьох компонентним розкладом на фоні вкладу джерела позитронів (знизу на вставці показано статистичний розподіл дисперсії)

Згідно наближень, сформованих у роботах [113, 114], друга компонента розкладу відповідає анігіляції позитронів на вакансіях і дефектах вакансійного типу, об'ємних дефектах розміщених біля межі кристалічних зерен, розмір цих позитронних пасток відображається характеристичним часом життя $\tau_d=\tau_2$. Найбільш тривала компонента τ_3 відповідає затуханню позитронію (електрон-позитронних пар) через анігіляцію із електроном оточення [115, 116]. У кераміках шпінелей, позитроній розміщений у просторі міжкристалічних пустот, що дає можливість оцінити їх середній радіус R_3 за допомогою тривалої компоненти τ_3 із використанням співвідношення Тао-Ельдрупа [115]. У той же час, інтенсивність I_3 корелює із густиною захоплення позитронію, тож такий частковий вільний об'єм f_{v3} можна розрахувати за допомогою сферичної апроксимації із використанням деяких емпіричних констант.

Оскільки вклад третьої компоненти у спектри часів життя позитронів є низьким, дану модель можна спростити до двокомпонентного розкладу [115, 117]. Результати такого розкладу представлені у **таб. 3.9**. Попри спрощення моделі, введення іонів Eu^{3+} призводить до зростання захоплення позитронів у порівнянні із керамікою $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}.

Таб. 3.8 Параметри апроксимації спектрів позитронної анігіляції із використанням трикомпонентного розкладу

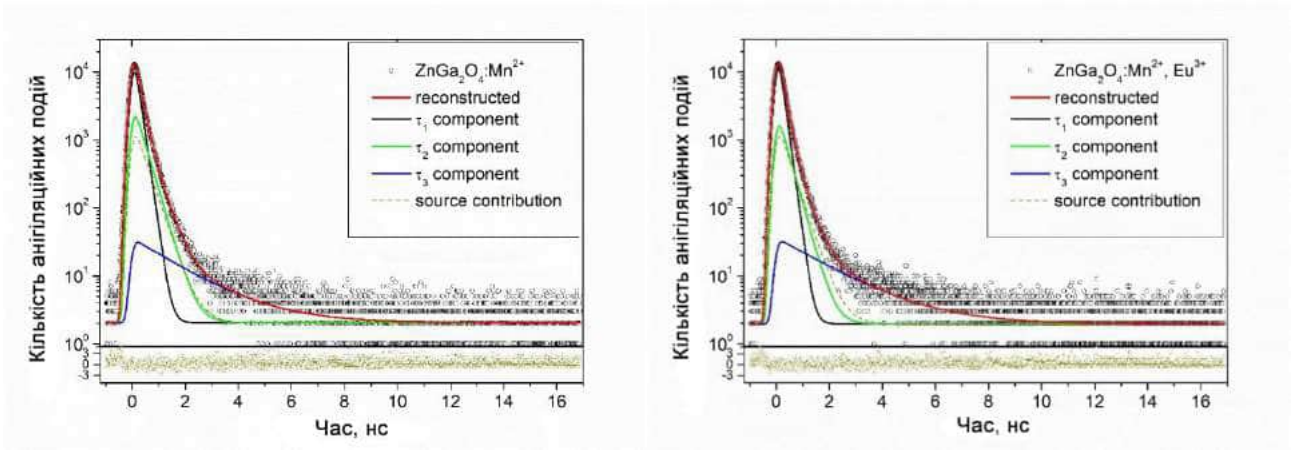
Кераміка	Параметри апроксимації					
	τ_1, нс	τ_2, нс	τ_3, нс	I_2, в.о.	I_3, в.о.	$\tau_{av.}$,нс
$MgGa_2O_4$: Mn^{2+}	0,172	0,322	2,142	0,180	0,013	0,224
$MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}	0,166	0,339	2,162	0,230	0,011	0,227
$ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}	0,156	0,329	1,967	0,230	0,010	0,215
$ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}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

Це зростання супроводжується також зменшенням вільного об'єму f_{v3} захоплення позитронію. Досить відчутні зміни (τ_2-τ_b)~0,13-0,15 нс і τ_2/τ_b~1,7-1,8 нс свідчать про існування позитронних пасток, у обох типах кераміки, що є прототипами мультивакансійних кластерних дефектів, близьких до потрійних квадрупольних вакансій [115]. Також, таке спрощення показує, що вакансійні дефекти у обох кераміках розміщені як на границі кристалітів, так і глибоко в їх 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 [118].

Таб. 3.9 Моди захоплення спектрів часів життя позитронів для досліджуваних керамік, у межах трикомпонентного розкладу із виключенням тривалої компоненти

Кераміка	e^+-моди захоплення						Моди загасання позитронію	
	$\tau_{av.}^{tr}$, нс	τ_b, нс	κ_d, $нс^{-1}$	τ_2-τ_b, нс	τ_2/τ_b, в.о.	η, в.о.	R_3, нм	f_{v3}, %
$MgGa_2O_4$: Mn^{2+}	0,199	0,188	0,50	0,134	1,71	0,086	0,301	0,26
$MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}	0,206	0,188	0,72	0,151	1,80	0,120	0,302	0,22
$ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}	0,197	0,178	0,80	0,151	1,85	0,125	0,285	0,18
$ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}	0,175	0,162	0,62	0,141	1,87	0,091	0,280	0,20

На **рис. 3.12** показані спектри часів життя позитронів для сполук $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} (а) та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} (б) [106, 109]. Як і у випадку сполук $MgGa_2O_4$, представлені спектри були проаналізовані за допомогою трикомпонентного розкладу із врахуванням вкладу джерела позитронів (знизу на вставці показано статистичний розподіл дисперсії). У випадку керамік галатів цинку, друга компонента розкладу вказує на існування вакансій та дефектів вакансійного типу, переважне число яких розміщені поблизу межі кристалітів [106, 109].



а) б)

Рис. 3.12 Спектри часів життя позитронів для зразків $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} (а) та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} (б) з відповідним трьох компонентним розкладом на фоні вкладу джерела позитронів (знизу на вставці показано статистичний розподіл дисперсії)

Параметри розкладу спектрів часів життя позитронів приведені в **таб. 3.8**. Результати аналізу дефектної структури методом спектроскопії часів життя позитронів для керамік $ZnGa_2O_4$ корелюють із результатами отриманими для $MgGa_2O_4$. Відповідні моди позитронної анігіляції наведені у **таб. 3.9**. Втім, можна відзначити, що після одночасного легування іонами Eu^{3+} відбувається зменшення параметрів складових.

Для того, щоб з'ясувати причину цього ефекту було припущено, що пастки затухання позитронію і позитронні пастки взаємопов'язані при легуванні іонами Eu^{3+}, тобто не існує інших ефектів в решті анігіляційних каналів. На основі цього,

було застосовано алгоритм парного 3х-2х-компонентного розкладу. Такий метод дає можливість отримати додаткові параметри, час життя τ_{int}, інтенсивність I_{int} та відповідні компенсаційні τ_n, I_n, для кераміки $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} [106, 115, 117, 119].

Таблиця 3.10 Моди захоплення спектрів часів загасання позитронів для кераміки $ZnGa_2O_4$ легованої іонами Mn^{2+} у порівнянні із керамікою одночасно легованою іонами Mn^{2+} і Eu^{3+} із використанням алгоритму парного 3х-2х-компонентного розкладу

Перша компонента		Друга компонента		Моди захоплення			
τ_n, нс	I_n, в.о.	нс	I_{int}, в.о.	τ_{av}^m, нс	τ_b^m, нс	κ_d^m, нс $^{-1}$	τ_{int}/τ_b^m, нс
0,172	0,274	0,378	0,080	0,218	0,196	0,715	1,92

Параметри отримані з використанням цього алгоритмому представлені у **таб. 3.10**. Із отриманих результатів випливає, що еволюція вільного об'єму при легуванні іонами Eu^{3+} пов'язана, у першу чергу, зі зникненням позитронних пасток із характерним часом життя 0,378 нс (який еквівалентний мультивакансійним кластерам у шпінелях). Ці позитронні пастки розміщені переважно у об'ємі кристалітів кераміки, ймовірно ці дефекти були заповнені іонами Eu^{3+}, аналогічно як показано у роботі [120].

Висновки до розділу 3

1. Підтверджено наявність структури шпінелі та встановлено фазовий склад керамік $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ та твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} та одночасно легованих іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}. Показано, що для досліджуваної системи твердих розчинів виконується закон Веґарда.
2. Показано, що отримані кераміки володіють гомогенною морфологією як у приповерхневому шарі, так і в об'ємі зразків. Встановлено відповідність елементного складу до стехіометрії зразків шпінелей.

3. За допомогою зображень трансмісійної електронної мікроскопії і електронного дифракційного аналізу показано, що міжатомні відстані у спостережуваних рядах та дифракційні максимуми відповідають характерним міжплощинним відстаням у структурі шпінелей.
4. Встановлено, що у структурі отриманих керамік шпінелей $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} наявні катіонні вакансії та складні мультивакансійні комплекси дефектів кристалічної ґратки.

РОЗДІЛ 4
ОПТИКО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАЛАТУ МАГНІЮ ІЗ ДОМІШКАМИ ІОНІВ Mn^{2+} ТА Eu^{3+}

4.1 Дослідження спектрів оптичного поглинання та збудження фотолюмінесценції шпінелі $MgGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}

Спектри оптичного поглинання сполуки $MgGa_2O_4$, легованої іонами Mn^{2+} та одночасно легованої іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}, показані на **рис. 4.1**. Права частина спектрів була збільшена у п’ять разів для кращої наочності. На спектрі поглинання галату магнію із домішкою іонів Mn^{2+} спостерігається інтенсивна смуга в УФ ділянці спектру, максимум якої знаходиться в околі 240 нм. Спостережувана смуга відповідає краю фундаментального поглинання матриці $MgGa_2O_4$ [107].

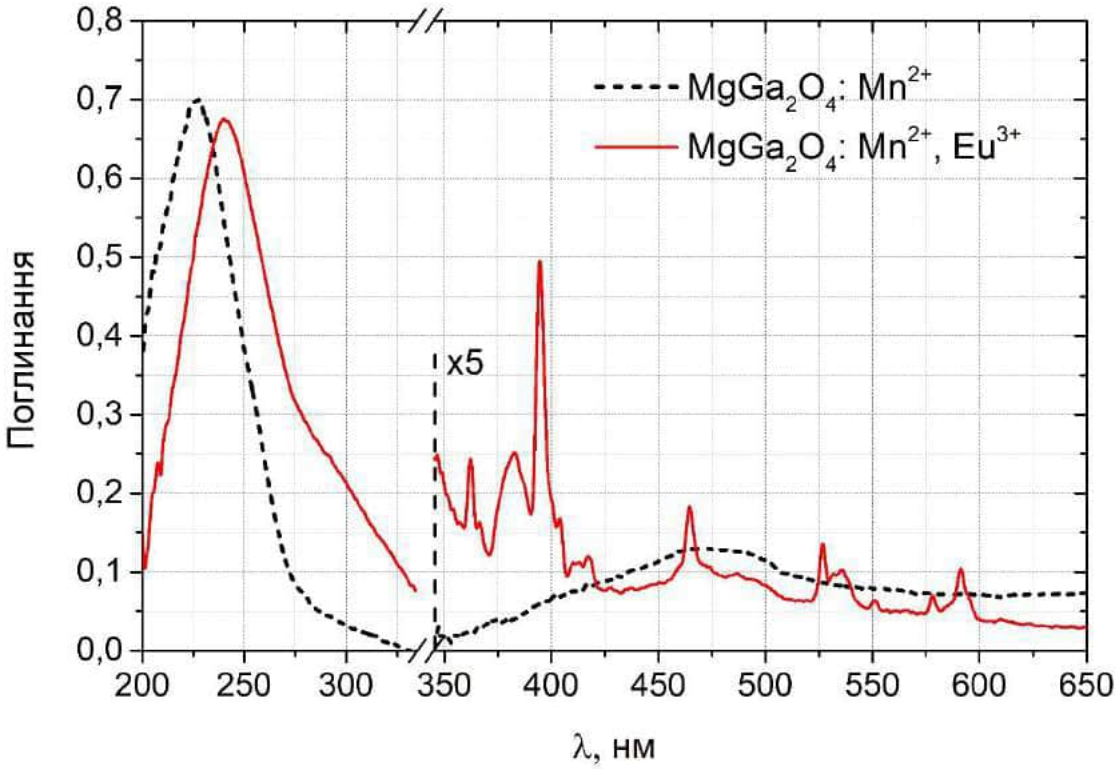


Рис. 4.1 Спектри оптичного поглинання керамік $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} та $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} (T = 300 K)

За допомогою положення даної смуги поглинання було здійснено оцінку оптичної ширини забороненої зони, відповідне значення становить ~4,8 еВ і добре узгоджується зі значенням для монокристалів $MgGa_2O_4$, вирощених методом

Чохральського [9], але дещо відрізняється від значення для монокристалів, отриманих методом зонної плавки [36]. На даному спектрі також спостерігається перегин в околі 280 нм, що пов'язаний зі смугою перенесення заряду $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$. У спектральній ділянці від 400 до 600 нм спостерігається ще одна смуга поглинання з максимумом в околі 480 нм, природа якої невідома.

Спектр оптичного поглинання зразка $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} демонструє подібний характер до спектра галату магнію з домішкою іонів Mn^{2+} (**рис. 4.1**). Смуга поглинання в УФ області дещо зміщена в область більших довжин хвиль, що викликане перекриттям із близько розміщеною смугою поглинання у вигляді перегину в околі 290 нм. Даний перегин пов'язаний із перенесенням заряду від аніонів O^{2-} до іонів активатора Eu^{3+} [104, 121].

В спектральній ділянці 350-600 нм спостерігається декілька вузьких ліній поглинання, які відповідають *f-f* переходам у іонах Eu^{3+}. Найбільш інтенсивною є лінія, що спостерігається на 393 нм ($^7F_0$-$^5L_6$) [93]. Лінії на 464, 525 та 583 нм відповідають переходам $^7F_0$-^5D_j (j = 2, 1, 0). Важливо відзначити, що для зразка $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, широка смуга поглинання у області 400-600 нм, не спостерігалася.

Спектри збудження фотолюмінесценції зразка галату магнію, активованого іонами Mn^{2+} отримані за кімнатної температури та реєстрації свічення на 430 і 505 нм показано на **рис. 4.2.** Спостерігаються дві смуги збудження з максимумами в околі 240 та 360 нм. Як бачимо, на спектрі збудження люмінесценції при реєстрації на 430 нм домінує смуга з максимумом на 360 нм, яка відповідає збудженню дефектів кристалічної ґратки [103, 104, 112]. У роботі [10] переходи в околі 360 нм асоціюють із вакансіями оксигену.

При реєстрації на 505 нм домінує УФ-смуга збудження з максимумом в околі 240 нм. Дана довжина хвилі реєстрації відповідає максимуму смуги свічення іонів Mn^{2+}. Отже, іони марганцю збуджуються в області краю фундаментального поглинання, що свідчить про рекомбінаційний механізм їхнього збудження [103, 104, 110]. Аналогічний висновок було зроблено у роботах [122], на основі досліджень спектрів свічення при збудженні Х-променями та

термостимульованої люмінесценції. Слід зазначити, що УФ-смуга збудження 240-300 нм (**рис. 4.2**) є неелементарною, на що вказує асиметричність цієї смуги на λ_p = 430, 505 нм та перегин на λ_p = 430 нм [123].

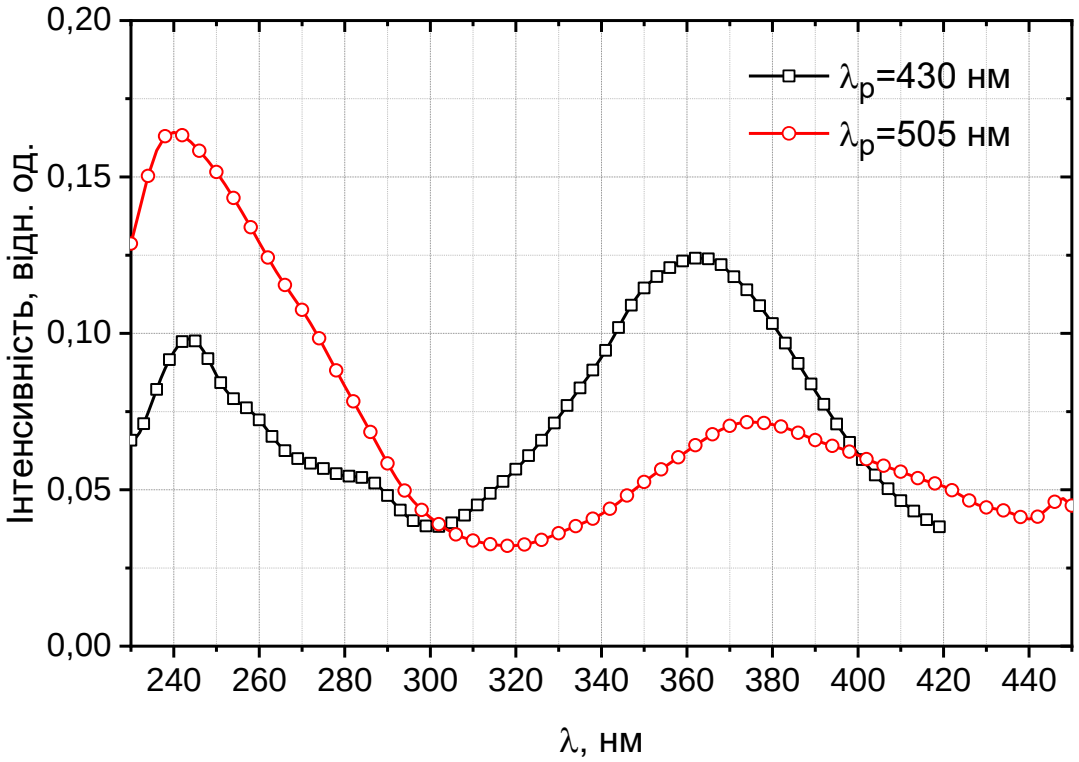


Рис. 4.2 Спектри збудження фотолюмінесценції сполуки $MgGa_2O_4$, легованої 0,05 моль% іонів Mn^{2+}, отримані при реєстрації свічення на 430 та 505 нм

На **рис. 4.3** представлені спектри збудження люмінесценції для зразка галату магнію, одночасно легованого іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} при реєстрації свічення на 430, 505 та 618 нм [104, 112, 124]. Люмінесценція матриці у полікристалах $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} (λ_p = 430 нм), як і у випадку полікристалів $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, демонструє аналогічні дві смуги збудження, проте дещо меншою відносною інтенсивністю. Виходячи з аналізу спектрів збудження люмінесценції, можна припустити існування механізмів передачі енергії між дефектами кристалічної ґратки та іонами активаторами [104].

Збудження люмінесценції марганцю в зразках $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} представлене інтенсивною смугою в ділянці краю фундаментального поглинання 230-320 нм. Впровадження у структуру даної шпінелі іонів європію, призводить до зростання короткохвильової смуги збудження люмінесценції іонів Mn^{2+}, більше

ніж на порядок, та до зсуву цієї смуги в область менших довжин хвиль на ~10-15 нм [104, 125]. Крім того, на фоні інтенсивної короткохвильової смуги збудження люмінесценції марганцю, складна смуга збудження в спектральній області 320-440 нм, практично не спостерігається. Характер спектру смуги збудження при реєстрації на 505 нм у одночасно легованому $MgGa_2O_4$ корелює із спектром поглинання $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} [104, 107, 112].

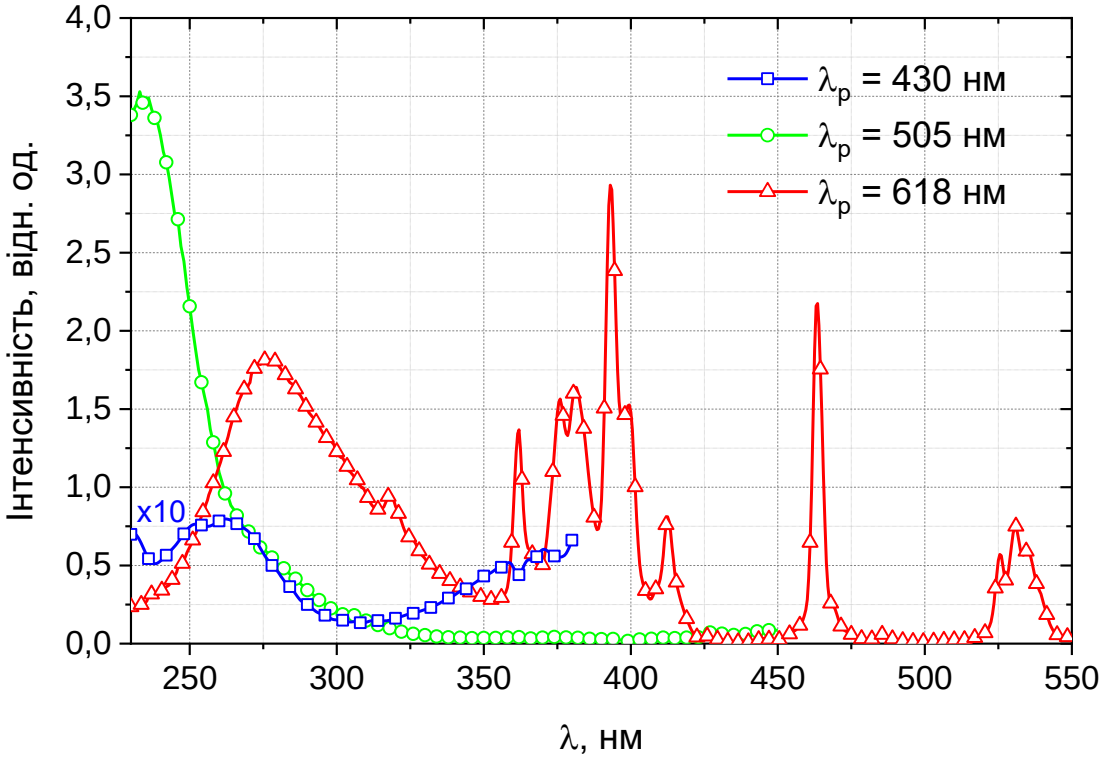


Рис. 4.3 Спектри збудження люмінесценції для сполуки $MgGa_2O_4$, легованої 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+} отримані при різних довжинах хвиль реєстрації. Спектр збудження люмінесценції на λ_p = 430 нм збільшено в 10 разів

Свічення іонів європію, на λ_p = 618 нм (**рис. 4.3**), збуджується в широкій асиметричній смузі 230-350 нм з максимумом в околі λ = 280 нм, що пов'язана з перенесенням заряду від аніонів оксигену O^{2-} до іонів Eu^{3+} [31]. Перегин в околі 318 нм відповідає внутрішньо-центровим переходам $^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$ в іонах європію. Разом з цим, наявні й інші характеристичні лінії збудження *f-f* переходів в іонах Eu^{3+}. Як і у випадку спектрів поглинання (**рис. 4.1**), найбільш інтенсивною є лінія в околі 393 нм (переходи $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$). Основна лінія збудження люмінесценції європію "оточена" менш інтенсивними лініями в околі 360 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$) та 412

нм($^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$). Лінія в околі 380 нм, складається з двох нерозділених смуг з максимумами на 376 та 382 нм і відповідає переходам $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ в іонах Eu^{3+}. Також спостерігаються лінії збудження, що відповідають переходам $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (461 нм) та $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (530 нм) [104], [112], [121], [126].

4.2 Дослідження спектрів фотолюмінесценції шпінелі $MgGa_2O_4$ одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}

Спектри фотолюмінесценції кераміки $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 0÷8 моль% Eu^{3+}, отримані за кімнатної температури при збудженні випромінюванням різної довжини хвилі, показані на **рис. 4.4.** Спостерігаються дві широкі смуги свічення з максимумами на 430 та 505 нм. Смуга люмінесценції на 430 нм відповідає свіченню матриці, та зумовлена дефектами кристалічної ґратки (зокрема, вакансіями оксигену) та дефектами антиструктури (Mg_{Ga}^{-}, Ga_{Mg}^{+}), що спостерігаються у сполуках шпінелі $MgGa_2O_4$ [31, 104, 112, 127]. Смуга свічення з максимумом в околі 505 нм, як показано у роботі [66], відповідає переходам $^4T_1$-$^6A_1$ у іонах Mn^{2+}, що збуджуються рекомбінаційним механізмом [126].

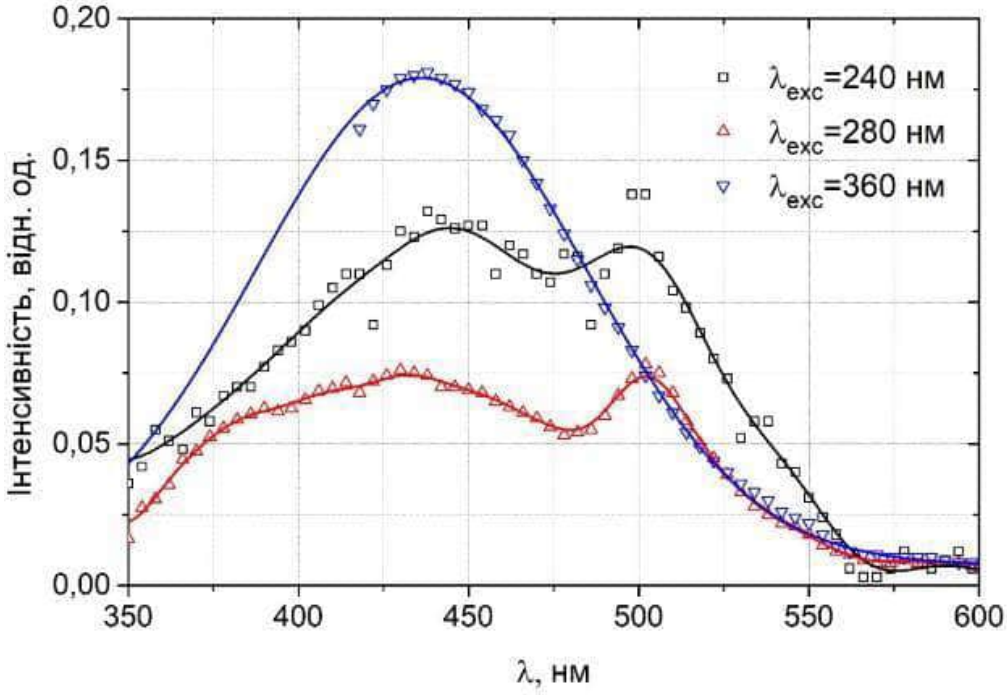


Рис. 4.4 Спектри свічення шпінелі $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, при збудженні випромінюванням з довжинами хвиль на 240, 280 та 360 нм

Спектри фотолюмінесценції кераміки $MgGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, отримані при збудженнях випромінюванням з довжинами хвиль на 260, 280 та 393 нм, показані на **рис. 4.5**. Як видно з даних спектрів, зміна довжини хвилі збуджуючого пучка призводить до перерозподілу між смугами свічення матриці галату магнію (350-475 нм), випромінювання іонів Mn^{2+} (475-575 нм) та Eu^{3+} (575-650 нм) [123].

