

УДК 535.33; 535.37;
PACS 78.60.Kn, 78.70.En;

РЕКОМБІНАЦІЙНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ У ПОЛІКРИСТАЛАХ ГАДОЛІНІЙ ГАЛІЄВОГО ГРАНАТУ АКТИВОВАНОГО ІОНАМИ ТЬ³⁺

А. Лучечко¹, Л. Костик¹, О. Цветкова¹, Б.
Павлик¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
кафедра сенсорної та напівпровідникової електроніки
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
e-mail: andriy.luchechko@lnu.edu.ua

Полікристали гадоліній галієвого гранату ($Gd_3Ga_5O_{12}$) з домішкою іонів Tb^{3+} отримано методом високотемпературного твердофазного синтезу за температури 1200 °С. Досліджено спектри свічення при збудженні Х-променями та криві термостимульованої люмінесценції у температурному інтервалі 90-500 К. Спектри свічення представлено низкою інтенсивних вузьких смуг у спектральній ділянці 380-650 нм, які відповідають 5D_3 та $^5D_4-^7F_j$ переходам в іонах Tb^{3+} . Збільшення концентрації іонів Tb^{3+} від 0,1 до 1,0 мол. % призводить до зростання інтенсивності ліній “зеленого” свічення в спектральній ділянці 480-650 нм. Поряд з люмінесценцією активатора спостерігається слабке свічення матриці та неконтрольованої домішки Cr^{3+} . Обговорюється вплив іонів Tb^{3+} на криві ТСЛ гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$. Запропоновано механізми випромінювальної рекомбінації. Оцінено енергії активації пасток, що відповідають елементарним максимумам ТСЛ.

Ключові слова: гранат $Gd_3Ga_5O_{12}$, іони Tb^{3+} , спектри свічення, криві термостимульованої люмінесценції, енергія активації

1 Вступ

Складні оксиди зі структурою граната з домішками рідкісноземельних (РЗ) елементів є ефективними люмінофорами у широкій ділянці спектра. Вони широко застосовуються у лазерах, сцинтиляторах, дозиметрах, люмінесцентних екранах, а також перспективні для практичного використання як ІЧ-чутливі люмінофори, біологічні мітки та “ап-конверсійні” матеріали [1].

Кристали гранатів, зокрема $Y_3Al_5O_{12}$ та $Gd_3Ga_5O_{12}$, термічно та хімічно стабільні, радіаційно-стійкі, володіють унікальними оптико-люмінесцентними властивостями [2]. Крім того, монокристали $Gd_3Ga_5O_{12}$ є ідеальними підкладками для магніто-оптичних епітаксійних плівок $Y_3Fe_5O_{12}$, які широко використовуються в оптичних пристроях зв'язку [3, 4].

Оптико-люмінесцентні властивості гранатів активованих РЗ іонами, в основному, визначаються 4f-4f та 4f-5d електронними переходами в цих іонах, на які впливають спин-орбітальні взаємодії та кристалічне поле [5]. Таким чином, ефективність даних люмінесцентних матеріалів залежить як від координаційного оточення РЗ іонів, так і процесів передачі енергії збудження кристалічної ґратки центрам свічення, тобто взаємодії власних збуджень ґратки з дефектами та перенесення заряду між самими дефектами. Ці процеси значною мірою визначаються наявністю глибоких рівнів захоплення та центрів рекомбінації.

Слід зауважити, що спектрально-люмінесцентні властивості нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$ з різною концентрацією іонів Tb^{3+} вивчалися в роботі [6], а мікро- і нано-кераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1,0 мол. % Tb^{3+} в роботах [7, 8]. Однак, на даний час, відсутні дослідження, присвячені рекомбінаційній люмінесценції та механізмам електронно-діркової рекомбінації в кераміках $Gd_3Ga_5O_{12}$ з різним вмістом домішки тербію.

Метою цієї роботи є вивчення впливу концентрації іонів Tb^{3+} на спектри свічення полікристалів гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ при збудженні Х-променями та їх термолюмінесцентні характеристики.

2 Методика експериментальних досліджень

Керамічні зразки $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} виготовляли за стандартною керамічною технологією методом високотемпературного твердофазного синтезу з суміші простих оксидів Gd_2O_3 і Ga_2O_3 марки ОСЧ стехіометричного складу. Перевагами керамічних зразків, порівняно з монокристалічними, є дешевизна та простіша технологія виготовлення, яка забезпечує більш рівномірний розподіл великих концентрацій домішки в об'ємі полікристалів [9].

Домішка вводилась в шихту у вигляді оксиду Tb_4O_7 . Вміст домішки тербію становив 0,1 та 1,0 мол. %. Шихта перемішувалась протягом 6 годин в агатовій ступці, до отримання однорідної дрібнодисперсної маси. Із суміші, в сталій прес-формі під тиском 150 кг/см^2 , пресувалися заготовки у вигляді таблеток діаметром 8 мм і висотою 1-1,5 мм. Отримані заготовки спікали в силітової пічці за температури $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 10 год. Відпалені зразки, діаметром 5 мм та товщиною 1 мм, набували вигляду кераміки, були міцні та добре піддавалися механічній обробці.

Для дослідження спектрів свічення при збудженні Х-променями та кривих ТСЛ використовували установку на базі спектрофотометра СФ-4А з фотоелектричною реєстрацією інтенсивності. Збудження зразків здійснювалося мікрофокусною рентгенівською трубкою з мідним антикатодом (45 кВ, 0.3 мА). Отримані спектри вправлялись на спектральну чутливість фотопомножувача та дисперсію монохроматора.

Слід відзначити, що $Gd_3Ga_5O_{12}$ має кубічну кристалічну структуру з просторовою групою $Ia\bar{3}d$ і параметром елементарної комірки за нормальних умов $a =$

1,23738 нм. Іони кисню O^{2-} утворюють матрицю з катіонними позиціями трьох типів [10]: додекаедричні (к.ч.8), октаедричні (к.ч.6) і тетраедричні (к.ч.4) (рис