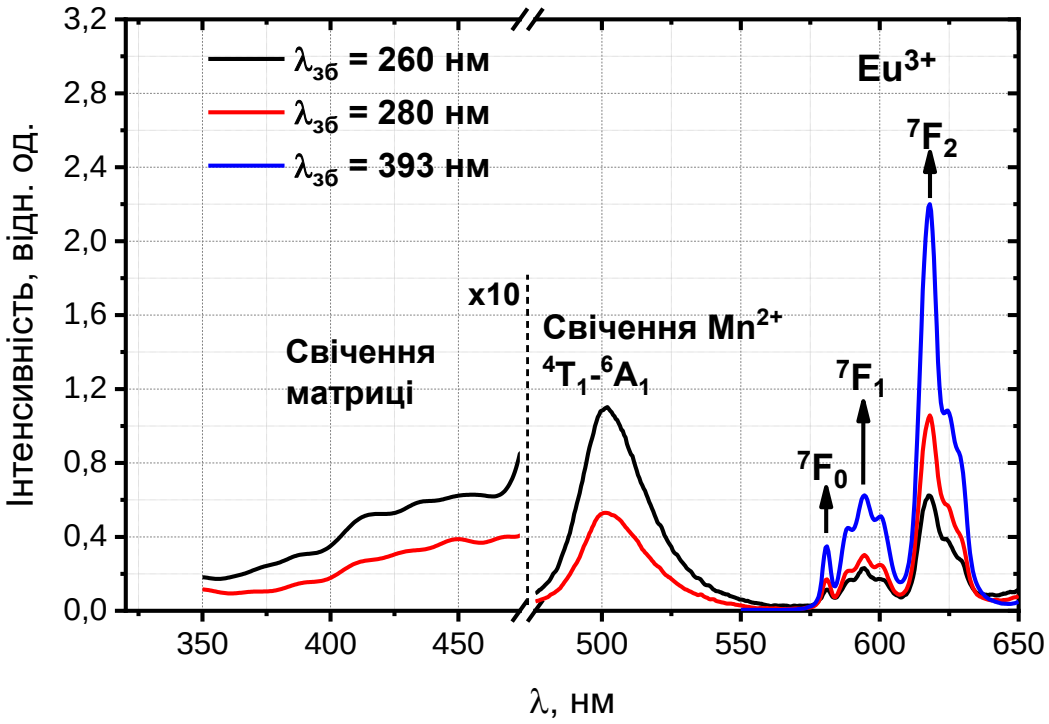


Рис. 4.5 Спектри свічення шпінелі $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}, отримані при збудженні випромінюванням різними довжинами хвиль

Слід зазначити, що після введення іонів Eu^{3+} у $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, інтенсивність смуги свічення матриці суттєво зменшується відносно, свічення іонів Mn^{2+}. У той же час, одночасне легування іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} призводить до стрімкого зростання інтенсивності люмінесценції іонів марганцю. Електронні переходи $^4T_1$-$^6A_1$ у іонах Mn^{2+} чутливі до впливу кристалічного поля навколо іонів марганцю. У даному випадку іони Mn^{2+} розміщені у тетрагональному поліедрі, що призводить до слабкого розщеплення цієї смуги [112, 126]. Автори [127] стверджують, що смуга свічення іонів марганцю у шпінелі $MgAl_2O_4$ складається з двох підсмуг на 2,39 (518 нм) і 2,33 еВ (532 нм), які перекриваються і мають

півширину 0,09 та 0,15 еВ, відповідно. Як зазначалося вище, припускається, що іони марганцю володіють складним механізмом збудження люмінесценції, який включає рекомбінаційні процеси. Зважаючи на це, зростання збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} в області краю фундаментального поглинання (**рис. 4.3**) та відповідного зростання інтенсивності смуги свічення (**рис. 4.4**), наводить на думку, що одночасне легування іонами європію впливає на рекомбінаційні процеси і, тим самим, на зростання ефективності свічення іонів Mn^{2+} [112].

Люмінесценція іонів Eu^{3+} у керамічному зразку $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} представлена декількома вузькими лініями на 580 нм ($^5D_0$–$^7F_0$), 593 нм ($^5D_0$–$^7F_1$) та найбільш інтенсивним максимумом на 618 нм ($^5D_0$–$^7F_2$), **рис. 4.4, 4.5**. Відсутність центру симетрії *4f* орбіталей у іонах Eu^{3+} призводить до перекриття їх хвильових функцій із протилежними орбіталями. В результаті цього виникають так звані електричні дипольні та магнітні дипольні переходи. Усі переходи $^5D_0$–^7F_j із парним значенням j відносяться до електричних дипольних переходів, а з непарним значенням j відповідають магнітним дипольним переходам. Електричні дипольні переходи, в тому числі $^5D_0$–$^7F_2$, чутливі до оточення навколо іонів Eu^{3+}, у той час як магнітні дипольні переходи практично не змінюються залежно від оточення [2, 110, 112].

Наявність у спектрі свічення переходів $^5D_0$–$^7F_0$ вказує на розміщення іонів Eu^{3+} в октаедричних позиціях кристалічної структури шпінелі. Також внаслідок дії кристалічного поля можна спостерігати тонку структуру смуги $^5D_0$–$^7F_1$ [90]. 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+} [108]. 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+} [110].

Також проведено дослідження серії зразків $MgGa_2O_4$, одночасно легованої 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та різною молярною концентрацією іонів Eu^{3+} (0 ÷ 8 моль%). Слід зауважити, що характер смуг свічення не змінювався із зміною концентрації

іонів європію та не спостерігалося спектрального зміщення смуг свічення (**рис. 4.4, 4.5**). Як наголошувалося вище, 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). Дані залежності отримані при $\lambda_{зб}$ = 260 нм та представлені на **рис. 4.6**.

Поведінка цих залежностей вказує на існування складних механізмів перенесення енергії збудження у кераміці $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, х моль% Eu^{3+} [121, 124, 126]. Зокрема, збільшення концентрації іонів Eu^{3+} призводить до зростання інтенсивності свічення іонів Eu^{3+} та досягає максимуму при 4 моль%. З подальшим зростанням концентрації європію, інтенсивність свічення на $\lambda_р$ = 618 нм зменшується за рахунок ефекту концентраційного гасіння люмінесценції. Аналогічна залежність інтенсивності свічення іонів Eu^{3+} від концентрації спостерігається при збудженні випромінюванням на довжині хвилі 393 нм.

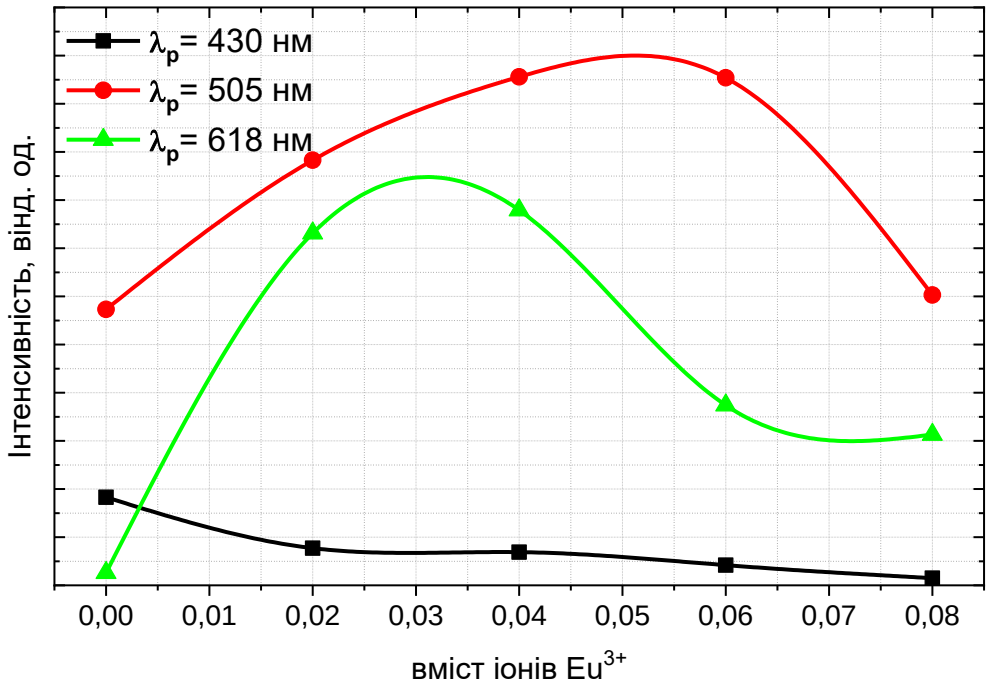


Рис. 4.6 Зміна інтенсивності свічення матриці $MgGa_2O_4$, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 260 нм в залежності від концентрації іонів Eu^{3+}

Одночасне легування іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} впливає також на інтенсивність свічення іонів марганцю, попри те, що їх концентрація залишається незмінною. Введення іонів Eu^{3+} у структуру галату магнію призводить до сильного зростання інтенсивності свічення іонів Mn^{2+}, за умови збудження у ділянці краю фундаментального поглинання (260 нм). Збільшення інтенсивності смуги свічення Mn^{2+} відбувається до концентрації приблизно 5 моль% іонів Eu^{3+}. Подальше зростання вмісту іонів Eu^{3+} призводить до різкого зменшення ефективності свічення марганцю. У той же час, введення іонів Eu^{3+} у структуру сполуки $MgGa_2O_4$ призводить до поступового зменшення інтенсивності свічення матриці[121, 126].

Результати отримані за допомогою спектроскопії часів життя позитронів показали, що іони європію здатні займати положення вакансій у структурі шпінелей, що може викликати зменшення інтенсивності свічення матриці [118]. Найбільш імовірно, що іони Eu^{3+} займають вакансії катіонів Ga^{3+}. Проте, іонний радіус Eu^{3+} більший за катіонні радіуси Ga^{3+} чи Mg^{2+}, тому іони європію, які займають октаедричні позиції, приводять до спотворення кристалічної структури $MgGa_2O_4$ і утворення вакансій оксигену [112].

Діаграма світності CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) керамік $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 0÷8 моль% Eu^{3+}, отримані при збудженні в спектральній ділянці максимуму смуги перенесення заряду $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$, показана на **рис. 4.7**. 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. Кераміка $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} демонструє синьо-зелений колір свічення, як результат комбінації смуг свічення матриці та іонів Mn^{2+}. Натомість кераміки із вмістом європію 2 і 4 моль% демонструють свічення помаранчевого кольору в околі кривої випромінювання абсолютно чорного тіла, що перспективне для впровадження у джерела світла для повсякденного використання. Кераміка з вмістом 6 моль% Eu^{3+} показують свічення з жовто-зеленого кольору, що визначається домінуючим вкладом іонів марганцю у спектр свічення. Оскільки збільшення концентрації європію до 8 моль% суттєво послаблює свічення матриці та марганцю, це

супроводжується збільшенням вкладу свічення іонів Eu^{3+} та зміщення кольору свічення у праву ділянку діаграми (помаранчево-червоний колір).

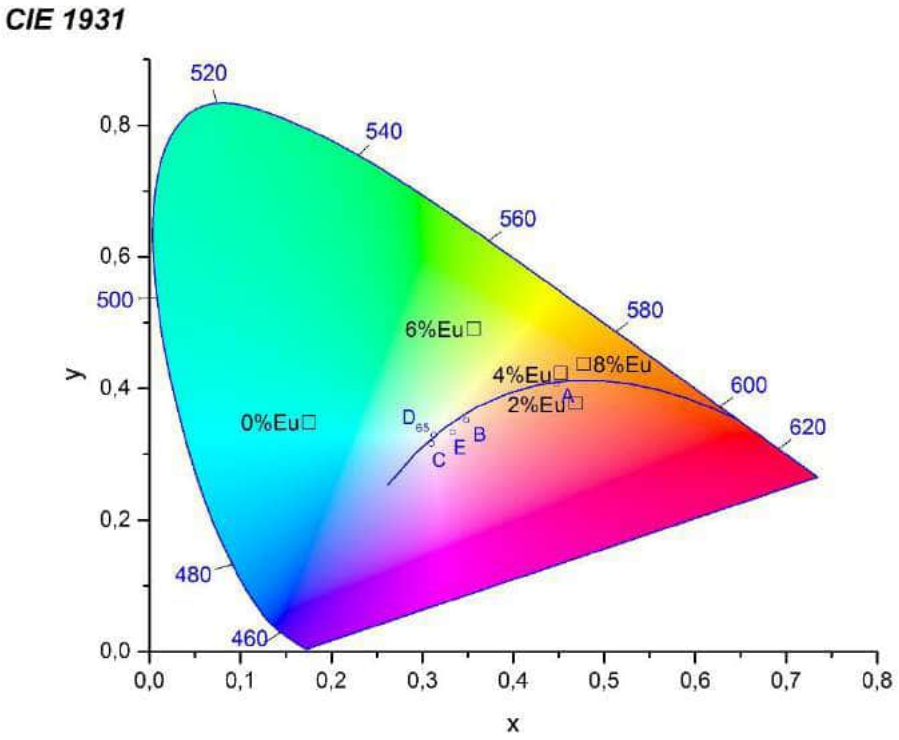


Рис. 4.7 Хроматичні діаграми світності керамік $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 0÷8 моль% Eu^{3+}, при збудженні випромінюванням на 280 нм порівняно з кривою випромінювання абсолютно чорного тіла і стандартними освітлювачами A-E

4.3 Кінетики загасання домішкової фотолюмінесценції у сполуці $MgGa_2O_4$

Крива загасання фотолюмінесценції $MgGa_2O_4$, одночасно легованого 0,05 моль% іонів Mn^{2+} і 4 моль% іонів Eu^{3+} при збудженні випромінюванням на 240 нм та реєстрації на 505 нм, показана на **рис. 4.8**. Отримані дані були апроксимовані за допомогою двокомпонентної експоненціальної кривої. Визначено часи загасання швидкої (3,2 мс) та повільної (5,6 мс) компонент, які відповідають загасанню люмінесценції іонів Mn^{2+} та комплексу дефект-Mn^{2+}. 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) [130]. 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 [104, 110].

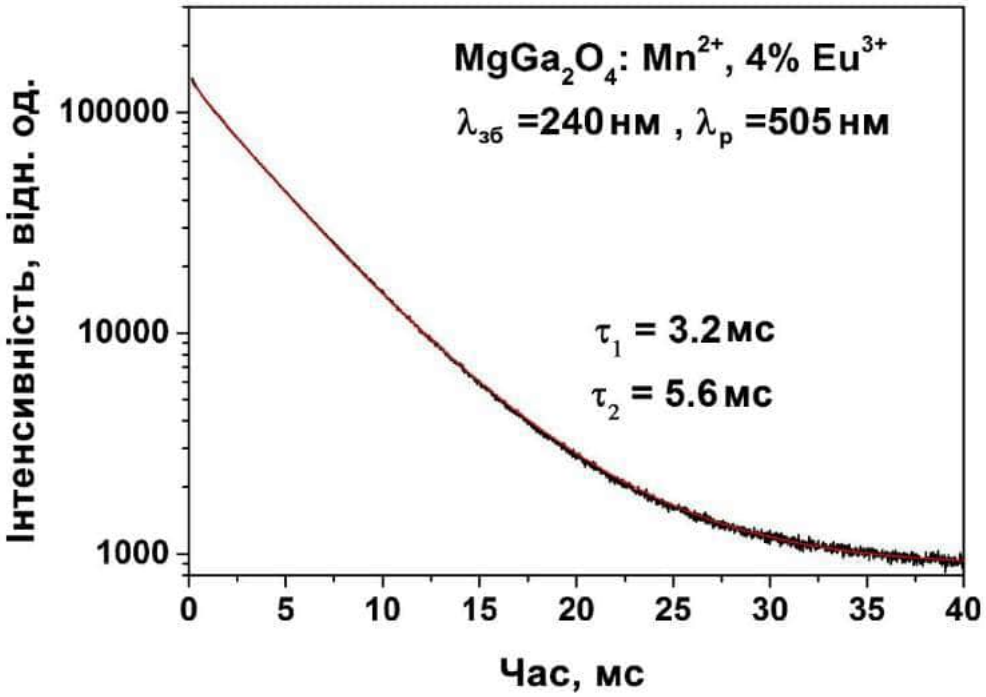


Рис. 4.8 Крива кінетики загасання люмінесценції іонів Mn^{2+} у кераміці $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} при збудженні на 240 нм та реєстрації на 505 нм

Криві загасання фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} для керамік $MgGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+} при збудженні в області *f-f* переходів іонів Eu^{3+} (393 нм) та реєстрації на 618 нм, показані на **рис. 4.9**. Отримані криві були апроксимовані подвійною експоненціальною кривою, відповідні сталі часу загасання представлені у **таб. 4.1**.

Як бачимо, зі зростанням концентрації іонів Eu^{3+} обидві компоненти розкладу зменшуються, 0,31-0,14 мс та 1,98-0,77 мс. Зменшення швидкої компоненти розкладу може свідчити про те, що частина енергії збудження передається кристалічній ґратці [129].

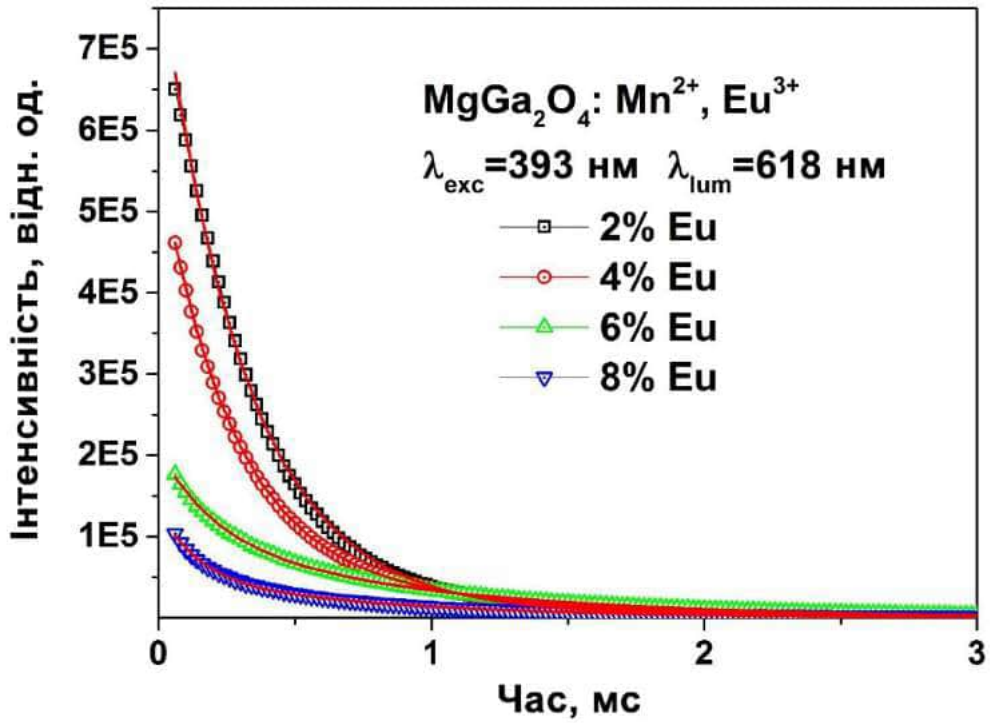


Рис. 4.9 Криві кінетик загасання люмінесценції іонів Eu^{3+} у кераміці $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 2÷8 моль% Eu^{3+} при збудженні на 393 нм та реєстрації на 618 нм

Таб. 4.1 Параметри розкладу подвійною експоненціальною залежністю кривих кінетик загасання люмінесценції іонів Eu^{3+} у кераміці $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 2÷8 моль% Eu^{3+}, при збудженні на 393 нм та реєстрації на 618 нм

x моль% іонів Eu^{3+}	τ_1, мс	A_1, %	τ_2, мс	A_2, %
2	0,31	98,3	1,98	1,7
4	0,25	81,5	0,82	18,5
6	0,18	67,1	0,79	32,8
8	0,14	52,4	0,77	47,3

Криві загасання люмінесценції для наносфер $ZnGa_2O_4$: 4%Eu^{3+} та нанопорошків $MgGa_2O_4$: 5% Eu^{3+} апроксимувалися однокомпонентною експоненціальною залежністю із часами загасання 0,472 [1] і 0,934 мс [2],

відповідно. У той же час, подвійна експоненціальна залежність була використана для апроксимації згасання люмінесценції європію у роботах [96, 131]. Таким чином, у роботі [2] автори стверджували про наявність одного механізму свічення іонів Eu^{3+}, що займали спотворені октаедричні позиції у сполуках $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$.

У випадку керамік $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 2÷8 моль% Eu^{3+} природа загасання є складнішою і може включати в себе не менше двох механізмів, пов'язаних із розміщенням іонів Eu^{3+} у приповерхневій області кристалітів та їх об'ємі [96, 129].

4.4 Аналіз спектрів фотолюмінесценції галату магнію, отриманих за температури рідкого азоту

На спектрах свічення зразка $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} спостерігається три смуги свічення як за кімнатної, так і азотної температури (**рис. 4.10**). Слабка смуга з максимумом в околі 410 нм відповідає свіченню матриці, температурна поведінка якої чутлива до довжини хвилі збуджуючого випромінювання. Інтенсивність цієї смуги свічення слабо залежить від температури, при збудженні в області краю фундаментального поглинання. Відсутність суттєвої зміни інтенсивності дозволяє припустити, що свічення матриці у кераміці $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} має більш складну природу.

Свічення іонів Mn^{2+}, з максимумом в околі 505 нм, демонструє зниження інтенсивності приблизно вдвічі, при охолодженні до температури рідкого азоту (**рис. 4.10**). Таким чином, висловлене вище припущення стосовно домінування рекомбінаційного механізму збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} підтверджується температурною поведінкою інтенсивності свічення на 505 нм [132].

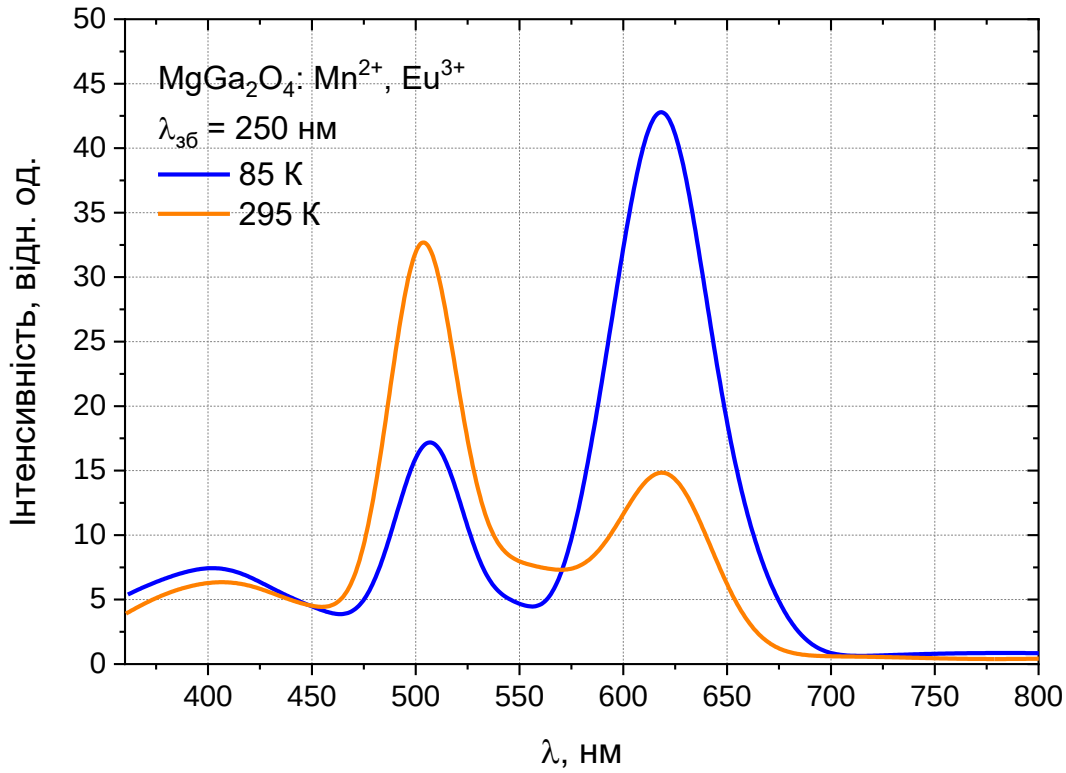


Рис. 4.10 Спектри свічення кераміки $MgGa_2O_4$ із домішками 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+} на $\lambda_{зб}$ = 250 нм, отримані за кімнатної температури та температури рідкого азоту

Смуга люмінесценції з максимумом в околі 620 нм пов'язана із свіченням іонів Eu^{3+} та сильно залежить від температури. Наявність свічення іонів Eu^{3+} цілком закономірна, оскільки довжина хвилі 250 нм частково перекривається зі смугою перенесення заряду до іонів Eu^{3+} у структурі $MgGa_2O_4$ **(див. рис. 4.3)**.

Спектр люмінесценції кераміки $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}, при збудженні випромінюванням на 300 нм (**рис. 4.11**), демонструє свічення у широкій спектральній ділянці 300-700 нм. Аналогічно спектрам представленим на **рис. 4.10**, в «синій» спектральній ділянці спостерігається широка смуга свічення матриці з максимумом в околі 440 нм. Випромінювання іонів Mn^{2+} представлене широкою смугою в околі 500 нм. За кімнатної температури, дана смуга дещо зміщена в довгохвильову спектральну область, демонструючи максимум приблизно на 505 нм [128].

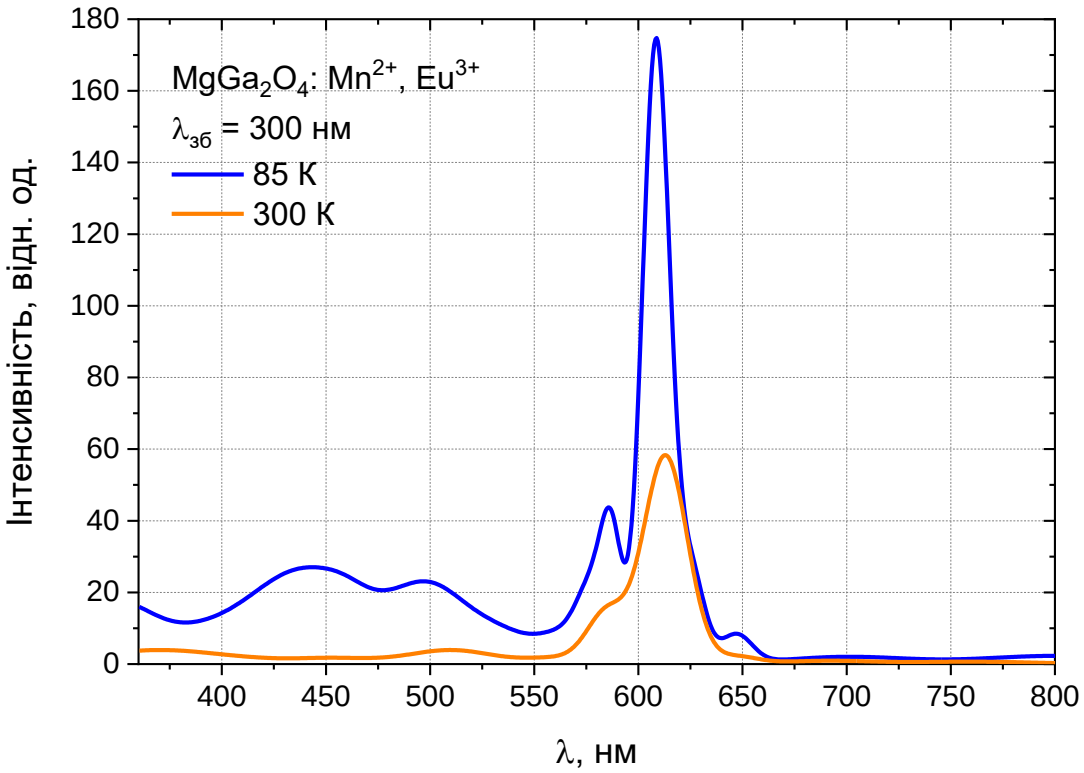


Рис. 4.11 Спектри свічення кераміки $MgGa_2O_4$ із домішками 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+} на $\lambda_{зб}$ = 300 нм, отримані за кімнатної температури та температури рідкого азоту

Слід зазначити, що за температури рідкого азоту свічення матриці зростає приблизно на порядок і переважає над випромінюванням іонів Mn^{2+}. Також очевидною зміною є зростання інтенсивності смуги свічення іонів Mn^{2+} при охолодженні до температури рідкого азоту [128].

Вузькі лінії в спектральній ділянці від 560 до 670 нм відповідають *f-f* переходам у іонах активатора Eu^{3+}. Домінуюча лінія свічення іонів Eu^{3+} спостерігається в околі 615 нм і відповідає $^5D_0$-$^7F_2$ електричним дипольним переходам. Максимум в околі 585 нм відповідає $^5D_0$-$^7F_1$ магнітним дипольним переходам в іонах Eu^{3+}. На короткохвильовому краю цієї лінії спостерігається слабкий перегин в околі 573 нм, викликаний нерозділеною лінією іонів Eu^{3+}, яка відповідає $^5D_0$-$^7F_0$ електричним дипольним переходам. Найменш інтенсивна лінія з максимумом в околі 647 нм відповідає $^5D_0$-$^7F_3$ магнітним дипольним

переходам [128, 132]. Зростання інтенсивності випромінювання іонів європію при охолодженні вказує на внутрішньоцентрову природу їх збудження.

4.5 Спектри люмінесценції сполук $MgGa_2O_4$ при збудженні Х-променями

На **рис. 4.12** показані спектри свічення зразків галату магнію при збудженні Х-променями отримані за температури рідкого азоту. Зразок номінально чистого $MgGa_2O_4$ демонструє інтенсивне свічення матриці в УФ та «синій» ділянках спектра. Широка смуга свічення з максимумом в околі 410 нм є асиметричною в довгохвильовій ділянці і простягається до 750 нм. Чітко виражена асиметрія смуги свічення матриці засвідчує її складну природу [107]. Виходячи з результатів робіт [107, 110, 127], люмінесценцію номінально чистого галату магнію можна пов'язати зі структурними дефектами кристалічної ґратки, зокрема дефектами антиструктури (Mg_{Ga}^{-}, Ga_{Mg}^{+}), катіонними вакансіями та F-центрами.

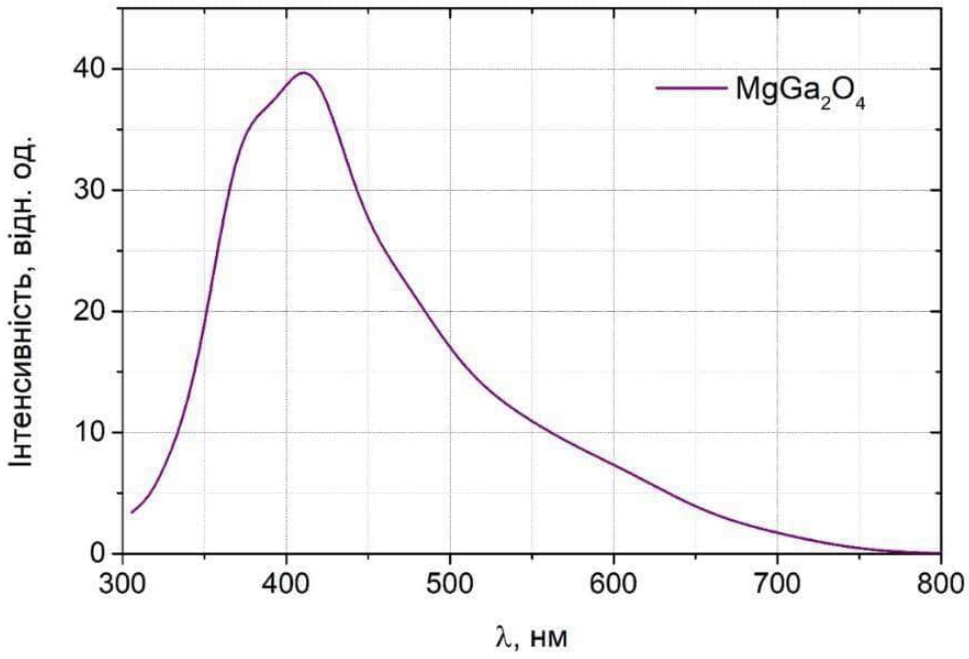


Рис. 4.12 Спектр свічення кераміки шпінелі $MgGa_2O_4$ при збудженні Х-променями отримані за температури рідкого азоту

Спектр свічення кераміки $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} має інтенсивну смугу в околі 500 нм та слабке свічення матриці в околі 420 нм (**рис. 4.13**). Асиметричний максимум в околі 500 нм відповідає свіченню іонів активатора Mn^{2+} [112, 133]. Як показано вище, асиметричність смуги свічення іонів Mn^{2+} зумовлена її складною будовою. Вона складається з двох підсмуг, що виникають в результаті дії кристалічного поля на стани іонів Mn^{2+} у структурі галату магнію. Як випливає з **рис. 4.12** та **4.13**, легування іонами Mn^{2+} призводить до суттєвого зменшення інтенсивності люмінесценції матриці [107, 134]. Відповідно до результатів, представлених у попередніх пунктах, смуги збудження фотолюмінесценції іонів Mn^{2+} та матриці перекриваються в ділянці краю фундаментального поглинання. З огляду на це, можна стверджувати, що зменшення інтенсивності люмінесценції матриці пов'язане із перерозподілом енергії збудження між іонами активатора Mn^{2+} і дефектами кристалічної ґратки, що також вказує на перенесення енергії між цими центрами [134].

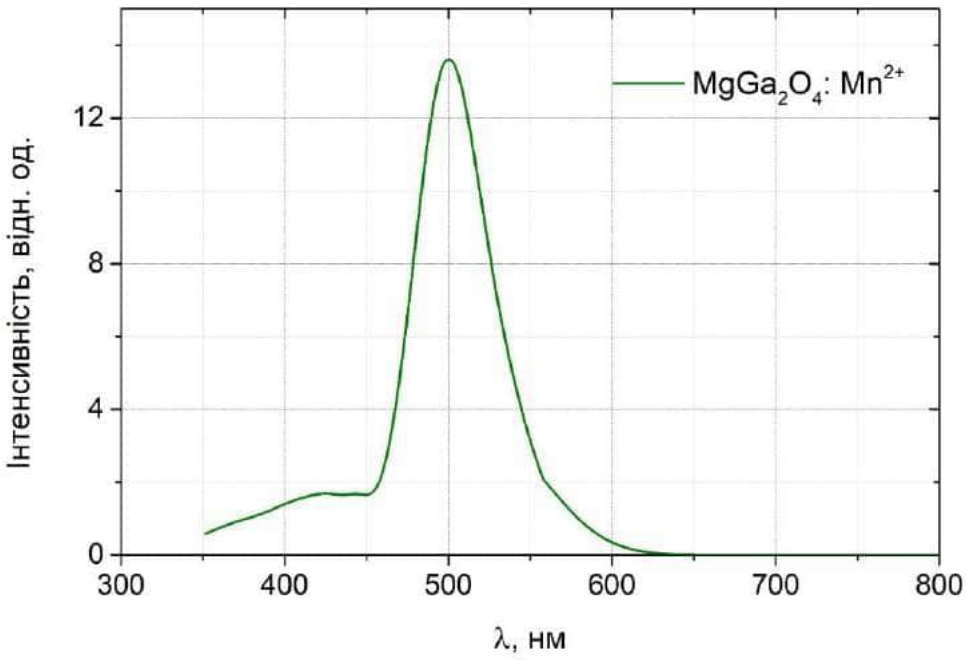


Рис. 4.13 Спектр свічення кераміки шпінелі $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} при збудженні Х-променями отримані за температури рідкого азоту

У спектрі свічення кераміки $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, при збудженні Х-променями за температури рідкого азоту, спостерігається свічення в трьох

спектральних ділянках (**рис. 4.14**): свічення матриці у спектральному інтервалі 360-460 нм з максимумом в околі 410 нм, свічення іонів Mn^{2+} у вигляді інтенсивного максимуму в околі 500 нм та слабкий максимум в околі 620 нм, який пов'язаний зі свіченням іонів Eu^{3+} у спектральному інтервалі 575-650 нм. Низька інтенсивність свічення іонів Eu^{3+}, при збудженні Х-променями, пов'язана з низькою імовірністю збудження люмінесценції європію рекомбінаційним механізмом [134].

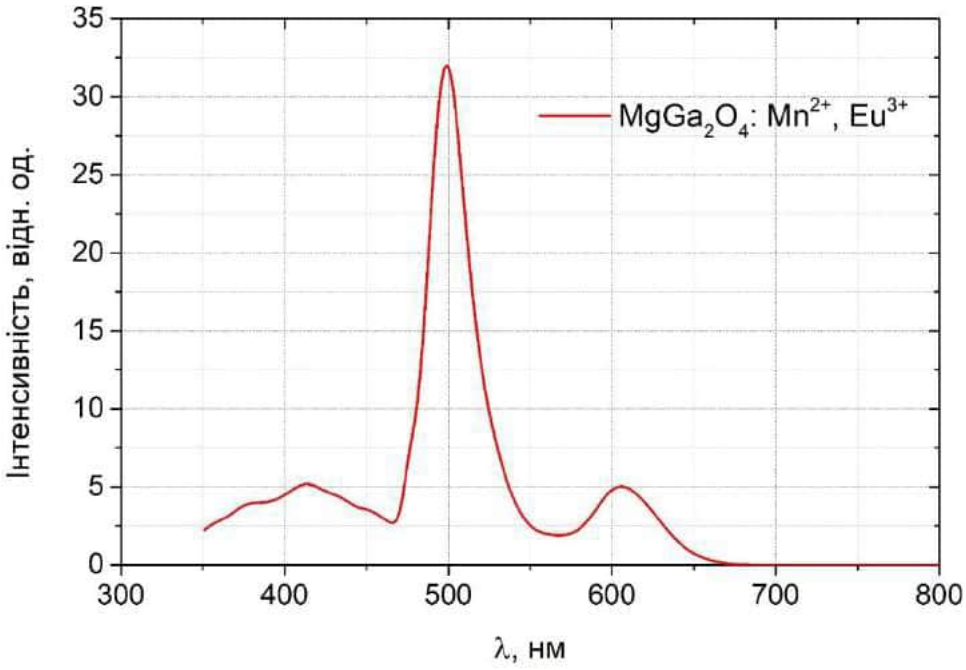


Рис. 4.14 Спектр свічення кераміки шпінелі $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}, при збудженні Х-променями отримані за температури рідкого азоту

4.6 Термостимульована люмінесценція у керамiках $MgGa_2O_4$

На **рис. 4.15** представлено криві ТСЛ номінально чистої кераміки $MgGa_2O_4$, опроміненої за температури рідкого азоту, при реєстрації свічення на довжині хвилі 430 нм. Аналіз кривої ТСЛ номінально чистого зразка галату магнію засвідчив, що дана крива, є складною та може бути розкладена на ряд елементарних температурних максимумів, які відповідають структурним дефектам матриці [134]. На даній кривій спостерігається два домінуючих максимуми на 168 і 409 К та низка менш інтенсивних на 189, 226, 272, 302, 338 і 447 К. Автори робіт [100, 135] схильні

вважати, що максимум в околі 226 К пов'язаний зі звільненням електронів з аніонних вакансій $[V_O]^{2+}$.

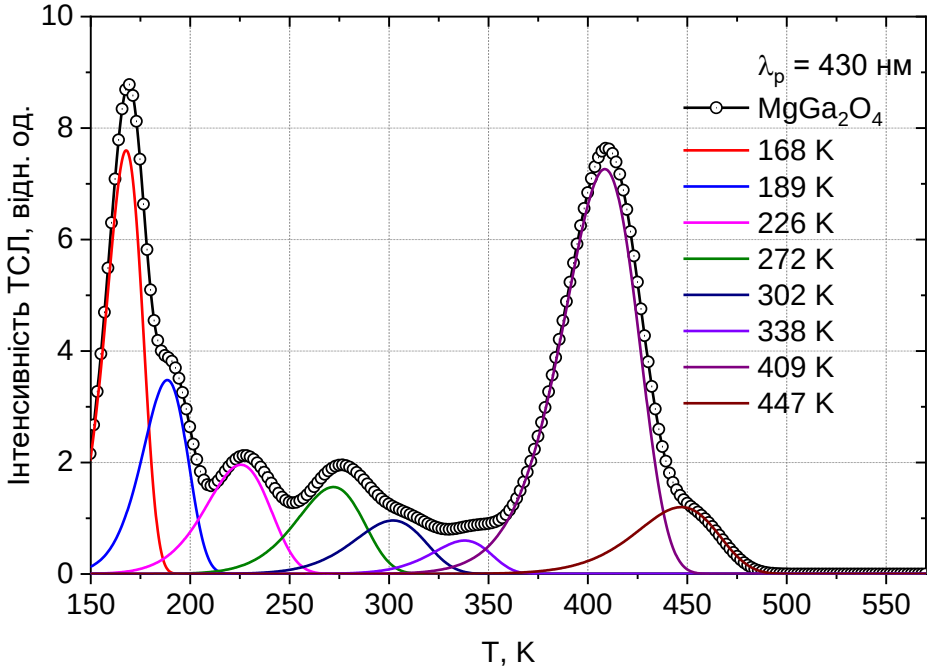


Рис. 4.15 Експериментальна крива ТСЛ номінально чистого зразка $MgGa_2O_4$ та її розклад на елементарні максимуми (λ_p = 430 нм)

Можна припустити, що домінуючі максимуми на 168 і 409 К пов'язані із дефектами антиструктури. Зокрема, автори роботи [133] пов'язують максимум на 160 К з дипольними дефектами антиструктури. У роботі [136] автори досліджували спектральні властивості цього максимуму і показали, що найбільш інтенсивне випромінювання спостерігалося в околі 260 нм, що вказує на його матричну природу. Це вказує на те, що низькотемпературний максимум виконує роль центру захоплення для дірок на дефектах антиструктури [134]. Такими дефектами може бути від'ємно заряджений октаедрично координований магній $Mg[Ga^{3+}]^{1-}$. Високотемпературний максимум на 409 К може бути пов'язаний із звільненням електронів з дефектів антиструктури, зокрема, тетраедрично координованого галію $Ga[Mg^{2+}]^{1+}$.

Як згадувалося вище, автори роботи [136] спостерігали три максимуми в температурному інтервалі 250-260 К, які пов'язуються із вакансіями та

комплексами вакансій з активаторними іонами. В іншій роботі цих же авторів [137], спостерігався також максимум в околі 280 К. Дослідження його спектрального складу показало, що максимум випромінювання припадає на спектральну ділянку свічення іонів активатора Cr^{3+} [136, 137]. У нашому випадку досліджено номінально чистий зразок, без домішок інших елементів. Це свідчить про те, що утворюючи комплекси дефект-активатор, останній відіграє роль центру рекомбінації [134].

Імовірно, що максимуми на 302 та 338 К мають однакову природу і пов'язані із звільненням електронів з дефектів антиструктури [100]. Зокрема, у роботі [138] припускається, що максимум на 335 К, у сполуці $MgAl_2O_4$, відповідає звільненню носіїв з антиструктурних дефектів $\{Mg_{Ga}^{-} + p^{+}\}$ та $\{Al_{Mg}^{+} + e^{-}\}$. Природа максимума на 447 К невідома. Проте, у більшості робіт високотемпературні максимуми пов'язуються зі звільненням електронів та їх подальшою рекомбінацією на центрах свічення.

На **рис. 4.16** показано експериментальну криву ТСЛ керамічних зразків $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, опромінених за температури рідкого азоту і реєстрації свічення на довжині хвилі 505 нм. Порівнюючи дану криву з кривою ТСЛ номінально чистого зразка $MgGa_2O_4$, стає очевидним суттєвий вплив легування іонами Mn^{2+}. На даній кривій спостерігається один широкий максимум на 420 К з кількома перегинами, що свідчить про складну будову кривої ТСЛ [134]. Низькотемпературні максимуми (T < 270 K) не спостерігаються, а інтенсивність високотемпературних максимумів зростає на порядок відносно домінуючого максимуму ТСЛ на 409 К у номінально чистому зразку $MgGa_2O_4$.

Криву ТСЛ зразка $MgGa_2O_4$, легованого 0,05 моль% іонів Mn^{2+}, було розкладено на низку елементарних максимумів при температурах 284, 359, 404, 436, 477 і 520 К. Максимум на 284 К спостерігався на кривих ТСЛ зразка $MgGa_2O_4$ при температурі 272 К. Зміщення положення максимуму на декілька градусів вище свідчить про утворення комплексів дефект-активатор. Проводячи аналогію із результатами роботи [135], припускається, що дана крива володіє порядком кінетики відмінним від першого та пов'язана з катіонами Ga^{3+}, що займають

тетраедричні позиції структури шпінелі. Такого ж припущення дійшли автори робіт [101, 127]. Максимум на 404 К також спостерігається на кривій ТСЛ (**рис. 4.15**) галату магнію та, скоріш за все, володіє електронною природою і пов'язаний з дефектами антиструктури [134].

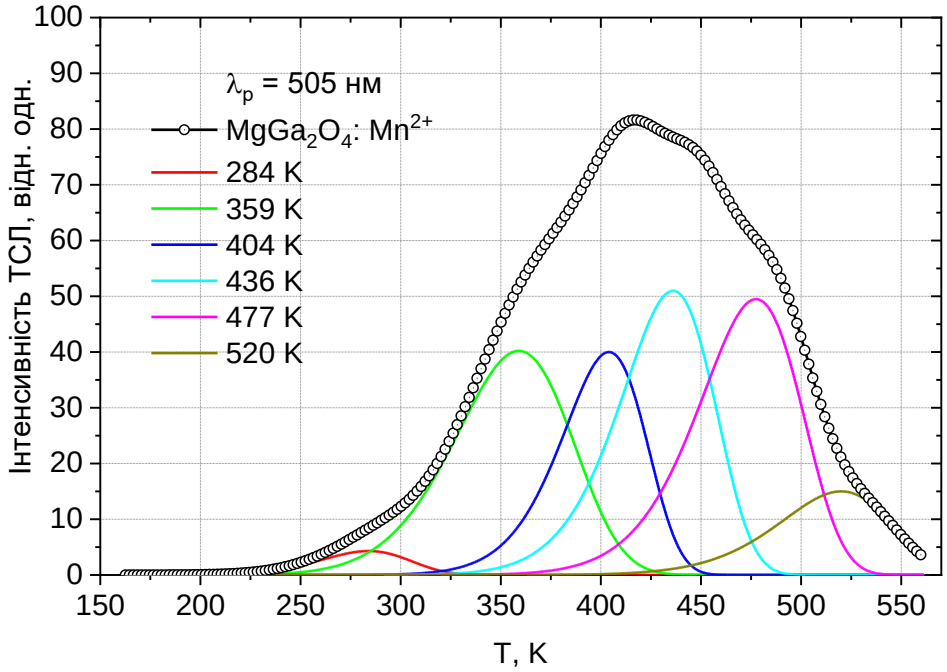


Рис. 4.16 Експериментальна крива ТСЛ зразка $MgGa_2O_4$, легованого іонами Mn^{2+} та її розклад на елементарні максимуми ТСЛ (λ_p = 505 нм)

Максимум на 436 К ймовірно є аналогічний максимуму на 447 К у номінально чистому зразку $MgGa_2O_4$. Природа максимумів на 477 і 520 К є неоднозначною. Зокрема, максимум на 477 К може бути пов'язаний із звільненням дірок [101]. Проте, у роботах [100, 101, 135] високотемпературний максимум на 520 К часто пов'язується зі звільненням електронів з пасток складної будови, що включають іони Mn^{2+}.

На **рис. 4.17** показано криву ТСЛ кераміки $MgGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} при реєстрації люмінесценції на довжині хвилі 500 нм. Як і у випадку зразка $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, на цій кривій спостерігається декілька перегинів, що свідчать про її комплексну структуру. Дану криву було розкладено на ряд елементарних максимумів на 290, 352, 397, 432, 471 та 511 К.

На даній кривій ТСЛ не знайдено додаткових максимумів порівняно із ТСЛ зразка $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}. Це свідчить, що легування іонами Eu^{3+} не призводить до утворення нових типів дефектів, проте впливає на концентрацію вже існуючих [134]. Зокрема, спостерігається зростання інтенсивності усіх максимумів приблизно у двічі, що свідчить про збільшення числа дефектів кристалічної ґратки. Іншою особливістю даної кривої є перерозподіл інтенсивності максимумів на 432 та 471 К, інтенсивність яких зросла більше, ніж удвічі. Складність інтерпретації цих максимумів дозволяє робити тільки припущення щодо їх природи.

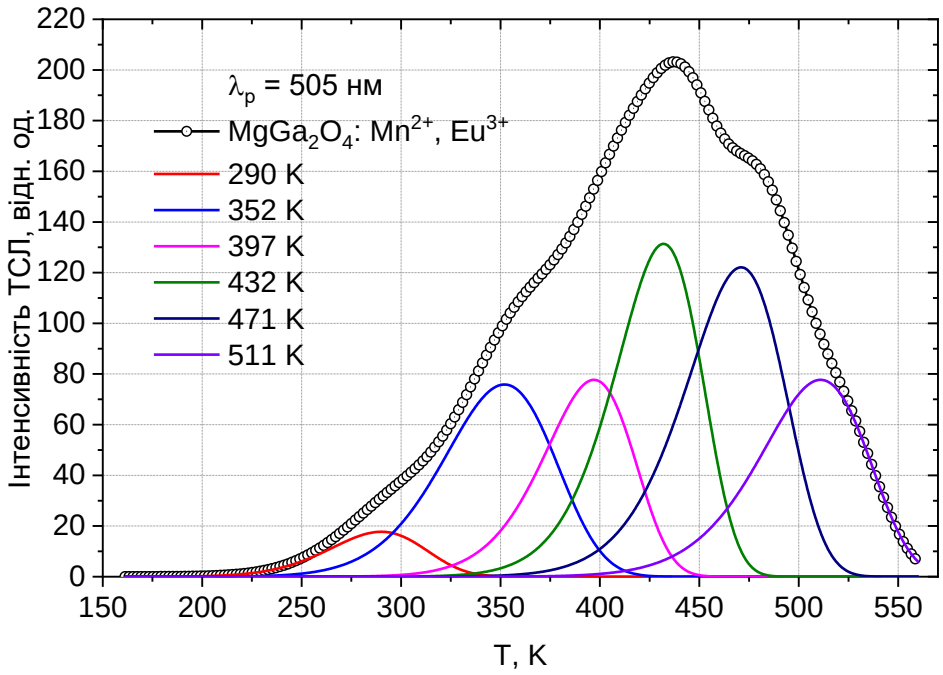


Рис. 4.17 Експериментальна крива ТСЛ зразка $MgGa_2O_4$, одночасно легованого іонами Mn^{2+} і Eu^{3+} та її розклад на елементарні максимуми (λ_p = 505 нм)

Слід зауважити, що через відмінність іонних радіусів катіонів, легування шпінелей рідкісноземельними елементами призводить до деформації кристалічної ґратки, що збільшує кількість дефектів [110, 134]. Найбільш імовірно, що легування $MgGa_2O_4$ іонами Eu^{3+} призводить до утворення у структурі шпінелі аніонних вакансій та міжвузлових атомів. У свою чергу, це може сприяти формуванню дефектних комплексів з великим перерізом захоплення носіїв заряду та призводити

до більш активної рекомбінації і, як наслідок, зростання інтенсивності свічення [134].

Винятковою властивістю оксидів зі структурою шпінелі є висока стійкість до радіаційного опромінення. Природою такої стійкості є велика дефектність кристалічної структури [100]. Безліч робіт засвідчують існування аніонних та катіонних вакансійних дефектів у шпінелях [135]. Поряд з тим, в синтетичних шпінелях, отриманих у лабораторних умовах, спостерігається явище інверсії катіонних положень. У цьому випадку певна кількість катіонів Mg^{2+} займають октаедричні положення в структурі шпінелі, а еквівалентна кількість катіонів Ga^{3+} – тетраедричні [127, 135]. Це явище наявне у шпінелях, де обидва катіонні радіуси є близькі за значеннями. Залежно від умов синтезу, зокрема температури відпалу, $MgAl_2O_4$ має рівень інверсії від 15 то 27 %, в той же час, за даними деяких авторів, $MgGa_2O_4$ може містити до 40 % інверсної структури [127, 139]. Наявність такого типу дефектів заміщення та їхніх асоціатів, також визначає складну структуру кривих ТСЛ досліджуваних зразків $MgGa_2O_4$, $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} і $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}.

Висновки до розділу 4

- Збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} відбувається в області краю фундаментального поглинання, що вказує на рекомбінаційну природу люмінесценції цих іонів. Фотолюмінесценція іонів Eu^{3+} збуджується у смузі перенесення заряду із максимумом в околі 280 нм та в лініях, що відповідають *f-f* переходам в іонах Eu^{3+}.
- На спектрах люмінесценції керамік $MgGa_2O_4$ спостерігаються смуги свічення матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+}. Оптимальна концентрація іонів Eu^{3+} становить в околі 4 моль%. Використання різної концентрації іонів європію у кераміках $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 0÷8 моль% Eu^{3+}, дозволяє отримати свічення із кольорами від синього до помаранчево-червоного. Тому ці сполуки можуть бути використані як люмінофори із гнучким спектральним діапазоном випромінювання.

- Легування іонами Eu^{3+} сполуки $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} зумовлює скорочення сталої часу загасання люмінесценції іонів Mn^{2+}, що вказує на наявність перенесення енергії між іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}. Зміна концентрації іонів Eu^{3+} призводить до зміни інтенсивності свічення матриці та випромінювання іонів Mn^{2+}. Скорочення часу загасання люмінесценції іонів Eu^{3+} при зростанні їх вмісту пов’язано з концентраційним гасінням свічення.
- Показано, що більшість максимумів ТСЛ відповідають захопленню носіїв заряду на вакансіях та дефектах антиструктури. Встановлено, що легування іонами Mn^{2+} сполуки $MgGa_2O_4$ призводить до зростання інтенсивності сигналів ТСЛ на порядок, відносно вихідного зразка, та домінування високотемпературних максимумів. Значна кількість максимумів ТСЛ пов’язана з великою кількістю дефектів кристалічної ґратки та їх комплексів, зокрема «дефект-активатор» або вакансіями локалізованими поблизу дефектів антиструктури.

РОЗДІЛ 5
ОПТИКО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ $ZnGa_2O_4$ ТА $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ З ДОМІШКАМИ ІОНІВ Mn^{2+} І Eu^{3+}

5.1 Дослідження спектрів поглинання та збудження фотолюмінесценції шпінелі $ZnGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}

Спектри оптичного поглинання сполуки $ZnGa_2O_4$ із домішкою 0,05 моль% Mn^{2+} і $ZnGa_2O_4$, одночасно легованого 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+}, представлені на **рис. 5.1**. Характер даних спектрів поглинання аналогічний спектрам для керамік $MgGa_2O_4$ із домішками марганцю і європію. Інтенсивне поглинання в УФ області з максимумом на 240 нм відповідає фунаментальному поглинанню сполуки $ZnGa_2O_4$ [109, 110].

Невеликий перегин в околі 280 нм для $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} пов'язаний зі смугою перенесення заряду $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$. Інша смуга поглинання простягається від 400 до 600 нм з максимумом в околі 480 нм. Природа цієї смуги досі не встановлена. Аналогічно до зразка галату магнію було оцінено ширину забороненої зони сполуки $ZnGa_2O_4$ яка становить ~4,6 еВ [107], отримане значення добре узгоджується зі значенням для номінально чистого галату цинку синтезованого твердофазним методом [39].

Спектр поглинання кераміки $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+}, Eu^{3+} подібний до спектру зразка легованого тільки іонами марганцю. Проте, максимум УФ смуги поглинання дещо зміщений у область більших довжин хвиль через перекриття з інтенсивною смугою з максимумом в околі 290 нм, яка відповідає перенесенню заряду від аніонів оксигену до іонів Eu^{3+} [81]. Декілька вузьких смуг поглинання, що спостерігаються в правій частині спектра, відповідають *f-f* переходам в іонах Eu^{3+}. Найінтенсивнішим є перехід $^7F_0$-$^5L_6$ з максимумом в околі 393 нм [105, 140].

На спектрах збудження люмінесценції отриманих при реєстрації свічення на 440 нм у полікристалах $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} з різною концентрацією одночасного легування іонами Eu^{3+} спостерігаються слабка широка смуга в

спектральній області 230-300 нм разом із асиметричною смугою, максимум якої розміщений в околі 370 нм (**рис. 5.2**). Найбільшою інтенсивністю збудження люмінесценції володіє зразок $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}. Введення іонів Eu^{3+} призводить до послаблення інтенсивності збудження обох смуг. Реєстрація випромінювання на довжині хвилі 440 нм відповідає свіченню матриці галату цинку, яка пов'язана з структурними дефектами [105].

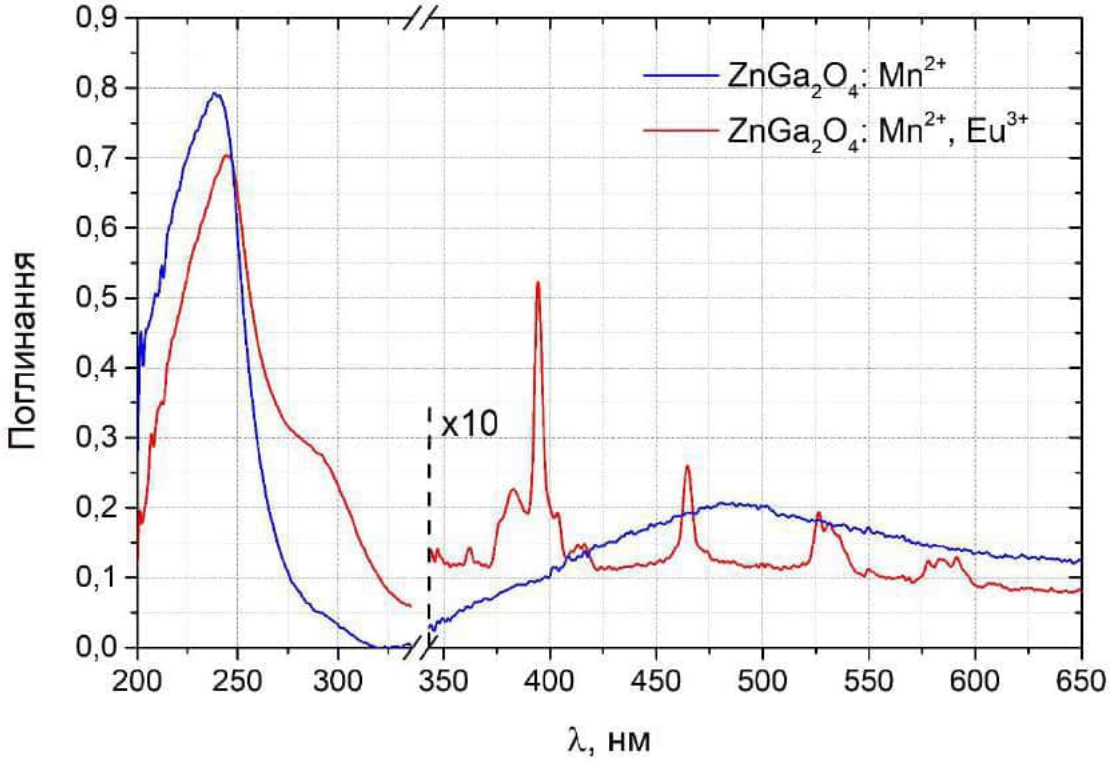


Рис. 5.1 Спектри оптичного поглинання керамік галату цинку із домішкою іонів Mn^{2+} та одночасно легованого іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}

Слід зазначити, що форма спектрів збудження люмінесценції матриці дуже чутлива до умов та методу отримання матеріалу зразків. Раніше, M. Yu та ін. опублікували роботу, в якій показано суттєвий перерозподіл на спектрах збудження люмінесценції залежно від співвідношення Zn/Ga, при синтезі методом золь-гель [81]. Ya. Zhang та ін. використали гідротермальний метод синтезу $ZnGa_2O_4$ [1]. Як показано на **рис. 5.2**, збудження люмінесценції матриці відбувається у двох смугах з максимумами в околі 235 та 370 нм, що співпадає із

результатом отриманим авторами у роботі [1] та суттєво відрізняється від даних опублікованих у роботі [81].

Спектри збудження люмінесценції іонів Mn^{2+}, отримані при реєстрації свічення на довжині хвилі 505 нм, для усіх керамік з різною концентрацією Eu^{3+}, показані на **рис. 5.3**. Інтенсивне збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} відбувається в спектральному діапазоні 230-260 нм. Це підтримує твердження висловлене вище, що природа збудження люмінесценції іонів марганцю залежить від умов отримання зразків. Введення іонів Eu^{3+} призводить до сильного зменшення інтенсивності збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} у $ZnGa_2O_4$: Mn, x·Eu (x= 2÷4 моль%), яке при концентраціях Eu^{3+} більших за 6 моль% практично зникає [105].

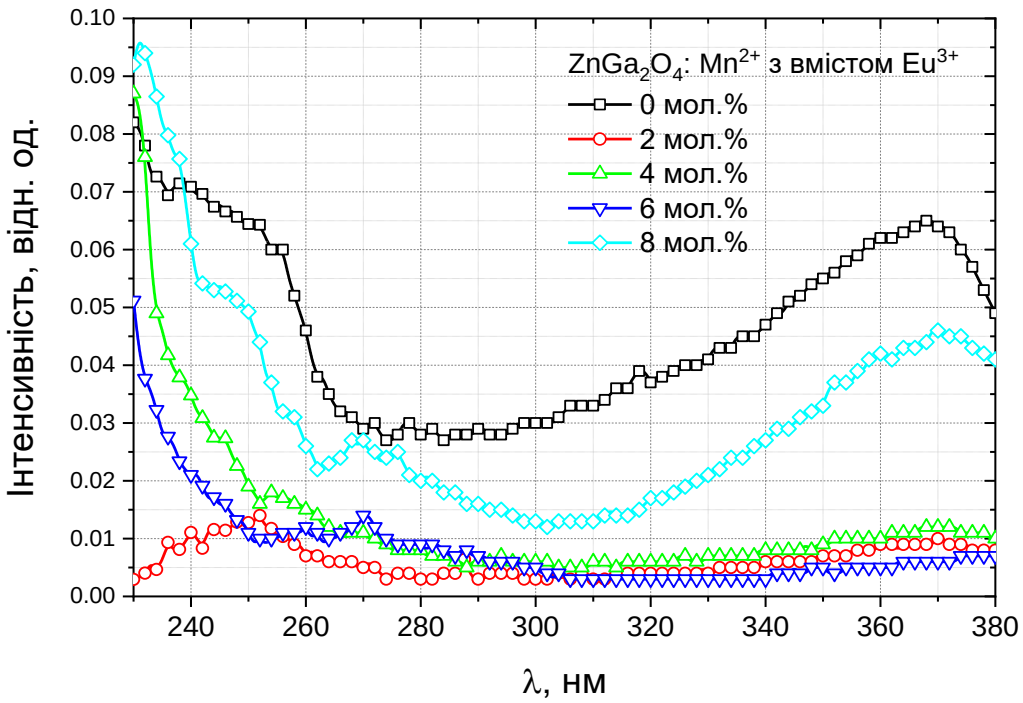


Рис. 5.2 Спектри збудження фотолюмінесценції керамік $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+}, отримані на λ_p = 440 нм

У роботах [1, 81], спостерігається інтенсивна смуга перенесення заряду ($O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$) з максимумом в околі 304 і 286 нм, відповідно. У роботі [81] показано слабку смугу збудження в області фундаментального поглинання та інтенсивну смугу перенесення заряду. У той же час, у роботі [1] спостерігається протилежна ситуація, із в двічі сильнішою смугою збудження в області фундаментального

поглинання порівняно зі смугою перенесення заряду. У випадку досліджуваних керамік $ZnGa_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} і Eu^{3+}, смуга перенесення заряду не спостерігається (**рис. 5.3**). Така різниця може бути викликана через використання різних методів синтезу у роботах [1, 81]. Якщо взяти до уваги результати, опубліковані авторами V.T. Gritsyna та ін. [127], можна припустити, що смуга перенесення заряду домінує над смугою в області фундаментального поглинання у зразках із вищою симетрією поліедрів. У таких матеріалах існує міцний зв'язок між аніонами O^{2-} та активатором [127]. Тоді як рекомбінаційний механізм домінує у зразках із низькою симетрією поліедрів, коли спостерігається велика кількість структурних дефектів та спотворень. Подібний ефект показано для сполуки $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} [104].

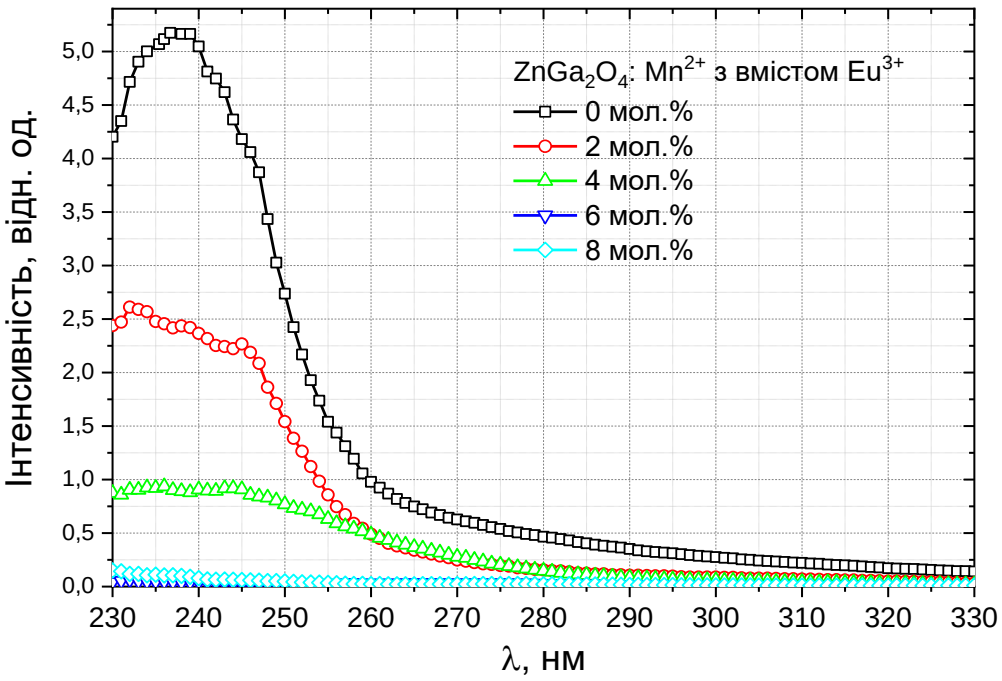


Рис. 5.3 Спектри збудження фотолюмінесценції керамік $ZnGa_2O_4$: 0,05 Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+}, отримані на λ_p = 505 нм

Спектри збудження фотолюмінесценції іонів Eu^{3+}, при реєстрації свічення на 618 нм, для керамік $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, показані на **рис. 5.4**. На цих спектрах спостерігається широка смуга збудження у спектральній області 250-350 нм та внутрішньоцентрові *f-f* лінії збудження (350-550 нм). Смуга збудження в УФ

області демонструє асиметрію та відповідає перенесенню заряду від O^{2-} до іонів Eu^{3+}. Для зразків із вмістом іонів європію 2 та 4 моль%, максимум смуги збудження спостерігається в околі 275 нм. Подальше зростання вмісту Eu у структурі галату цинку зміщує максимум цієї смуги до 290 нм [105].

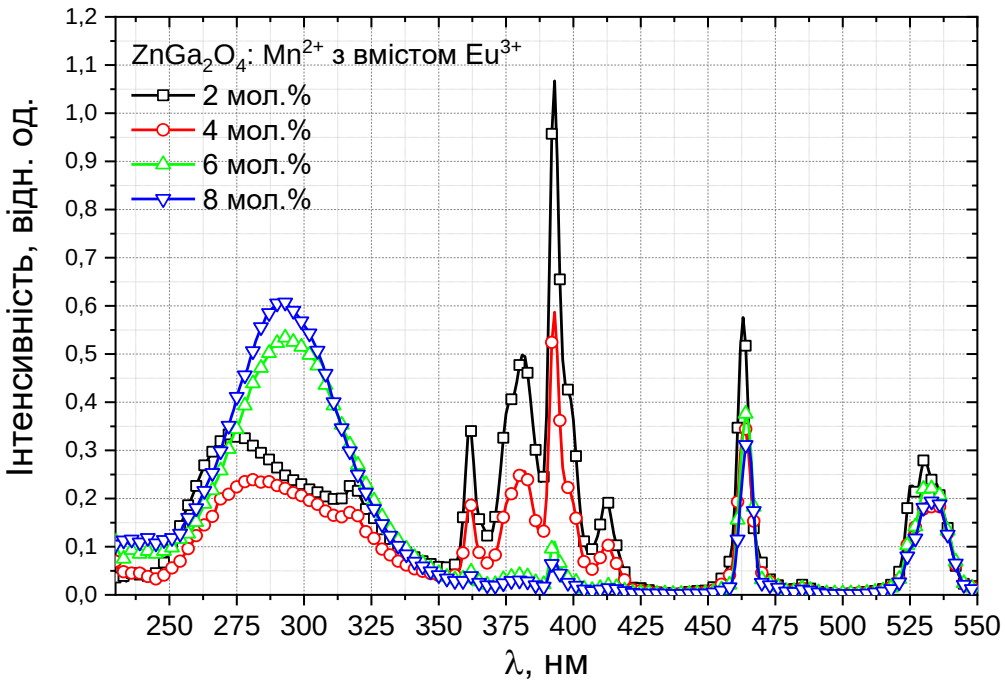


Рис. 5.4 Спектри збудження фотолюмінесценції керамік $ZnGa_2O_4$: 0,05 Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+}, отримані на $\lambda_р$ = 618 нм

Згідно роботи [95], смуга перенесення заряду від O^{2-} до Eu^{3+} має складну природу та складається із двох нерозділених підсмуг. На думку авторів цієї роботи, підсмуги пов'язані із перенесенням заряду до іонів Eu^{3+}, що розміщені у тетраедричних та октаедричних позиціях структури шпінелі (позиції Zn^{2+} та Ga^{3+}, відповідно). Втім, прямих доказів такого припущення немає. У той же час, збільшення концентрації іонів Eu^{3+} призводить до зменшення інтенсивності *f-f* ліній збудження, як наслідок ефекту концентраційного гасіння люмінесценції [105].

5.2 Дослідження спектрів фотолюмінесценції шпінелі $ZnGa_2O_4$, одночасно легованої іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}

Спектри фотолюмінесценції полікристалів $ZnGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} та одночасно легованих іонами Mn^{2+} і Eu^{3+} при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі на 235 нм, показані на **рис. 5.5**. Складна смуга, що спостерігається в області 325-475 нм та максимумом в околі 385 нм відповідає люмінесценції матриці [106, 141]. Згідно даних, наведених у публікаціях, свічення матриці $ZnGa_2O_4$ відповідає як мінімум трьом типам структурних дефектів. Згідно [90, 142] природа власної люмінесценції пов'язана з катіони Ga^{3+}, розміщеними у спотворених тетраедричних позиціях. Проте, автори робіт [95, 143] припускають, що свічення матриці асоціюється із вакансіями оксигену.

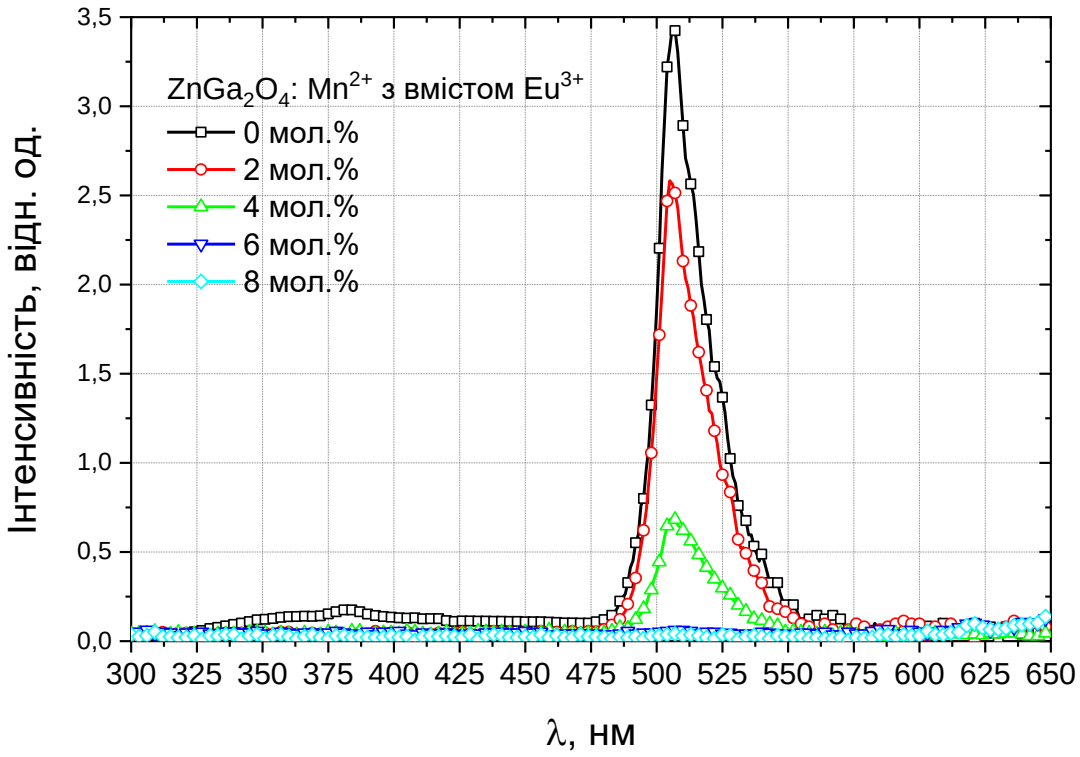


Рис. 5.5 Спектри фотолюмінесценції керамік $ZnGa_2O_4$: 0,05 Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+}, отримані при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 235 нм

Яскрава смуга свічення (**рис. 5.5**) із максимумом в околі 505 нм відповідає свіченню іонів Mn^{2+}. Дана смуга проявляє асиметрію на довгохвильовому краю, в результаті дії кристалічного поля [127]. Втім, свічення іонів Mn^{2+} у структурі

$ZnGa_2O_4$, як і у випадку сполук $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} (**рис. 4.5**), і збуджується у області переходів “зона-зона” [104]. Введення іонів Eu^{3+} призводить до послаблення свічення матриці та іонів Mn^{2+}. Слід зазначити, що свічення іонів європію не спостерігається при збудженні на 235 нм (**рис 5.5**) [105].

Усі три типи свічення, зокрема матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+}, спостерігаються при збудженні в смузі перенесення заряду від аніонів оксигену O^{2-} до активатора Eu^{3+} (**рис. 5.6**). При даному збудженні, свічення матриці слабшає, ніж при збудженні на λ = 235 нм, а інтенсивність випромінювання іонів Mn^{2+} зменшується на порядок. Зі зростанням вмісту іонів Eu^{3+} відбувається поступове послаблення інтенсивності свічення Mn^{2+}. Як і у випадку керамік $MgGa_2O_4$, іони Eu^{3+} характеризуються свіченням у спектральній ділянці 575-650 нм у вигляді вузьких ліній на 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 подвійну тонку структуру, в наслідок впливу кристалічного поля [90]. Домінуюча лінія на 618 нм відповідає електричним дипольним переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [140, 144].

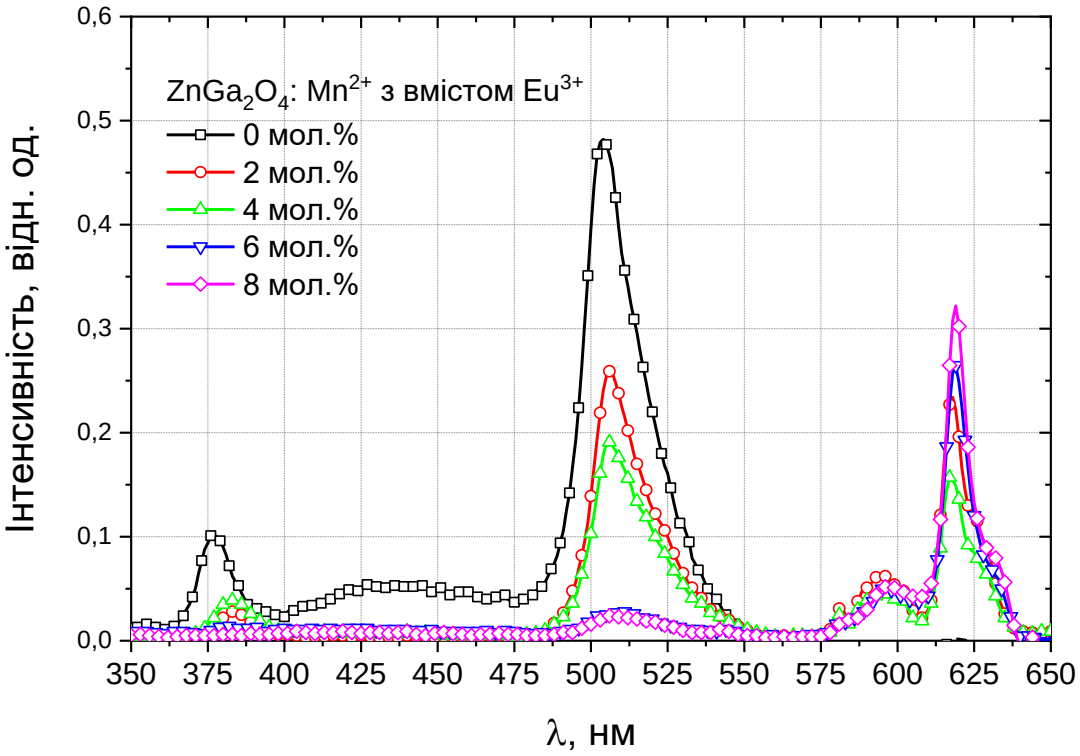


Рис. 5.6 Спектри фотолюмінесценції керамік $ZnGa_2O_4$: 0,05 Mn^{2+} та різною концентрацією іонів Eu^{3+}, отримані при збудженні на $\lambda_{зб}$ = 270 нм

В спектрах люмінесценції $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 0÷8 моль% Eu^{3+} при збудженні на 393 нм спостерігаються тільки лінії пов'язані з *4f-4f* переходами в іонах Eu^{3+}. Максимальна інтенсивність люмінесценції іонів Eu^{3+} була зафіксована при концентраціях 2-4 моль%. Подальше зростання концентрації іонів Eu^{3+} призводить до концентраційного гасіння ліній свічення активатора [105, 140].

Рис. 5.7 демонструє залежність інтенсивності свічення матриці (440 нм), випромінювання іонів Mn^{2+} (505 нм) та Eu^{3+} (618 нм) від концентрації іонів Eu^{3+} у кераміках $ZnGa_2O_4$: Mn, Eu. Максимальній ефективності свічення іонів Eu^{3+} відповідає концентрація в околі 3 моль%, при збудженні на 393 нм. Подальше легування іонами європію призводить до концентраційного гасіння їх люмінесценції. Автори роботи [81] стверджують, що оптимальна концентрація іонів Eu^{3+} становить 5 моль% у $ZnGa_2O_4$: Eu. Можна припустити, що одночасне легування галату цинку іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} призводить до зниження оптимальної концентрації іонів Eu^{3+} [105].

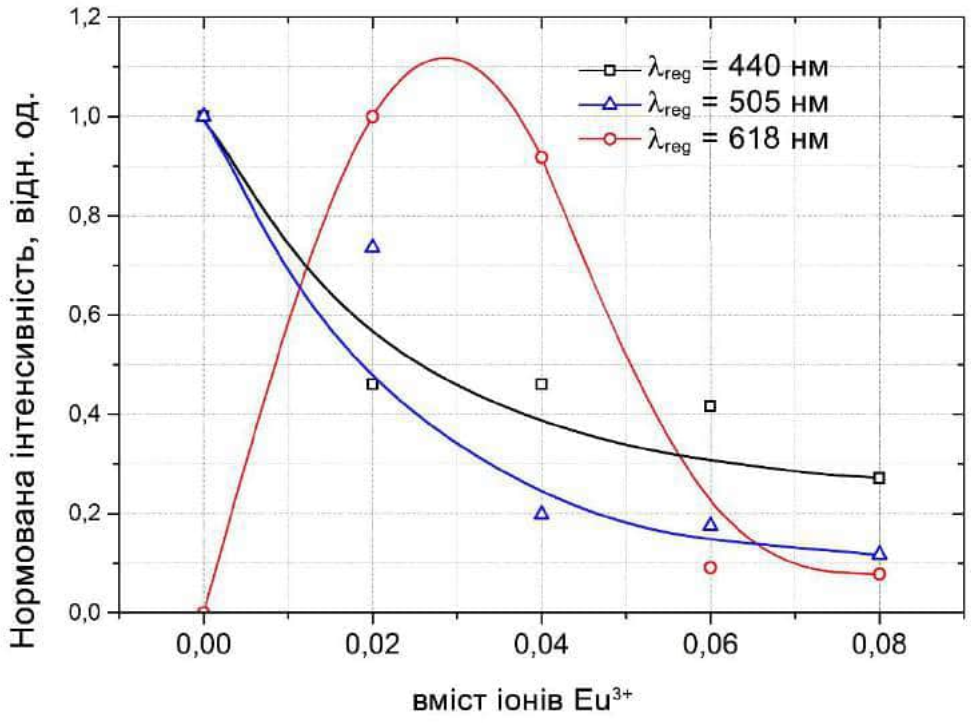


Рис. 5.7 Залежність інтенсивності люмінесценції у кераміках $ZnGa_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} (0,05 моль%) та різною концентрацією іонів Eu^{3+} при збудженнях випромінюванням на $\lambda_{зб}$ = 235, 235 і 393 нм, відповідно

Як показано вище, введення іонів Eu^{3+} впливає на свічення матриці та випромінювання іонів марганцю у кераміці $MgGa_2O_4$. Цей ефект також спостерігається і для сполуки $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}. Легування іонами Eu^{3+} веде до поступового зменшення інтенсивності свічення матриці на 440 нм, аж до концентрації 4÷6 моль% (**рис. 5.7**), подальше збільшення вмісту європію слабо впливає на люмінесценцію матриці. У той же час, інтенсивність свічення іонів Mn^{2+} стрімко зменшується при введенні іонів європію, і при концентрації 4÷8 моль% не викликає помітних змін [105].

Ефект, викликаний легуванням іонами Eu^{3+} на смуги свічення матриці та іонів Mn^{2+}, пояснюються існуванням перенесення енергії між кристалічною ґраткою та іонами Eu^{3+}, а також між іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}. Перенесення енергії збудження від матриці до іонів європію зростає із збільшенням їх вмісту, що випливає із збільшення ефективності збудження люмінесценції в смузі перенесення заряду ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) (**рис. 5.4**). Більше того, нерозділені лінії збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} в ділянці 520-550 нм з максимумом близько 535 нм перекриваються із смугою свічення іонів Mn^{2+} (475-570 нм), що може вказувати на наявність резонансного механізму перенесення енергії між іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}. Важливо те, що при дослідженнях спектрів фотолюмінесценції, активною є тільки приповерхнева область кераміки, тому цей ефект виявляється слабко. Послаблення інтенсивності люмінесценції іонів Mn^{2+} також пояснюється частковим перекриванням їх смуги збудження на λ = 280 нм, зі смугою перенесення $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Всі ці факти підтверджують перерозподіл енергії збудження на користь іонів Eu^{3+} [105, 144].

Для того, щоб точно представити ефект зміни кольору свічення керамік $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, було розраховано хроматичні колірні діаграми (CIE 1931), які показані на **рис. 5.8**. Зауважимо, що зразок $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} демонструє синьо-зелений колір із координатами (0,18; 0,34), що корелює з результатами отриманими у роботі [1]. При концентрації 2 моль% іонів Eu^{3+} зразок демонструє жовтий колір свічення з координатами (0,43; 0,47). Подальше збільшення кількості іонів європію зміщує колір свічення глибоко у червону спектральну ділянку (0,62; 0,34) [105].

Отже, використовуючи різну концентрацію іонів Eu^{3+} можна отримати свічення “синього”, “синьо-зеленого” та “червоного” кольору. Це може бути корисним для створення люмінофорів із змінним кольором свічення у видимій ділянці спектру [105].

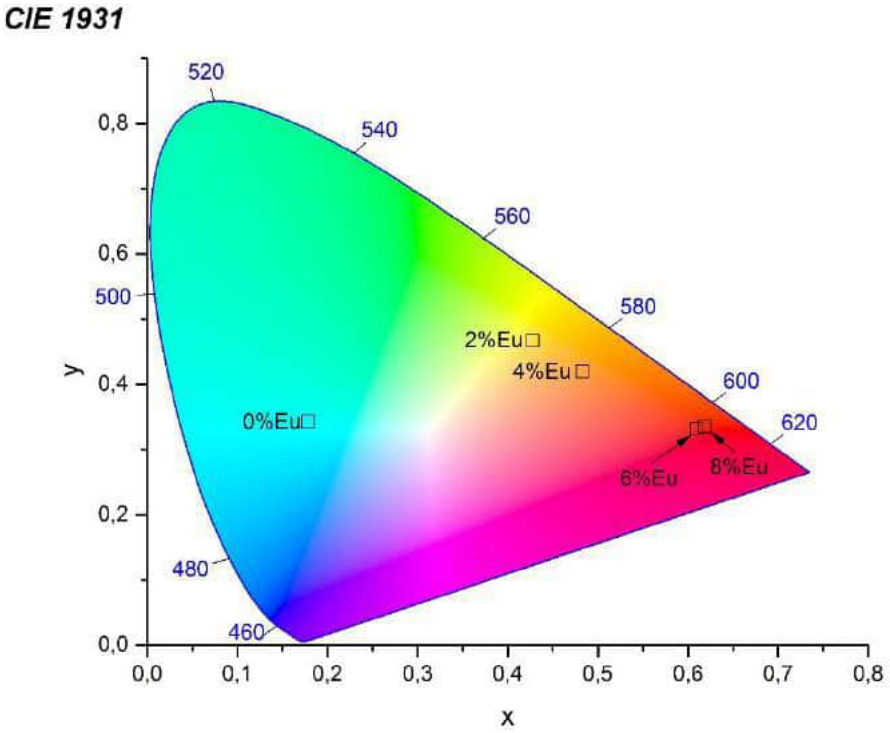


Рис. 5.8 Колірна діаграма свічення керамік $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 0÷8 моль% Eu^{3+}, при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 290 нм

5.3 Аналіз спектрів фотолюмінесценції галату цинку отриманих за температури рідкого азоту

Інтенсивності смуг свічення кераміки $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+} суттєво залежать від температури, як показано на **рис. 5.9**. Зокрема, смуга свічення матриці з максимумом в околі 430 нм зростає приблизно на порядок, при охолодженні до температури рідкого азоту. Одним з можливих пояснень цієї залежності може бути те, що свічення матриці пов’язане не тільки з дефектами кристалічної ґратки, а й з внутрішньоцентровими переходами в катіонах Ga^{3+} [54]. Іншою винятковою відмінністю галату цинку, є наявність смуги свічення з

максимумом в околі 370 нм, яка слабко залежить від температури. Ймовірно, ця смуга пов’язана із наявністю вакансій [141, 145].

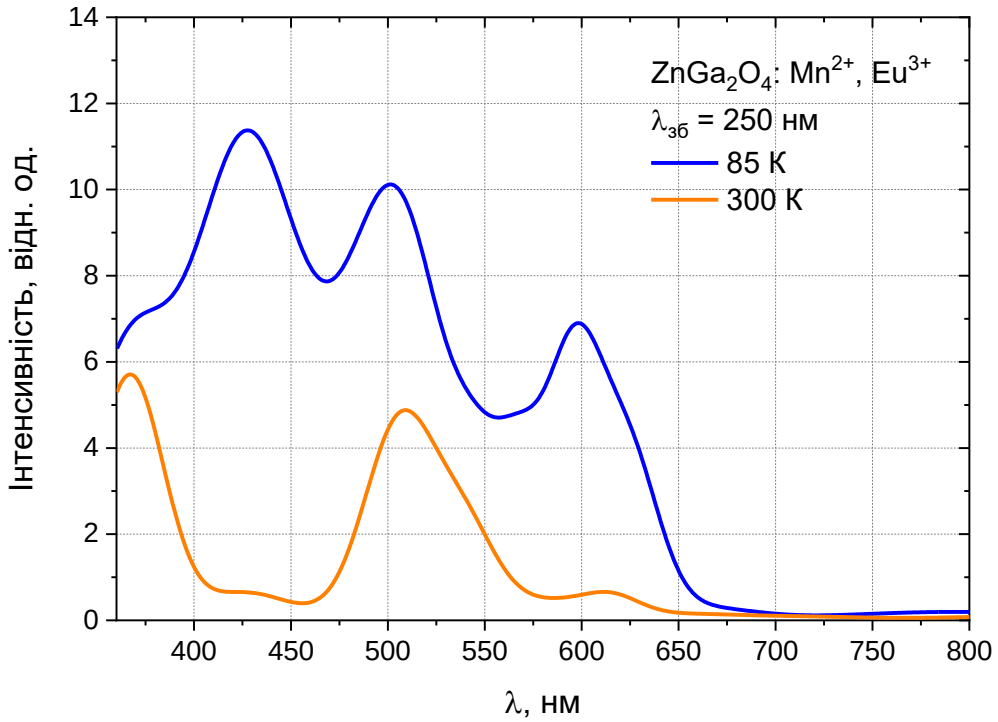


Рис. 5.9 Спектри фотолюмінесценції $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}, отримані на $\lambda_{зб}$ = 250 нм за кімнатної температури та температури рідкого азоту

На відміну від зразків галату магнію, кераміка $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} демонструє зростання інтенсивності смуги свічення іонів Mn^{2+} приблизно вдвічі, при охолодженні до температури рідкого азоту (**рис. 5.9**). 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 [132].

Рис. 5.10 показує спектри свічення кераміки галату цинку, одночасно легованого іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 300 нм. Дані спектри демонструють набір смуг свічення та характер їх змін, аналогічний до кераміки $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}. Можна стверджувати, що при більших довжинах хвиль збудження, вклад рекомбінаційного механізму зменшується як в сполуках галату магнію, так і цинку [141].

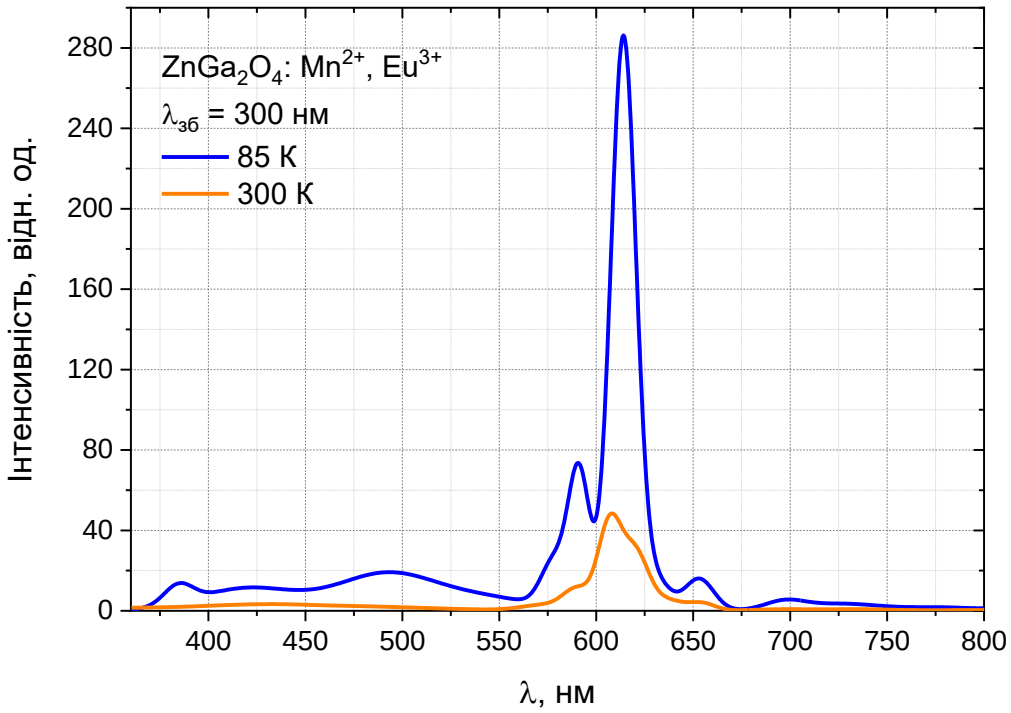


Рис. 5.10 Спектри фотолюмінесценції $ZnGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}, отримані на $\lambda_{зб}$ = 300 нм за кімнатної температури та температури рідкого азоту

5.4 Дослідження спектрів поглинання та збудження фотолюмінесценції твердих розчинів шпінелей $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}

Спектри оптичного поглинання кераміки $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$, одночасно легованої 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% іонів Eu^{3+}, представлений на **рис. 5.11**. Дана кераміка демонструє інтенсивне поглинання матриці в УФ-ділянці спектра, що відповідає переходам типу “зона-зона”. Причому, максимум поглинання матриці у зразку $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} зміщений у більш довгохвильову область як результат зменшення ширини забороненої зони порівняно із керамікою $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} [107]. Окрім цього, при зміні складу зразків відбувається перерозподіл інтенсивності перегину біля краю фундаментального поглинання. Такий перерозподіл викликаний різним вкладом смуг перенесення заряду $O^{2-}\rightarrow Mn^{2+}$ та $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$ у спектри поглинання в околі 280 і 300 нм, відповідно. Згідно проведених досліджень спектрів поглинання керамік твердих розчинів галату магнію і цинку із домішкою Mn^{2+}, оцінка оптичної ширини забороненої зони

$Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$ показала проміжне значення між $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ і становить ~ 4,75 еВ [103, 107].

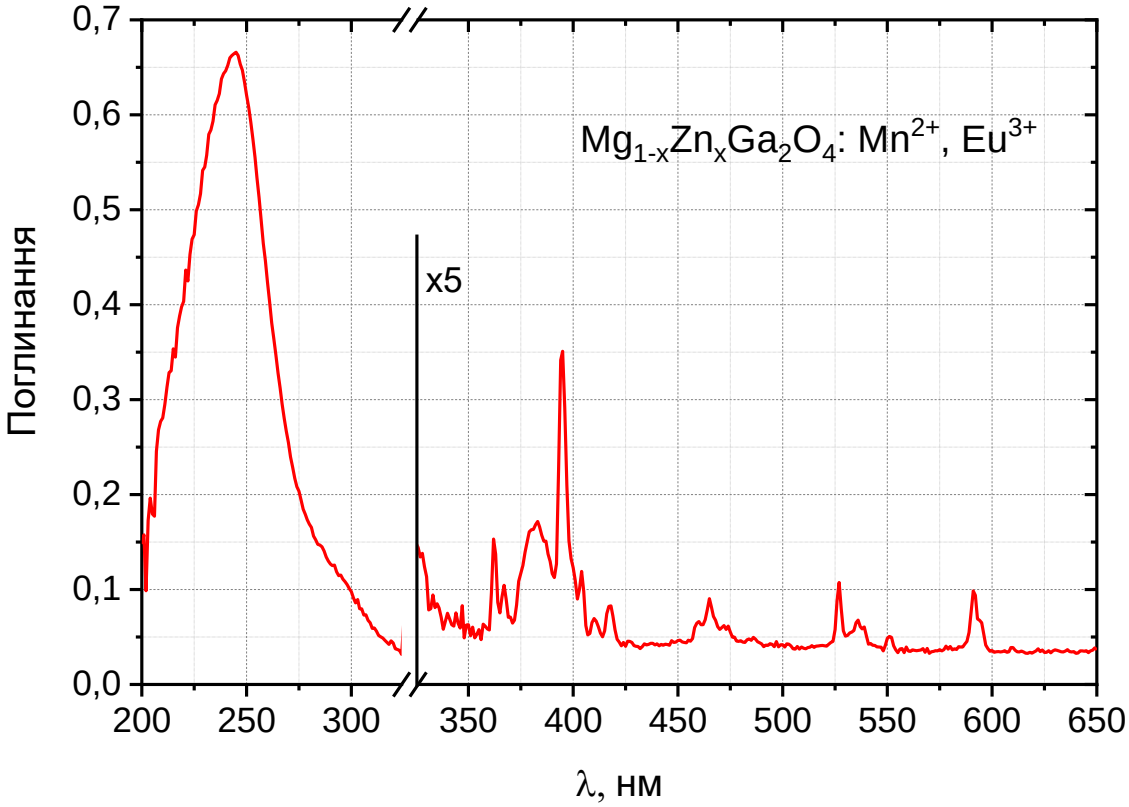


Рис. 5.11 Спектри оптичного поглинання кераміки твердого розчину галату магнію та цинку ($Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}), одночасно легованого 0,05 моль% іонів Mn^{2+} і 4 моль% Eu^{3+}. Інтенсивність спектру справа від розриву збільшена в 5 разів

На правій частині спектрів поглинання ($\lambda > 340$ нм) у всіх зразках спостерігаються лінії зумовлені *f-f* переходами у іонах Eu^{3+} (**рис. 5.11**). Домінуюча лінія поглинання іонів Eu^{3+} відповідає переходам $^7F_0$-$^5L_6$ з максимумом в околі 393 нм. На даних спектрах також спостерігаються лінії в околі 318, 363, 377, 412, 461, 525 і 593 нм, що відповідають переходам $^7F_0$-$^5H_{4\text{-}6}$, $^7F_0$-$^5D_4$, $^7F_0$-$^5L_7$, $^7F_0$-$^5D_3$, $^7F_0$-$^5D_2$, $^7F_0$-$^5D_1$ та $^7F_0$-$^5D_0$, відповідно [104, 105, 110].

Спектри збудження люмінесценції зразків керамік твердих розчинів $Mg_{1\text{-}x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} (x= 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0), при реєстрації випромінювання на довжині хвилі 430 нм, показані на **рис. 5.12**. Усі кераміки

твердих розчинів демонструють широку смугу збудження у спектральному діапазоні 230-270 нм з максимумом в околі 235 нм [110, 125].

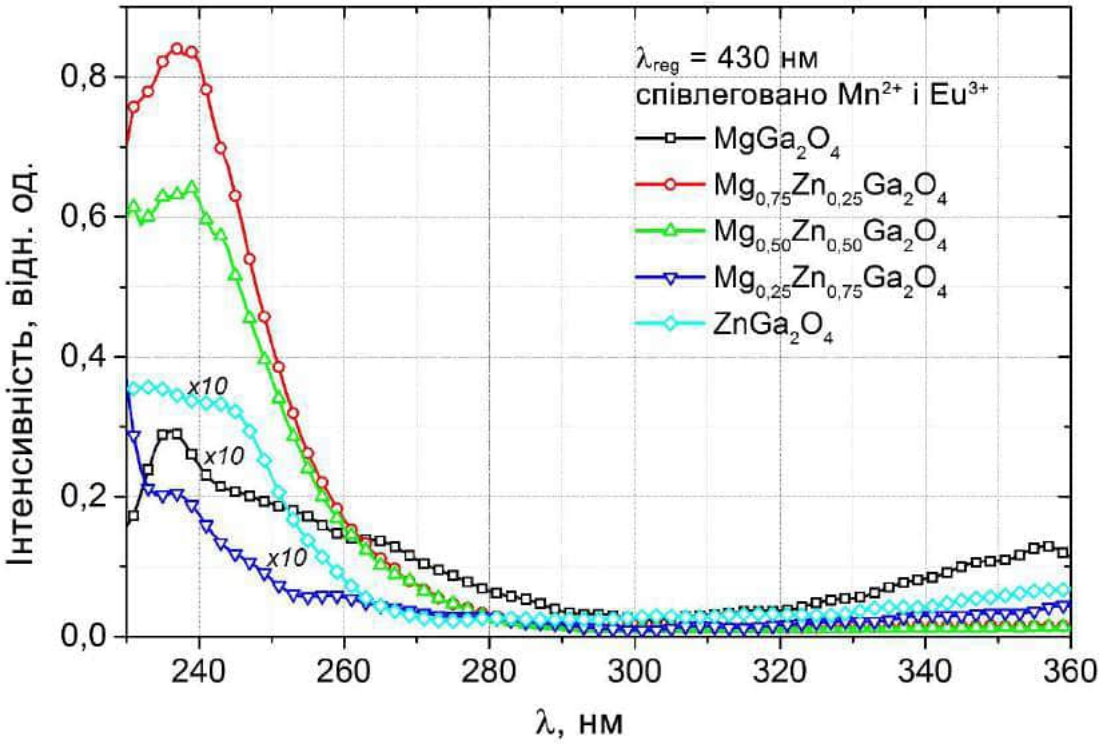


Рис. 5.12 Спектри збудження люмінесценції керамік твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% Eu^{3+} при реєстрації на $\lambda_р$ = 430 нм

Згідно спектрів поглинання (**рис. 5.11**), дана смуга поглинання розміщена у області фундаментального поглинання і відповідає збудженню люмінесценції матриці цих сполук. У сполуках з x = 0,25 і 0,50 збудження в ділянці фундаментального поглинання матриці демонструє відносно високу ефективність, у той час, як спектри збудження люмінесценції інших зразків були збільшені у 10 разів. У кераміках $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} також спостерігалася слабка смуга збудження в області 300-360 нм [104, 110]. Автори роботи Y. Zhang та ін., приписують її вакансіям оксигену у структурі шпінелі [1].

На спектрах збудження люмінесценції керамік твердих розчинів (x= 0÷1,0), при реєстрації свічення на 505 нм, спостерігається інтенсивна смуга збудження в спектральній області 230-320 нм (**рис. 5.13**). Інтенсивність збудження

люмінесценції даної смуги, досягає максимуму для зразка x = 0,25. Важливо відзначити, що при зміні складу твердого розчину від $MgGa_2O_4$ до $ZnGa_2O_4$ спостерігається слабкий зсув смуги в область довших довжин хвиль, що пояснюється меншою шириною забороненої зони у $ZnGa_2O_4$ [31, 54].

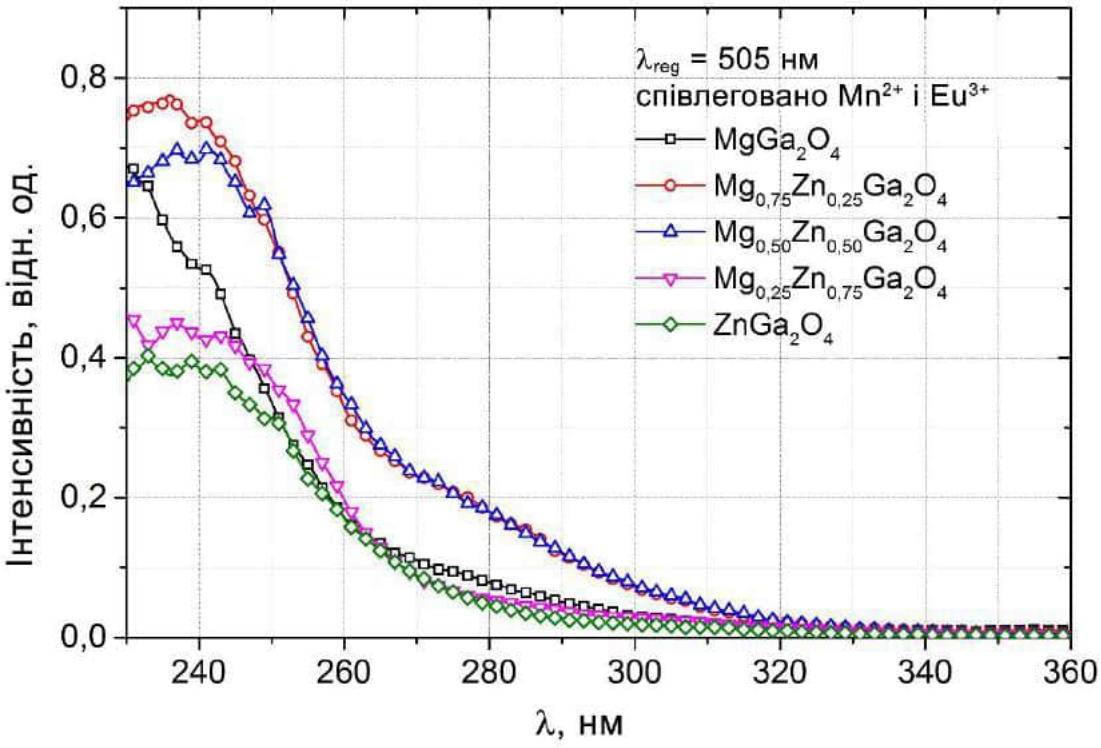


Рис. 5.13 Спектри збудження люмінесценції керамік твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% Eu^{3+} отриманих на $\lambda_р$ = 505 нм

Смуга з максимумом в околі 240 нм, як і смуга збудження люмінесценції матриці, розміщена у області краю фундаментального поглинання (**рис. 5.13**). На довгохвильовому краю даної смуги збудження спостерігається перегин, що зумовлений накладанням смуги перенесення заряду від аніонів O^{2-} до іонів Mn^{2+} [103, 110].

Широка смуга збудження у спектральній ділянці 250-350 нм спостерігається в спектрах збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} у кераміках твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, при реєстрації свічення на довжині хвилі 618 нм (**рис. 5.14**). Ця смуга відповідає перенесенню заряду із 2*p* орбіталей аніонів O^{2-} до

4*f* орбіталей іонів Eu^{3+} [110, 125]. На приведених спектрах збудження люмінесценції (**рис. 5.14**) також спостерігаються тонкі лінії *f-f* переходів у іонах Eu^{3+}. Слід відзначити, що ці лінії збудження корелюють із спектрами поглинання, представленими на **рис. 5.11**. На цих спектрах виділяються лінії збудження 318 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$), розщеплена лінія на 375 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$) та $^7F_0 \rightarrow {}^5D_j$ (j = 4, 3, 2) переходи на 361, 412, 463 нм, відповідно. Домінуючою є лінія, яка відповідає переходу від основного стану $^7F_0$ до збудженого рівня $^5L_6$. Аналогічні результати було отримано у роботах [2, 104].

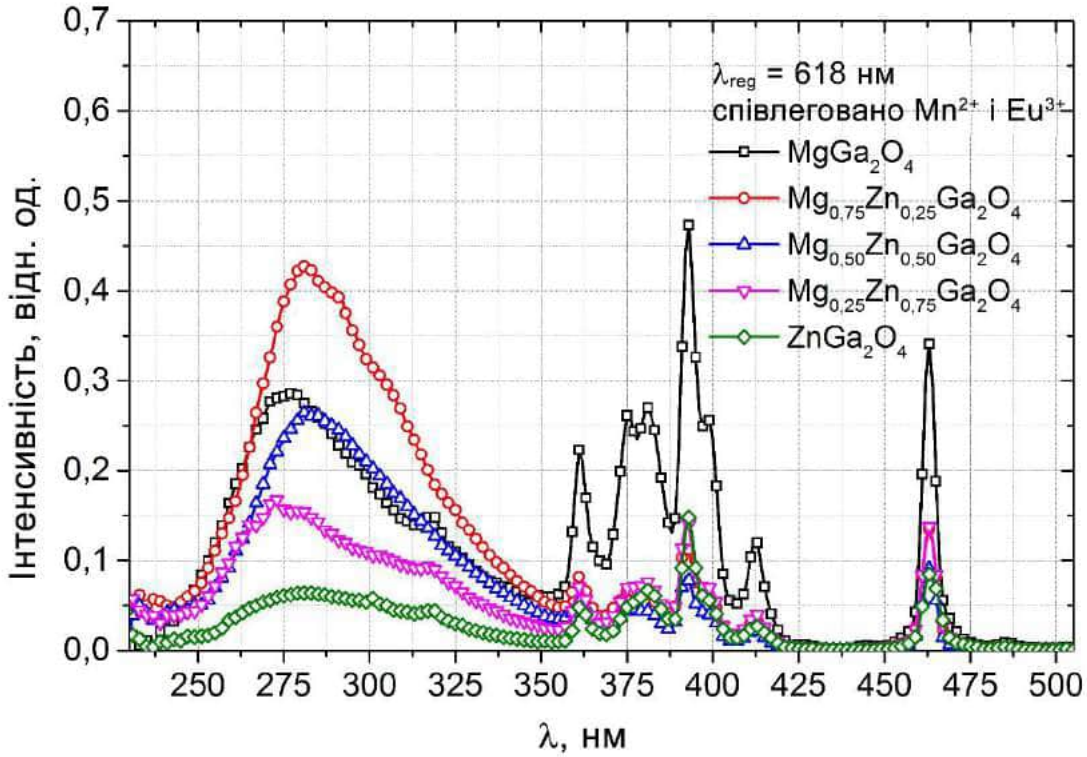


Рис. 5.14 Спектри збудження люмінесценції керамік твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих 0,05 моль% іонів Mn^{2+} та 4 моль% Eu^{3+}, отримані на λ_p = 618 нм

Зміна складу зразків твердих розчинів сполук $MgGa_2O_4$ і $ZnGa_2O_4$ із домішками іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} впливає на інтенсивність обох типів збудження, смуги перенесення заряду та внутрішньоцентрових переходів. Як видно з **рис. 5.14**, максимальна інтенсивність смуги перенесення заряду спостерігається у кераміці $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, подальше збільшення вмісту цинку супроводжується

зменшенням її інтенсивності. У випадку внутрішньоцентрових переходів, найінтенсивнішим збудженням володіє кераміка $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}. Додавання $ZnGa_2O_4$ призводить до послаблення інтенсивності *f-f* переходів аж до x = 0,50, а при подальшому зростанні вмісту цинку відбувається невелике збільшення інтенсивності *f-f* переходів. Слід відзначити, що серед усіх керамік твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} інтенсивність ліній *f-f* переходів домінує над смугою перенесення заряду тільки у $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} і $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} [110].

5.5 Дослідження спектрів фотолюмінесценції керамік твердих розчинів шпінелей $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}

Спектри фотолюмінесценції керамік твердих розчині галату магнію і цинку $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, із домішками іонів марганцю та європію при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 240 нм, показані на **рисунку 5.15**. На цих спектрах, спостерігається смуга свічення з максимумом в околі 430 нм. Зразки з x= 0; 0,75; 1,0 демонструють слабке випромінювання у спектральному діапазоні 350-475 нм. Інтенсивне свічення матриці було виявлено у зразку $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}. Можна припустити, що інтенсивне свічення матриці викликане великою кількістю структурних спотворень, як результат відмінності катіонних радіусів Mg^{2+} і Zn^{2+}, а отже невідповідністю параметрів кристалічної ґратки шпінелей галату магнію і цинку, відповідно [107, 110].

Також, в спектрах люмінесценції при збудженні на 240 нм спостерігається смуга свічення іонів Mn^{2+} з максимумом в околі 505 нм. Інтенсивність смуги свічення іонів Mn^{2+} зменшується при зростанні співвідношення Mg/Zn. Можна відзначити невелике зміщення максимуму іонів Mn^{2+} від 502 нм (x = 0) до 506 нм (x = 1,0). На зміну положення максимуму свічення іонів Mn^{2+}, впливає два ефекти [103]. Першим ефектом є дія кристалічного поля на іони Mn^{2+}, розміщених у тетраедричних позиціях катіонів Mg^{2+}/Zn^{2+}, що призводить до розщеплення цієї смуги на дві складові і викликає слабку асиметрію на її довгохвильовий

стороні [127]. Інший ефект виникає в результаті впливу смуги свічення матриці, яка перекривається із смугою випромінювання іонів Mn^{2+}. Отже, смуга свічення іонів марганцю виникає як результат заборонених по спіну внутрішньоцентрових переходів $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ у іонах Mn^{2+} та в процесів рекомбінації носіїв заряду на центрах пов'язаних з іонами Mn^{2+} [112, 127].

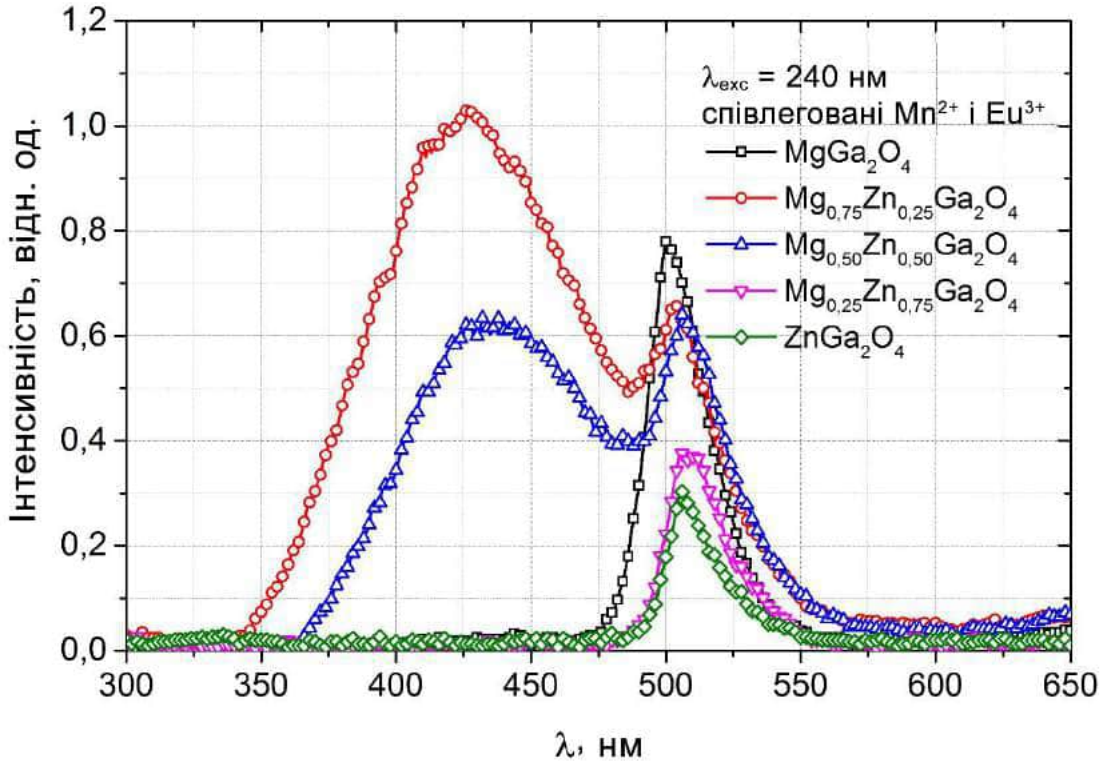


Рис. 5.15 Спектри фотолюмінесценції керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}, при збудженні на довжині хвилі 240 нм

В спектрах люмінесценції керамік твердих розчинів, при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 280 нм, також спостерігаються три різних типи свічення (**рис. 5.16**). Найінтенсивніше свічення матриці спостерігається у зразку $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}. При даному збудженні, свічення іонів Mn^{2+} зростає із зміною складу від $MgGa_2O_4$ до $ZnGa_2O_4$ і досягає максимуму для зразка x = 0,50. Зміщення максимуму смуги свічення марганцю від 502 до 506 нм також спостерігається при збудженні на 280 нм.

Люмінесценція іонів Eu^{3+} представлена декількома інтенсивними лініями свічення з максимумами 581, 595 і 618 нм (**рис. 5.16**), які відповідають переходам

$^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ у $4f^6$ конфігурації іонів Eu^{3+}. Домінуюча лінія відповідає електричному дипольному переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ на 618 нм, відповідно до правил відбору Джадда-Офелта. Збільшення x від 0 до 0,25 призводить до невеликого збільшення інтенсивності свічення іонів Eu^{3+}, а подальше збільшення вмісту цинку послаблює лінії свічення, зумовлених *f-f* переходами в іонах Eu^{3+} [110].

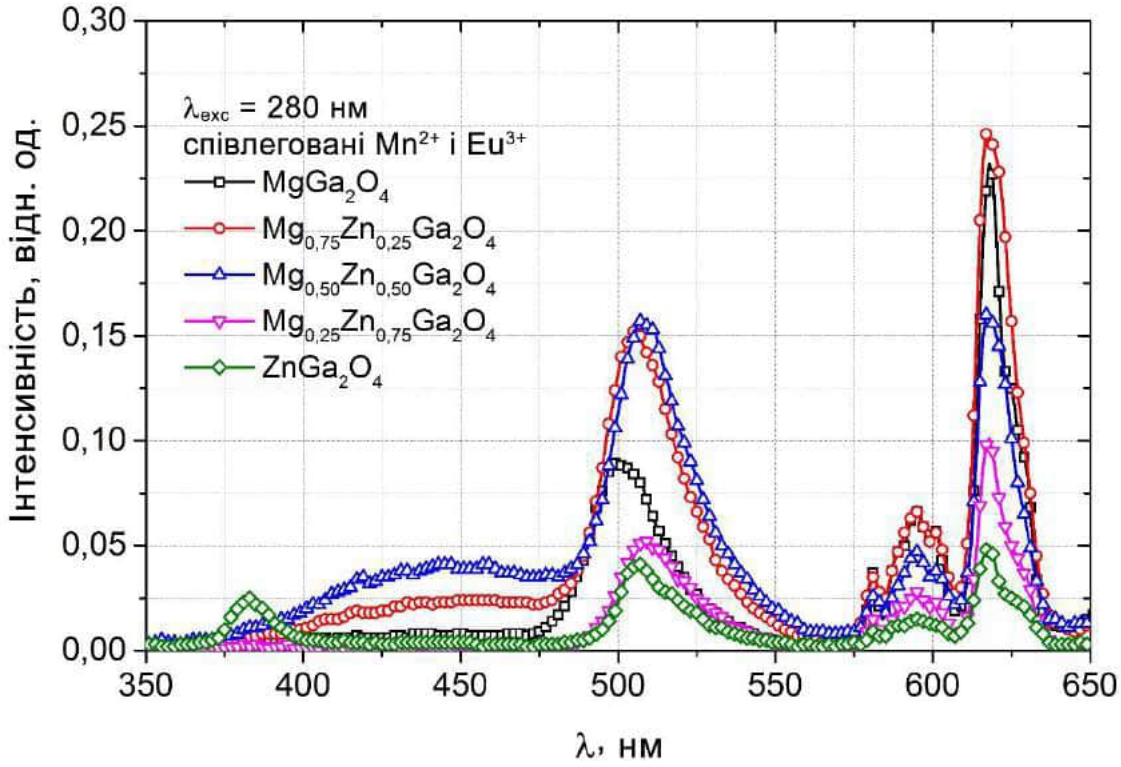


Рис. 5.16 Спектри фотолюмінесценції керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}, при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 280 нм

Слабка смуга свічення з максимумом на 581 нм відповідає переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, що заборонені у позиціях з інверсною симетрією через *J-J* перекриття, як результат впливу кристалічного поля [98]. Це вказує, що іони Eu^{3+} розташовані в октаедричних позиціях із низькою симетрією, тому можна припустити, що точкова симетрія цих позицій є C_s, C_n або C_{nv} [90]. У той же час, смуга свічення на 595 нм належить до магнітного дипольного переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, а низька симетрія кристалічного поля призводить до утворення тонкої структури цієї лінії [90].

Спектри свічення іонів Eu^{3+} при внутрішньоцентровому збудженні на 393 нм у кераміках $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} (x= 0÷1,0) представлені на **рис. 5.17**. На

даних спектрах помітна тонка структура лінії свічення $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, що складається із трьох максимумів на 589, 595 і 600 нм. Тонка структура основної лінії свічення $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ обумовлена впливом кристалічного поля. Найбільш інтенсивним свічення іонів Eu^{3+} виявлено у кераміці галату магнію. Збільшення вмісту $ZnGa_2O_4$ у складі твердих розчинів призводить до зменшення інтенсивності *f-f* ліній свічення, мінімальна інтенсивність спостерігається у кераміці твердого розчину x = 0,5. Подальше збільшення вмісту галату цинку збільшує інтенсивність свічення іонів Eu^{3+}. З використанням співвідношення між інтенсивностями ліній $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ та $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ було отримано значення I_{618}/I_{595} = 3,4, що підтверджує низьку симетрію положення іонів Eu^{3+} у структурі досліджуваних зразків [104, 105, 110].

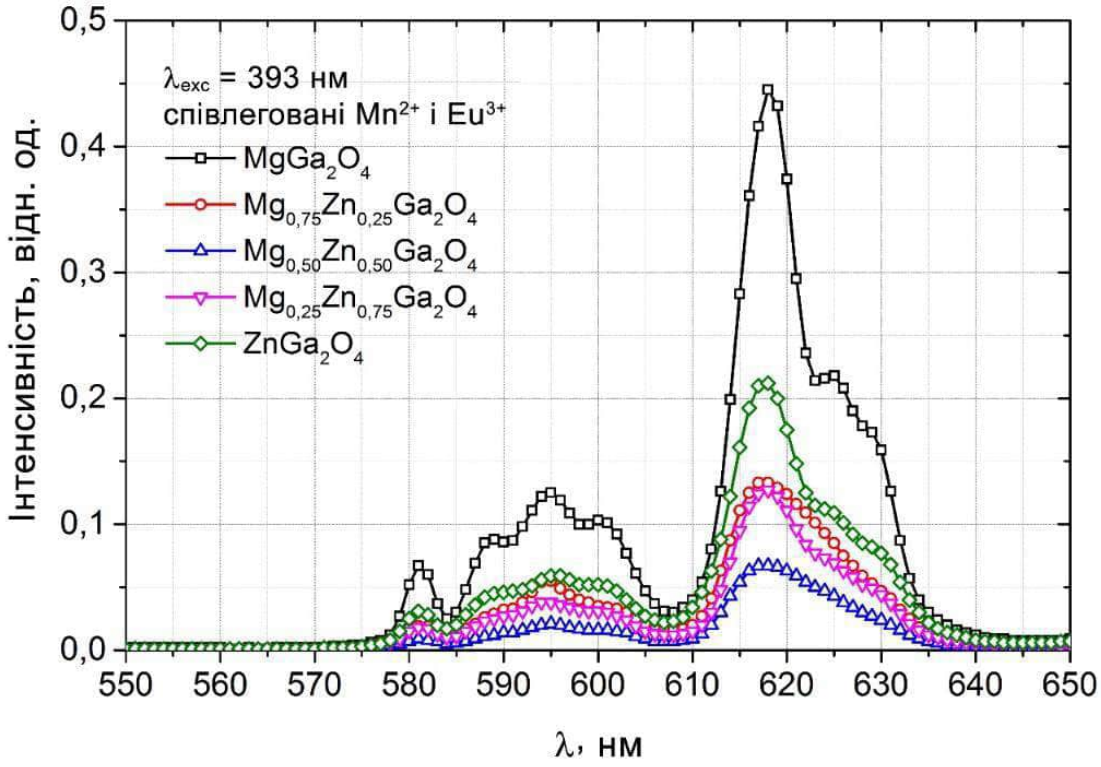


Рис. 5.17 Спектри фотолюмінесценції керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}, при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 393 нм

Розглянемо більш детально вплив складу твердого розчину на його оптико-люмінесцентні властивості. Сполука $ZnGa_2O_4$ належить до класу нормальних шпінелей, а $MgGa_2O_4$ є представником частково інверсних шпінелей. Оскільки, ступінь інверсії у сполуці $MgGa_2O_4$ може коливатися у дуже великих межах,

залежно від умов отримання [127]. Отже, зміна складу твердого розчину в напрямку до галату цинку, призводить до зростання симетрії у кристалічній структурі та зменшення кількості точкових дефектів, що в свою чергу суттєво впливає на люмінесценцію матриці. Звідси можна очікувати, що при зміні складу у напрямку від $MgGa_2O_4$ до $ZnGa_2O_4$ можна спостерігати зменшення ефективності люмінесценції матриці. В дійсності, кераміка $ZnGa_2O_4$ демонструє слабше свічення матриці, ніж $MgGa_2O_4$. Втім, додавання невеликої кількості $ZnGa_2O_4$ (x = 0,25; 0,50) викликає зростання люмінесценції матриці (**рис. 5.15**) [110]. Параметр кристалічної ґратки шпінелі галату цинку суттєво більший, що відповідає більшим міжатомним відстаням. Це призводить до сильного спотворення кристалічної ґратки і створює велику кількість структурних дефектів у твердих розчинах $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, які збуджуються в області краю фундаментального поглинання (**рис. 5.12**) [103, 107].

Зі спектрів збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} чітко видно, що зміна складу від галату магнію до галату цинку призводить до зміщення смуги збудження у сторону довших довжин хвиль (**рис. 5.13**). Це зміщення, у червону область спектру виникає в результаті різниці ширин заборонених зон обох шпінелей [2, 125]. Залежність збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} від ширини забороненої зони, свідчить про переважаючу рекомбінаційну природу збудження цього активатора. В спектрах фотолюмінесценції, як було показано раніше на **рис. 5.16**, спостерігалося невелике зміщення максимуму смуги випромінювання іонів Mn^{2+}, внаслідок відмінності кристалічного поля, у різних зразках системи твердих розчинів. M. Yu та ін. опублікували роботу, яка стосується $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, отриманого методом титрування гелю [82]. В даних зразках, автори спостерігали інтенсивну смугу перенесення заряду, слабкі лінії *d-d* переходів та відносно слабку інтенсивність люмінесценції матриці. Згідно цього, можна припустити, що умови отримання зразків визначають механізми збудження люмінесценції іонів Mn^{2+}. Отже, збудження в смузі перенесення заряду домінує у матеріалах із більш впорядкованою структурою, тоді як твердофазний синтез дає матеріали із високою концентрацією структурних дефектів та домінуючим рекомбінаційним механізмом

збудження [110]. Беручи до уваги результати отримані авторами V. T. Gritsyna та ін. [127], можна стверджувати, що це викликає утворення комплексів типу дефект-Mn^{2+}, що відіграє роль енергетичного каналу для свічення іонів Mn^{2+}. Проте, збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} на 240 нм у змішаних кераміках зі структурою шпінелі, не призводить до суттєвого зростання інтенсивності свічення через відносно низьку концентрацію іонів Mn^{2+} та перерозподіл енергії збудження між матрицею та іонами Mn^{2+} (**рис. 5.12**) [107, 110].

Іони Eu^{3+} також чутливі до зміни складу зразків. Додавання невеликої кількості $ZnGa_2O_4$ суттєво збільшує інтенсивність смуги перенесення заряду від O^{2-} до іонів Eu^{3+}. Змішування галату магнію і цинку викликає сильні структурні спотворення та утворює пори у матриці шпінелі. Це викликає краще впровадження іонів європію та підсилення зв'язку Eu-O, що збільшує інтенсивність смуги перенесення заряду. Втім, цей ефект також відповідальний за послаблення *f-f* ліній збудження. Як було відзначено, у всіх зразках твердих розчинів (тільки окрім галату магнію і цинку) лінії *f-f* збудження слабкіші за інтенсивність смуги перенесення заряду [110, 125].

Необхідно зазначити, що смуги збудження всіх типів люмінесценції перекриваються в УФ-спектральній ділянці. Враховуючи це, можна отримати необхідний колір за допомогою зміни складу керамік люмінофорів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ з використанням однієї довжини хвилі збудження. Це чітко спостерігалося в спектрах люмінесценції, при збудженні на 280 нм (**рис. 5.18)** [110].

Максимум інтенсивності люмінесценції матриці спостерігався при x = 0,50. Найінтенсивніше свічення іонів Mn^{2+} виникає у кераміках із x між значеннями 0,25 і 0,5, а подальше збільшення x веде до послаблення випромінювання цих іонів. Втім, іони Eu^{3+} у складі твердих розчинів демонструють максимум свічення для зразків $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} і $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}. Суттєве послаблення свічення іонів європію відзначається при значеннях x більших за 0,5 [110, 125].

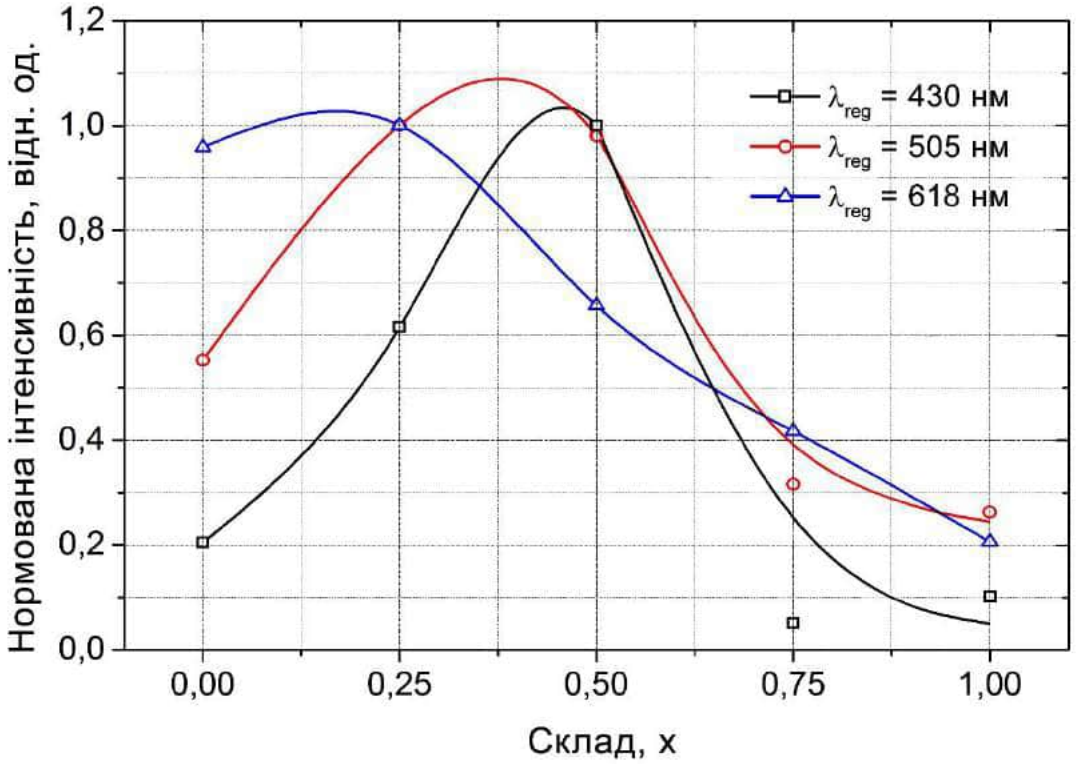


Рис. 5.18 Зміна інтенсивностей свічення матриці (430 нм), іонів Mn^{2+} (505 нм) та Eu^{3+} (618 нм) у кераміках твердих розчинів шпінелей $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, при зміні складу твердого розчину та збудженні на 280 нм

На **рис. 5.19** представлені хроматична діаграма світності керамік твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+}, 4 моль% Eu^{3+}, при збудженні на 280 нм. Суцільна синя крива демонструє температурне випромінювання абсолютно чорного тіла, точка D_{65} колір свічення абсолютно чорного тіла при 6500 К, точки A-C відповідають люмінесцентним стандартам, E – точка ахроматичного білого кольору з координатами (0,3333; 0,3333).

При збудженні на 280 нм, свічення усіх зразків зібране в околі кривої абсолютно чорного тіла, ближче до центру діаграми (**рис. 5.19**). Зразки з x = 1,0 і 0,75 показують жовтий колір свічення, решту зразків показують колір свічення близький до абсолютно чорного тіла. Їх можна розглядати як кераміки з майже білим кольором свічення. Зокрема, кераміки $MgGa_2O_4$, $Mg_{0,75}Zn_{0,25}Ga_2O_4$, одночасно леговані іонами Mn^{2+}, Eu^{3+}, показують найближче положення до кривої абсолютно чорного тіла в околі 2800 і 3700 К, відповідно. У той же час, точка

свічення кераміки $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} розміщена найближче до точки ахроматичного білого кольору Е з колірною температурою 5400 К [110].

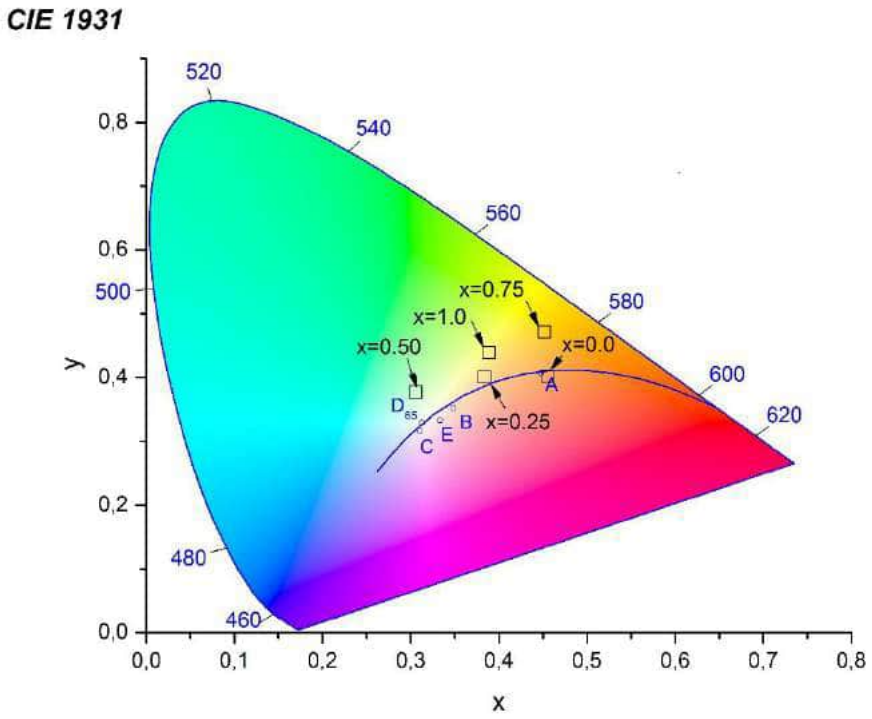


Рис. 5.19 Колірні діаграми свічення керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} при збудженні на 280 нм

При використанні діодів із глибоким УФ випромінюванням, які можуть збуджувати люмінофор від 240 нм [146], 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. Нажаль, дані світлодіоди мають декілька недоліків, зокрема невелику вихідну потужність та шкідливість УФ квантів для здоров'я людей. Тому, питання про впровадження у виробництво має бути досліджене більш детально. Слід зазначити, що свічення усіх досліджених зразків при внутрішньоцентровому збудженні на 393 нм розміщене в околі координат (0,65; 0,35), помаранчево-червона область колірної діаграми [105, 110].

5.6 Аналіз спектрів фотолюмінесценції керамік твердих розчинів галату магнію та цинку, отриманих за температури рідкого азоту

У зразку твердих розчинів, відносна інтенсивність смуги свічення матриці суттєво зростає при охолоджені, а її максимум зміщений в сторону більших довжин хвиль (**рис. 5.20**). Смуга свічення іонів Mn^{2+} слабко залежить від температури зразка $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, зокрема відносна зміна інтенсивності становить < 20%, при збудженні випромінюванням на 250 нм [107, 132]. Порівнюючи випадок сильного зменшення та, навпаки, зростання інтенсивності свічення іонів марганцю при охолодженні, у кераміках $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} і $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, зрозуміло, що при переході від галату магнію до галату цинку ($Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}), відбувається інверсія домінуючого механізму збудження. У першому варіанті ($MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}), переважає рекомбінаційний механізм, а у другому випадку ($ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}), його вклад суттєво зменшується порівняно із прямим збудженням люмінесценції іонів Mn^{2+}. Також, на цих спектрах спостерігаються смуги свічення іонів Eu^{3+} в околі 620 нм [141].

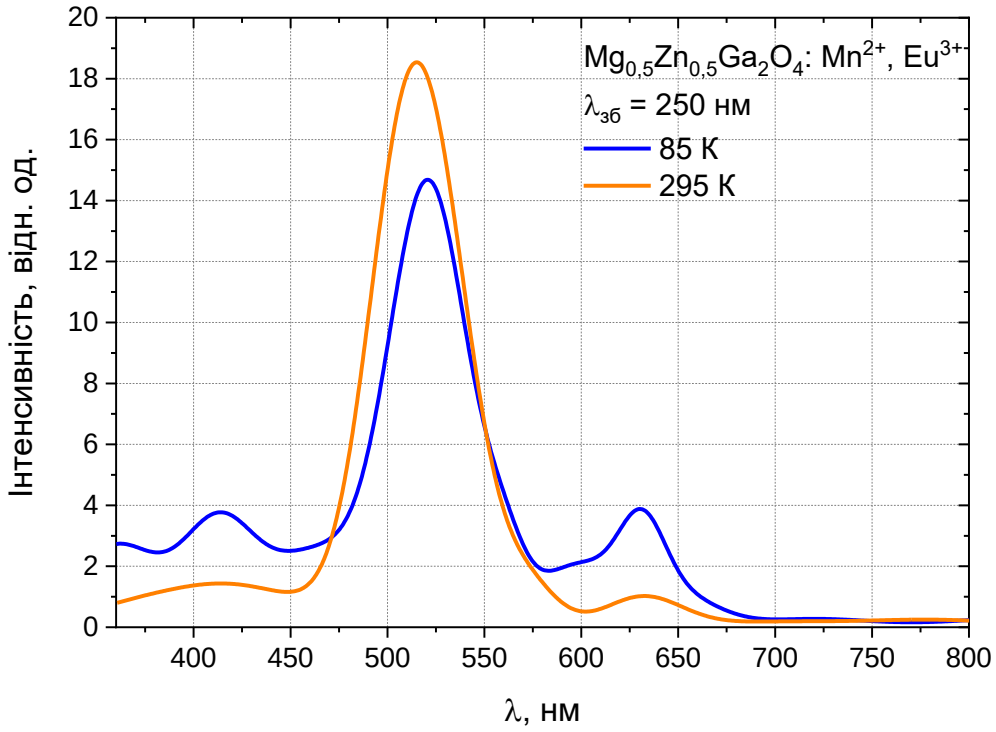


Рис. 5.20 Спектри свічення кераміки $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, за кімнатної та азотної температур, при збудженні на 250 нм

Використовуючи додавання до частково інверсної структури шпінелі $MgGa_2O_4$,ї повністю «нормальної» структури $ZnGa_2O_4$ можна контролювати ступінь інверсії, а отже модифікувати оптико-люмінесцентні властивості шпінелей. З отриманих спектрів помітно, що сполука $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} володіє найінтенсивнішим свіченням матриці, що слабо зростає при охолодженні до температури рідкого азоту. Можна припустити, що висока концентрація дефектів антиструктури відіграє вирішальну роль у свіченні матриці кераміки $MgGa_2O_4$, а додавання галату цинку призводить до зменшення вкладу цих дефектів [104, 105, 110]. Свічення матриці за кімнатної температури у зразку твердого розчину в декілька разів менше, ніж в галату магнію. Проте, при охолодженні до температури рідкого азоту, матричне свічення зростає приблизно вдвічі, а максимум в околі 420 нм виділяється чіткіше. Це може бути пов'язано із збільшенням частки внутрішньоцентрового випромінювання іонів Ga^{3+}, як результат додавання сполуки $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} [54].

Також, керамічний зразок $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} демонструє найінтенсивніше свічення іонів Mn^{2+} як за кімнатної, так і азотної температури, порівняно із зразками галатів магнію та цинку. Можна припустити, що це пов'язано зі збільшеною кількістю дефектів кристалічної ґратки і можливим перенесенням енергії від матриці до іонів Mn^{2+} [107, 110]. Інтенсивність свічення іонів Eu^{3+}, у кераміці $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} за кімнатної температури, показує невелике зростання відносно зразка галату магнію (**рис. 5.21**). Проте, у зразку $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} емісія іонів Eu^{3+} є слабшою приблизно на третину відносно кераміки твердого розчину галатів магнію та цинку.

Отже, при зміні складу від зразка $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} до $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} відбувається зменшення інтенсивності свічення активатора Eu^{3+}. Цей результат добре корелює із вище наведеними даними [104, 105]. Проте, при температурі рідкого азоту, свічення іонів Eu^{3+} проявляє зворотну тенденцію. Суттєво переважаюча інтенсивність свічення іонів Eu^{3+} була виявлена у зразку галату цинку. Зразки $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} та $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} показують

приблизно 65% інтенсивності смуг випромінювання європію, порівняно зі зразком галату цинку.

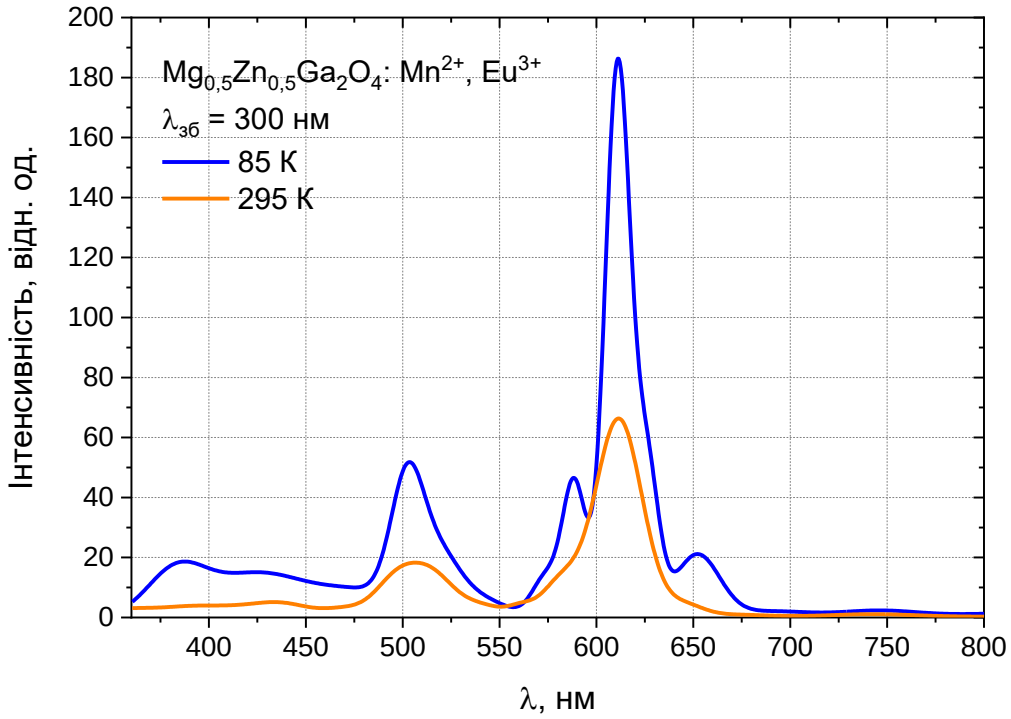


Рис. 5.21 Спектри свічення кераміки $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Ga_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, за кімнатної температури та температури рідкого азоту та збудженні на $\lambda_{зб}$ = 300 нм

Висновки до розділу 5

- Показано кореляцію спектрів збудження люмінесценції та свічення керамік галату магнію та цинку. Протилежний характер змін інтенсивності свічення матриці та іонів Mn^{2+} на спектрах низькотемпературної люмінесценції галатів магнію і цинку вказує на вирішальну роль структурних дефектів, зокрема дефектів антиструктури, у механізмах випромінювання.
- Додавання іонів Eu^{3+} у склад $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} призводить до сильного послаблення інтенсивності свічення матриці та випромінювання іонів Mn^{2+}, яке викликане перерозподілом енергії збудження через перекриття окремих смуг збудження люмінесценції. Встановлено оптимальну концентрацію іонів Eu^{3+}, яка знаходиться в околі 3 моль %.
- Змішування шпінелей (1-x)$MgGa_2O_4$-(x)$ZnGa_2O_4$ призводить до порушень структури твердих розчинів через невідповідність параметрів кристалічної

ґратки галатів магнію та цинку і викликає зміни інтенсивності свічення матриці та іонів активаторів. Зокрема у твердих розчинах при x = 0,25 і 0,5, відзначається зростанням люмінесценції матриці на порядок.

- Комбінація смуг свічення матраці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} у кераміках $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+}, як і для $MgGa_2O_4$, дозволяє отримати свічення із кольорами від синьо-зеленого до помаранчево-червоного. Завдяки зростанню внеску смуги люмінесценції матриці у повне спектральне випромінювання, кераміки твердих розчинів x = 0,25 і 0,5 при збудженні на 280 нм демонструють колір близький до випромінювання абсолютно чорного тіла при температурі 3700 К.

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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Y. Zhang *et al.*, “Full Color Emission in $ZnGa_2O_4$: Simultaneous Control of the Spherical Morphology, Luminescent, and Electric Properties via Hydrothermal Approach,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 42, pp. 6581–6593, 2014.

[2] B. S. Tsai, Y. H. Chang, and Y. C. Chen, “Preparation and luminescent characteristics of Eu^{3+}-activated $Mg_xZn_{1-x}Ga_2O_4$ nanocrystals,” *J. Alloys Compd.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 289–293, 2006.

[3] B. Yasoda, R. P. S. Chakradhar, J. L. Rao, N. O. Gopal, and C. N. Xu, “Electron paramagnetic resonance and luminescent properties of Mn^{2+}: $MgGa_2O_4$ phosphor,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 5, pp. 18–23, 2005.

[4] M. Kumar, S. K. Gupta, and R. M. Kadam, “Near white light emitting $ZnAl_2O_4$:Dy^{3+} nanocrystals: Sol-gel synthesis and luminescence studies,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 74, pp. 182–187, 2016.

[5] Z. Jiao, G. Ye, F. Chen, M. Q. Li, and J. H. Liu, “The preparation of $ZnGa_2O_4$ nano crystals by spray coprecipitation and its gas sensitive characteristics,” *Sensors*, vol. 2, no. 3, pp. 71–78, 2002.

[6] S. Dash, R. K. Sahoo, A. Das, S. Bajpai, D. Debasish, and S. K. Singh, “Synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel by thermal plasma and its synergetic structural study,” *J. Alloys Compd.*, vol. 726, pp. 1186–1194, 2017.

[7] Z. Galazka *et al.*, “$MgGa_2O_4$ as a new wide bandgap transparent semiconducting oxide: Growth and properties of bulk single crystals,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, no. 7, pp. 1455–1460, 2015.

[8] M. Vasile, P. Vlazan, and N. M. Avram, “Characterization and optical properties of $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+} nanophosphor grown by hydrothermal method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 500, no. 2, pp. 185–189, 2010.

[9] T. Minami, Y. Kuroi, and S. Takata, “Preparation of $ZnGa_2O_4$: Mn phosphor thin films as emitting layers for electroluminescent devices,” *J. Vac. Sci. Technol. a-Vacuum Surfaces Film.*, vol. 14, no. 3, pp. 1736–1740, 1996.

[10] H. J. Byun, J. U. Kim, and H. Yang, “Blue, green, and red emission from undoped

and doped $ZnGa_2O_4$ colloidal nanocrystals," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 49, 2009.

[11] K. M. Krishna, G. Anoop, and M. K. Jayaraj, "Electroluminescent characteristics of $ZnGa_2O_4$: Dy^{3+} thin film devices fabricated on glass substrates," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 209, no. 12, pp. 2641–2645, 2012.

[12] N. Kashii, H. Maekawa, and Y. Hinatsu, "Dynamics of the Cation Mixing of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 7, pp. 1844–1848, Jul. 1999.

[13] E. J. W. Verwey and E. L. Heilmann, "Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures I. Cation arrangement in spinels," *J. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 4, pp. 174–180, 1947.

[14] V. T. Gritsyna, N. A. Kasatkina, and V. F. Pershin, "Surface layer composition of ion bombarded spinel crystals," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 127–128, pp. 612–615, 1997.

[15] B. Hallstedt, "Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al_2O_3," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 6, pp. 1497–1507, Jun. 1992.

[16] M. Zinkevich, S. Geupel, and F. Aldinger, "Thermodynamic assessment of the ternary systems Ga-Mg-O, Ga-Ni-O, Mg-Ni-O and extrapolation to the Ga-Mg-Ni-O phase diagram," *J. Alloys Compd.*, vol. 393, no. 1–2, pp. 154–166, 2005.

[17] H. Schmalzried, "Röntgenographische Untersuchung der Kationenverteilung in Spinellphasen," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 28, no. 3_4, pp. 203–219, May 1961.

[18] P. Majewski, M. Rozumek, and F. Aldinger, "Phase diagram studies in the systems La_2O_3–SrO–MgO–Ga_2O_3 at 1350–1400°C in air with emphasis on Sr and Mg substituted $LaGaO_3$," *J. Alloys Compd.*, vol. 329, no. 1–2, pp. 253–258, Nov. 2001.

[19] G. Katz, S. Kachi, and R. Roy, "Gallium Ion Diffusion in Magnesium Oxide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 429–435, Apr. 1969.

[20] B. A. Scott, K. H. Nichols, R. M. Potemski, and J. M. Woodall, "Magnesium gallate spinel: a substrate for the direct liquid-phase epitaxial growth of (Ga,Al)As," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 21, no. 4, pp. 121–122, Aug. 1972.

[21] G. B. Andreozzi, F. Prinicivalle, H. Skogby, and A. D. Giusta, "Cation ordering and

structural variations with temperature in $MgAl_2O_4$ spinel: an X-ray single-crystal study," *Am. Mineral.*, vol. 85, pp. 1164–1171, 2000.

[22] J. B. Goodenough and A. L. Loeb, "Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange Due to Covalent Forces in Spinels," *Phys. Rev.*, vol. 98, no. 2, pp. 391–408, Apr. 1955.

[23] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs, "Systematics of the spinel structure type," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 4, no. 4, pp. 317–339, 1979.

[24] V. D'Ippolito *et al.*, "Crystallographic and spectroscopic characterization of a natural Zn-rich spinel approaching the endmember gahnite ($ZnAl_2O_4$) composition," *Mineral. Mag.*, vol. 77, no. 07, pp. 2941–2953, Oct. 2013.

[25] J. A. Ball, M. Pirzada, R. W. Grimes, M. O. Zacate, D. W. Price, and B. P. Uberuaga, "Predicting lattice parameter as a function of cation disorder in $MgAl_2O_4$ spinel," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 48, pp. 7621–7631, Dec. 2005.

[26] H. S. C. O'Neill and A. Navrotsky, "Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution.," *Am. Mineral.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 181–194, 1983.

[27] R. L. Millard, R. C. Peterson, and B. K. Hunter, "Temperature-Dependence of Cation Disorder in $MgAl_2O_4$ Spinel using ^{27}Al and ^{17}O Magic-Angle Spinning NMR," *Am. Mineral.*, vol. 77, pp. 44–52, Jan. 1992.

[28] S. A. Redfern, R. J. Harrison, H. O. Stc, and D. R. Wood, "Thermodynamics and kinetics of cation ordering in $MgAl_2O_4$ spinel up to 1600 C from in situ neutron diffraction," 1999.

[29] A. Kan, T. Moriyama, S. Takahashi, and H. Ogawa, "Cation distributions and microwave dielectric properties of spinel-structured $MgGa_2O_4$ ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 9 PART2, 2013.

[30] R. D. Shannon and IUCr, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.

[31] Z. Liu, P. Hu, X. Jing, and L. Wang, "Luminescence of Native Defects in $MgGa_2O_4$," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 1, p. H43, 2009.

[32] R. J. D. Tilley, *Defects in solids*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.

[33] J. A. Ball *et al.*, "Defect processes in $MgAl_2O_4$ spinel," *Solid State Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 717–724, 2008.

[34] F. A. Kroger, H. J. Vink, and D. T. (Eds. . in: F. Seitz, *Solid State Physics e Advances in Research Applications*. Vol. 3, Academic Press, New York, 1956.

[35] H. Kudo *et al.*, "Luminescence channels of manganese-doped $MgGa_2O_4$," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 75, no. 1, pp. 1–5, 2006.

[36] I. N. Toshihiro Moriga, Takashi Sakamoto, Yoshiki Sato, Azrul Hisham Khalid Haris, Ryoichi Suenari, "Crystal Structures and Electrical and Optical Properties of $MgIn_{2-x}Ga_xO_4$ Solid Solutions," vol. 142, pp. 206–213, 1999.

[37] S. K. Sampath, D. G. Kanhere, and R. Pandey, "Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 11, pp. 3635–3644, 1999.

[38] S. K. Sharma *et al.*, "Interplay between chromium content and lattice disorder on persistent luminescence of $ZnGa_2O_4$: Cr^{3+} for in vivo imaging," *J. Lumin.*, vol. 155, pp. 251–256, 2014.

[39] M. M. Can, G. Hassnain Jaffari, S. Aksoy, S. I. Shah, and T. Firat, "Synthesis and characterization of $ZnGa_2O_4$ particles prepared by solid state reaction," *J. Alloys Compd.*, vol. 549, pp. 303–307, Feb. 2013.

[40] T. A. Safeera, N. Johns, K. M. Krishna, P. V. Sreenivasan, R. Reshmi, and E. I. Anila, "Zinc gallate and its starting materials in solid state reaction route- A comparative study," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 181, pp. 21–25, 2016.

[41] T. A. Safeera and E. I. Anila, "Synthesis and characterization of $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+} nanophosphor by wet chemical method," *Scr. Mater.*, vol. 143, pp. 94–97, 2018.

[42] H. Akazawa and H. Shinojima, "Efficient optical activation of Eu^{3+} ions doped in $ZnGa_2O_4$ thin films: Correlation between crystalline phase and photoluminescence," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 117, no. February, pp. 60–69, Jun. 2018.

[43] B. Amin, R. Khenata, A. Bouhemadou, I. Ahmad, and M. Maqbool, "Opto-

electronic response of spinels $MgAl_2O_4$ and $MgGa_2O_4$ through modified Becke-Johnson exchange potential," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 13, pp. 2588–2592, 2012.

[44] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said, and R. Ahmad, "*Ab initio* study of the bandgap engineering of $Al_{1-x}Ga_xN$ for optoelectronic applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 2, p. 023109, Jan. 2011.

[45] M. Maqbool, B. Amin, and I. Ahmad, "Bandgap investigations and the effect of the In and Al concentration on the optical properties of $In_xAl_{1-x}N$," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 26, no. 11, p. 2181, Nov. 2009.

[46] H. Dixit *et al.*, "Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA: $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$," *New J. Phys.*, vol. 13, no. 6, p. 063002, Jun. 2011.

[47] B. Cheng, S. Qu, H. Zhou, and Z. Wang, "Porous $ZnAl_2O_4$ spinel nanorods doped with Eu^{3+}: Synthesis and photoluminescence," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 12, pp. 2982–2987, 2006.

[48] S. K. Sampath and J. F. Cordaro, "Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinels," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 3, pp. 649–654, 2005.

[49] L. Chen, Y. Liu, Z. Lu, and K. Huang, "Hydrothermal synthesis and characterization of $ZnGa_2O_4$ phosphors," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 2–3, pp. 247–251, 2006.

[50] H.-J. Egelhaaf and D. Oelkrug, "Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO," *J. Cryst. Growth*, vol. 161, no. 1–4, pp. 190–194, Apr. 1996.

[51] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 3, p. 403, Aug. 1998.

[52] L. Binet and D. Gourier, "Origin of the blue luminescence of β-Ga_2O_3," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 59, no. 8, pp. 1241–1249, Aug. 1998.

[53] Y. Zakharko, A. Luchechko, I. Syvorotka, G. Stryganyuk, and I. Solskii,

"Anisotropy of optical absorption and luminescent properties of $CaMoO_4$," *Radiat. Meas.*, vol. 45, no. 3–6, pp. 429–431, Mar. 2010.

[54] S. S. Yi, I. W. Kim, J. S. Bae, B. K. Moon, S. B. Kim, and J. H. Jeong, "Luminescence characteristics of $ZnGa_2O_4$ thin film phosphors grown by pulsed laser deposition," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 904–909, 2002.

[55] L. E. Shea, "Low Voltage Cathodoluminescence of Mn^{2+}-Activated $ZnGa_2O_4$," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 8, p. 2198, Aug. 1994.

[56] D. L. Wood, G. F. Imbusch, R. M. Macfarlane, P. Kisliuk, and D. M. Larkin, "Optical Spectrum of Cr^{3+} Ions in Spinels," *J. Chem. Phys.*, vol. 48, no. 11, pp. 5255–5263, Jun. 1968.

[57] J. S. Kim *et al.*, "Color variation of $ZnGa_2O_4$ phosphor by reduction-oxidation processes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 13, pp. 2029–2031, 2003.

[58] L. E. Shea, R. K. Datta, and J. J. Brown, "Photoluminescence of Mn^{2+}-Activated $ZnGa_2O_4$," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 7, p. 1950, Jul. 1994.

[59] I.-K. Jeong, H. L. Park, and S. Mho, "Two self-activated optical centers of blue emission in zinc gallate," *Solid State Commun.*, vol. 105, no. 3, pp. 179–183, Jan. 1998.

[60] K.-H. Park, H. L. Park, and S. Mho, "Compositional dependence of photoluminescence (PL) of $ZnGa_2O_4 : Li^+$; Li^+ ion incorporated as $LiGa_5O_8$, $LiGaO_2$, and Li_2O," *J. Lumin.*, vol. 93, no. 3, pp. 205–212, Jul. 2001.

[61] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 10, p. 7983, Jun. 1998.

[62] C. Shi *et al.*, "Spectral properties and thermoluminescence of $PbWO_4$ crystals annealed in different atmospheres," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 328, no. 1–2, pp. 1–4, Sep. 2000.

[63] Z. Liu, X. Jing, L. Wang, and Y. Li, "Effects of Low-Pressure O_2 and Zn Atmosphere on the Green Emission of ZnO Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 12, p. G1035, Dec. 2006.

[64] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the Absorption Spectra of Complex Ions. I," *J. Phys.*

Soc. Japan, vol. 9, no. 5, pp. 753–766, Sep. 1954.

[65] Y. Tanabe and S. Sugano, "On the Absorption Spectra of Complex Ions II," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 9, no. 5, pp. 766–779, Sep. 1954.

[66] G. K. B. Costa, S. S. Pedro, I. C. S. Carvalho, and L. P. Sosman, "Preparation, structure analysis and photoluminescence properties of $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 31, no. 11, pp. 1620–1627, 2009.

[67] P. Yang, G.-Q. Yao, and J.-H. Lin, "Energy transfer and photoluminescence of $BaMgAl_{10}O_{17}$ co-doped with Eu^{2+} and Mn^{2+}," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 26, no. 3, pp. 327–331, Aug. 2004.

[68] V. Singh, R. P. S. Chakradhar, J. L. Rao, and D.-K. Kim, "Characterization, EPR and luminescence studies of $ZnAl_2O_4$:Mn phosphors," *J. Lumin.*, vol. 128, no. 3, pp. 394–402, Mar. 2008.

[69] T. K. Tran *et al.*, "Photoluminescence properties of $ZnGa_2O_4$:Mn powder phosphors," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 9, pp. 5691–5695, Nov. 1995.

[70] Y. Xia *et al.*, "A novel red-emitting Mn-activated BaZnOS phosphor," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 31, no. 2, pp. 311–314, Oct. 2008.

[71] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, P. Blank, and G. Boulon, "Laser-induced time-resolved luminescence of minerals," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 54, no. 13, pp. 2163–2175, Nov. 1998.

[72] Y. Hao and Y.-H. Wang, "Synthesis and photoluminescence of new phosphors $M_2(Mg, Zn)Si_2O_7:Mn^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba)," *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 12, pp. 2219–2223, Dec. 2007.

[73] L. Lin, M. Yin, C. Shi, and W. Zhang, "Luminescence properties of a new red long-lasting phosphor: $Mg_2SiO_4:Dy^{3+}$, Mn^{2+}," *J. Alloys Compd.*, vol. 455, no. 1–2, pp. 327–330, May 2008.

[74] C. F. Yu and P. Lin, "A.c. powder electroluminescence devices using $ZnGa_2O_4$: Mn phosphor," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, no. 7, pp. 555–557, 1998.

[75] H. Matsui, C. N. Xu, M. Akiyama, and T. Watanabe, "Strong mechanoluminescence from UV-irradiated spinels of $ZnGa_2O_4$:Mn and $MgGa_2O_4$:Mn," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev.*

Pap., vol. 39, no. 12 A, pp. 6582–6586, 2000.

[76] D. T. Palumbo and J. J. Brown, "Electronic States of Mn^{2+}-Activated Phosphors.," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, no. 9, p. 1184, Sep. 1970.

[77] J. J. Brown, "Manganese-Activated Luminescence in the MgO-Al_2O_3-Ga_2O_3 System," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 3, p. 245, Mar. 1967.

[78] M. Takesada, M. Osada, and T. Isobe, "Glycothermal Synthesis and Photoluminescence of $MgGa_2O_4$:Mn^{2+} Nanophosphors: Comparison to $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+} Nanophosphors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 5, p. J97, 2009.

[79] J. H. Kim and K. H. Yoon, "Photoluminescent and Alternating-Current Electroluminescent Characteristics of Manganese-Activated Zinc Gallate Thin Films," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 54, no. 6, pp. 2400–2403, Jun. 2009.

[80] H.-Y. Jung *et al.*, "Preparation and characterization of $ZnGa_2O_4$:Mn phosphors by multistage precipitation method," *J. Med. Food*, vol. 34, no. 1, pp. 43–51, Jul. 1999.

[81] M. Yu, J. Lin, Y. H. Zhou, and S. B. Wang, "Citrate-gel synthesis and luminescent properties of $ZnGa_2O_4$ doped with Mn^{2+} and Eu^{3+}," *Mater. Lett.*, vol. 56, no. 6, pp. 1007–1013, 2002.

[82] K. Uheda, T. Maruyama, H. Takizawa, and T. Endo, "Synthesis and long-period phosphorescence of $ZnGa_2O_4$:Mn^{2+} spinel," *J. Alloys Compd.*, vol. 262–263, pp. 60–64, 1997.

[83] I. B. Huang *et al.*, "Preparation and luminescence of green-emitting $ZnAl_2O_4$: Mn^{2+} phosphor thin films," *Thin Solid Films*, vol. 570, no. PB, pp. 451–456, 2014.

[84] J. S. Kim, J. S. Kim, T. W. Kim, S. M. Kim, and H. L. Park, "Correlation between the crystalline environment and optical property of Mn^{2+} ions in $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} phosphor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 9, p. 091912, Feb. 2005.

[85] W. Busse, H.-E. Gumlich, B. Meissner, and D. Theis, "Time resolved spectroscopy of ZnS : Mn by dye laser technique," *J. Lumin.*, vol. 12–13, pp. 693–700, Mar. 1976.

[86] M. Yin, W. Zhang, S. Xia, and J.-C. Krupa, "Luminescence of nanometric scale Y_2SiO_5:Eu^{3+}," *J. Lumin.*, vol. 68, no. 6, pp. 335–339, Jul. 1996.

[87] J. Dhanaraj, M. Geethalakshmi, R. Jagannathan, and T. R. . Kutty, "Eu^{3+} doped yttrium oxysulfide nanocrystals – crystallite size and luminescence transition(s),"

Chem. Phys. Lett., vol. 387, no. 1–3, pp. 23–28, Mar. 2004.

[88] X. H. Chuai, H. J. Zhang, F. S. Li, and K. C. Chou, "The luminescence of Eu^{3+} ion in $Ca_2Al_2SiO_7$," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 25, no. 3, pp. 301–305, Apr. 2004.

[89] D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, and R. Mahiou, "Structural and optical characterizations of YAG:Eu^{3+} elaborated by the sol–gel process," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 26, no. 2, pp. 101–105, Jul. 2004.

[90] Y. Li, P. Niu, L. Hu, X. Xu, and C. Tang, "Monochromatic blue-green and red emission of rare-earth ions in $MgGa_2O_4$ spinel," *J. Lumin.*, vol. 129, no. 10, pp. 1204–1206, 2009.

[91] E. V. Golyeva, I. E. Kolesnikov, E. Lähderanta, A. V. Kurochkin, and M. D. Mikhailov, "Effect of synthesis conditions on structural, morphological and luminescence properties of $MgAl_2O_4$: Eu^{3+} nanopowders," *J. Lumin.*, vol. 194, no. October 2017, pp. 387–393, 2018.

[92] R. J. Wiglusz, T. Grzyb, A. Bednarkiewicz, S. Lis, and W. Strek, "Investigation of structure, morphology, and luminescence properties in blue-red emitter, europium-activated $ZnAl_2O_4$ nanospinels," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 21, pp. 3418–3426, 2012.

[93] B. S. Tsai, Y. H. Chang, and Y. C. Chen, "Nanostructured red-emitting $MgGa_2O_4$: Eu^{3+} phosphors," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 5, pp. 1504–1508, 2004.

[94] H. Y. William M. Yen, Shigeo Shionoya, Ed., *Phosphor Handbook*, 2nd Editio. CRC Press, Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300.

[95] J. Su Kim, A. Kyung Kwon, J. S. Kim, H. Lee Park, G. Chul Kim, and S. do Han, "Optical and structural properties of $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+} nanophosphor by hydrothermal method," *J. Lumin.*, vol. 122–123, no. 1–2, pp. 851–854, 2007.

[96] X. Duan, F. Yu, and Y. Wu, "Synthesis and luminescence properties of $ZnGa_2O_4$ spinel doped with Co^{2+} and Eu^{3+} ions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, pp. 830–834, 2012.

[97] G. Blasse and A. Bril, "Luminescence of phosphors based on host lattices ABO_4 (A is Sc, In; B is P, V, Nb)," *J. Chem. Phys.*, vol. 50, no. 7, pp. 2974–2980, 1969.

[98] P. Porcher and P. Caro, "Influence of J-mixing on the phenomenological interpretation of the Eu^{3+} ion spectroscopic properties," *J. Lumin.*, vol. 21, no. 2, pp. 207–216, Jan. 1980.

[99] Z. Yan, H. Takei, and H. Kawazoe, “Electrical Conductivity in Transparent $ZnGa_2O_4$: Reduction and Surface-Layer Structure Transformation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 1, pp. 180–186, Jan. 2005.

[100] V. T. Gritsyna, I. V. Afanasyev-Charkin, V. A. Kobyakov, T. I. Voitsenya, and K. E. Sickafus, “Charge carrier rearrangement in spinel crystals irradiated at low temperatures,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 166, pp. 244–249, 2000.

[101] A. Ibarra, D. F. Mariani, and M. Jiménez de Castro, “Thermoluminescent processes of $MgAl_2O_4$ irradiated at room temperature,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 22, pp. 12158–12165, Dec. 1991.

[102] J. Kansy, “Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 374, no. 2, pp. 235–244, May 1996.

[103] О. П. Кравець, А. П. Лучечко, О. В. Цвєткова, and А. П. Васьків, “Дослідження люмінесцентних властивостей сполук $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ зі структурою шпінелі активованих іонами Mn^{2+},” in *VIII Українсько-польська науково-практична конференція «ЕЛЕКТРОНІКА ТА ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ» (ЕлІТ-2016). - Серпень 27-30, 2016. - Львів-Чинадієво, Україна. - 221-224 с.*

[104] A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, and O. Tsvetkova, “Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} and Mn^{2+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel,” *Radiat. Meas.*, vol. 90, no. 1, pp. 47–50, Jul. 2016.

[105] A. Luchechko, O. Kravets, and I. I. Syvorotka, “Optical and luminescence spectroscopy of zinc gallate phosphors codoped with manganese and europium ions,” *Spectrosc. Lett.*, vol. 50, no. 7, pp. 404–410, 2017.

[106] O. Kravets *et al.*, “Morphology and optical-luminescence investigations of $ZnGa_2O_4$ spinel compound co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions,” in *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2017. - August 23-26, 2017. - Chernivtsi, Ukraine. - P. 562.*

[107] A. Luchechko, O. Kravets, and O. Tsvetkova, “Structure and optical-lumenescent characteristics of $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} ceramics,” *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 9,

no. 1, pp. 1–6, 2017.

[108] W. Guan, J. Li, and X. Wang, “Luminescence properties of Eu^{3+}-doped $MgAl_2O_4$ nanopowders synthesized by micro-emulsion method,” *Phys. status solidi*, vol. 211, no. 8, pp. 1778–1781, Aug. 2014.

[109] O. Kravets *et al.*, “Luminescence and Nanopores in Spinel $ZnGa_2O_4$ Ceramics Doped with Mn^{2+} Ion,” in *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018). – September 9–14, 2018. – Zatoka, Ukraine. – Part 1, P. 01SPN60.*

[110] A. Luchechko and O. Kravets, “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,” *J. Lumin.*, vol. 192, no. May, pp. 11–16, 2017.

[111] X. Xu *et al.*, “Bright green emission from the Mn^{2+}-doped zinc gallogermanate phosphors,” *Opt. Mater. Express*, vol. 3, no. 10, p. 1727, 2013.

[112] A. Luchechko and O. Kravets, “Synthesis and luminescent properties of magnesium gallate spinel doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 14, no. 1–2, pp. 1–5, 2017.

[113] H. Klym, A. Ingram, I. Hadzaman, and O. Shpotyuk, “Evolution of porous structure and free-volume entities in magnesium aluminate spinel ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8561–8567, Jul. 2014.

[114] O. Shpotyuk, A. Ingram, H. Klym, M. Vakiv, I. Hadzaman, and J. Filipecki, “PAL spectroscopy in application to humidity-sensitive $MgAl_2O_4$ ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2981–2984, Jan. 2005.

[115] R. (Reinhard) Krause-Rehberg and H. S. Leipner, *Positron annihilation in semiconductors : defect studies*. Springer, 1999.

[116] Y. C. Jean, P. E. Mallon, and D. M. Schrader, *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*. WORLD SCIENTIFIC, 2003.

[117] F. Tuomisto and I. Makkonen, “Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, no. 4, pp. 1583–1631, Nov. 2013.

[118] A. Ingram, H. Klym, O. Shpotyuk, A. Luchechko, and O. Kravets, “PAL

investigations of un-doped and Eu^{3+} doped $MgGa_2O_4$ spinels," in *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2018. - August 27-30, 2018. - Kyiv, Ukraine. - P. 284.*

[119] K. Saarinen, P. Hautojärvi, and C. Corbel, "Chapter 5 Positron Annihilation Spectroscopy of Defects in Semiconductors," *Semicond. Semimetals*, vol. 51, pp. 209–285, Jan. 1998.

[120] O. Shpotyuk, A. Ingram, and Y. Shpotyuk, "Free-volume characterization of nanostructurized substances by positron annihilation lifetime spectroscopy," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 416, pp. 102–109, Feb. 2018.

[121] О. Кравець, А. Лучечко, Л. Костик, and О. Цвєткова, "Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі активованого іонами Eu^{3+}," in *Міжн. конф. студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА. - 13-15 травня, 2015 р. - Львів, Україна. - С. В9.*

[122] L. Yu, H. Liu, W. Sun, and M. Nogami, "The photoluminescent properties of Eu^{3+} in $MgO-Ga_2O_3-SiO_2$ nanocrystalline glass-ceramic," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 12, pp. 1656–1659, 2010.

[123] О. Кравець, А. Лучечко, Л. Костик, О. Цвєткова, and О. Тузяк, "Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі активованого іонами Mn2+," in *VII Українсько-польська науково-практична конференція «ЕЛЕКТРОНІКА ТА ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ» (ЕлІТ-2015). - Серпень 27-30, 2015. - Львів-Чинадієво, Україна. - 181-184 с.*, pp. 181–184.

[124] A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, and O. Tsvetkova, "Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel," in *9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2015. - September 20 – 25, 2015. - Tartu, Estonia. - Tu-P-42.*

[125] A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, and O. Tsvetkova, "Luminescence properties of $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ solid solution co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions," in *19th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM2016.- July 10*

- 15, 2016. - Lion, France. - Th-P-41.

[126] A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, and O. Tsvetkova, “Luminescence spectroscopy of $MgGa_2O_4$ spinel co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions,” in *The XXth International seminar on Physics and Chemistry of Solidis. - September 12-15, 2015. - Lviv, Ukraine. - P. 42.*

[127] V. T. Gritsyna, Y. G. Kazarinov, V. A. Kobyakov, and I. E. Reimanis, “Radiation-induced luminescence in magnesium aluminate spinel crystals and ceramics,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 250, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 342–348, 2006.

[128] Ю. Партика, О. Кравець, А. Васьків, О. Цвєткова, and А. Лучечко, “Спектрально-кінетичні характеристики кераміки $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі,” in *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018. – 15-17 травня, 2018 р. – Львів, Україна. – С. В13.*

[129] D. Sugak, A. Luchechko, N. Martynyuk, O. Kravets, A. I. Popov, and S. Ubizskii, “Luminescence Properties and Decay Kinetics of Mn^{2+} and Eu^{3+} Ions in $MgGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$ Ceramics,” *Int. Conf. Funct. Mater. Nanotechnologies B. Abstr. Oct. 2-5, 2018. – Riga, Latv. 2018. – P.161.*

[130] I.-B. Huang,Y.-Sh. Chang, H.-L. Chen, Ch. Chiang Hwang, Ch.-Jhu Jian, Y.-Sh. Chen, M.-T. Tsai, “Preparation and luminescence of green-emitting $ZnAl_2O_4:Mn^{2+}$ phosphor thin film,” *Thin Solid Films*, vol. 570, pp. 451–456, 2014.

[131] Q. Huo, W. Tu, and L. Guo, “Enhanced photoluminescence property and broad color emission of $ZnGa_2O_4$ phosphor due to the synergistic role of Eu^{3+} and carbon dots,” *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 72, pp. 305–312, 2017.

[132] O. Kravets, O. Tsvetkova, I. I. Syvorotka, A. Vaskiv, and A. Luchechko, “Low-temperature luminescence of $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ solid solutions co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions,” in *IX International Conference for Professionals & Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”. – June 4-8, 2018. – Kharkiv, Ukraine. – P. 176.*

[133] R. P. M. Carvalhaes, M. S. F. Da Rocha, S. S. De Souza, and A. R. Blak,

"Characterization of dipole defects in $MgAl_2O_4$ spinel," *Phys. Status Solidi C Conf.*, vol. 2, no. 1, pp. 413–417, 2005.

[134] О. П. Кравець, Р. М. Лис, О. В. Цвєткова, А. П. Лучечко, and Б. В. Павлик, "Термостимульована люмінесценція та термостимульована деполяризація шпінелей $MgGa_2O_4$," *Журнал Фізичних Досліджень*, vol. 22, no. 1, pp. 1602(1–7), 2018.

[135] A. Ibarra and M. J. de Castro, "Thermoluminescence in $MgAl_2O_4$ X-ray irradiated at 90 K," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 53, no. 9, pp. 1191–1198, Sep. 1992.

[136] E. M. Yoshimura and E. G. Yukihara, "Optically stimulated luminescence of magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel," *Radiat. Meas.*, vol. 41, no. 2, pp. 163–169, 2006.

[137] E. M. Yoshimura and E. G. Yukihara, "Optically stimulated luminescence: Searching for new dosimetric materials," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 250, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 337–341, 2006.

[138] T. A. Bazilevskaya, V. T. Gritsyna, D. V. Orlinski, L. V. Udalova, and A. V. Voitsenya, "The effect of composition, processing conditions, and irradiation, on lattice defects in spinel ceramics," *J. Nucl. Mater.*, vol. 253, no. 1–3, pp. 133–140, 1998.

[139] N. Basavaraju, S. Sharma, A. Bessière, B. Viana, D. Gourier, and K. R. Priolkar, "Red persistent luminescence in $MgGa_2O_4$: Cr^{3+}; A new phosphor for in vivo imaging," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 37, 2013.

[140] A. Luchechko, O. Kravets, O. Tsvetkova, and A. Vaskiv, "Luminescence investigations of $ZnGa_2O_4$ polycrystals co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions," in *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2017. - May 29 – June 2, 2017. - Lviv, Ukraine. – P. 151.*

[141] О. Кравець, І. Лазорик, Д. Табака, and А. Васьків, "Особливості низькотемпературної люмінесценції сполук $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ співлегованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}," in *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-*

2017. – 16-18 травня, 2017 р. – Львів, Україна. – С. В4.

[142] Z. Yu *et al.*, “Synthesis of $ZnGa_2O_4$ nanowires with β-Ga_2O_3 templates and its photoluminescence performance,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 1, pp. 37–40, 2009.

[143] M. Ayvacikli, “Characterization of a green-emitting copper-doped barium aluminate phosphor,” *Spectrosc. Lett.*, vol. 47, no. 7, pp. 504–511, 2014.

[144] A. Luchechko, O. Kravets, and I. I. Syvorotka, “Luminescence investigations of $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} and $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} compounds with spinel structure,” in *19th Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids DPC2016. - July 17-22, 2016. - Paris, France. - P. 109.*

[145] J. S. Kim, H. L. Park, C. M. Chon, H. S. Moon, and T. W. Kim, “The origin of emission color of reduced and oxidized $ZnGa_2O_4$ phosphors,” *Solid State Commun.*, vol. 129, no. 3, pp. 163–167, 2004.

[146] M. Shur, M. Shatalov, A. Dobrinsky, and R. Gaska, “Deep ultraviolet light-emitting diodes,” *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 156, no. 1, pp. 83–120, 2012.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ 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. – Т. 22. – 2018. – 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. Том 9(1). – 2017. – 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. - Vol. 14 (1–2). – 2017. - P. 1600146.
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. – Vol. 50. – 2017. – 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. Vol. – 192. – 2017. – 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. - Vol. 90. – 2016. - 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). - Серпень 27-30, 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.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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). – October 2-5, 2018. – Riga, Latvia, 2018. – стендова доповідь.
2. 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. – стендова доповідь.
3. 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. – стендова доповідь.
4. Kravets O. Low-temperature luminescence of $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ 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. – заочна участь.
5. 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. – усна доповідь.

6. 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. – стендова доповідь.
7. 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. – стендова доповідь.
8. 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. – усна доповідь.
9. 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. – стендова доповідь.
10. 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. – стендова доповідь.
11. 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. – стендова доповідь.

12. 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. – стендова доповідь.
13. 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. – стендова доповідь.
14. 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). - Серпень 27-30, 2015. - Львів-Чинадієво, Україна. – стендова доповідь.
15. 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. – усна доповідь.

З приємністю хочу висловити подяку науковому керівникові, кандидату фізико-математичних наук, доценту *Андрію Петровичу Лучечку* та доктору фізико-математичних наук, професору *Богдану Васильовичу Павлику* за всебічну підтримку, поради, настанови та отриманий науковий досвід.

Виняткова подяка колегам: провідному інженеру кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки *Ользі Валентинівній Цвєтковій*, кандидату фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику *Ярославу Олеговичу Шпотюку* за допомогу у проведенні експериментів, вимірювань та синтезу зразків.

За численні поради та постійну підтримку в написанні дисертаційної роботи висловлюю щиру вдячність усім працівникам кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки.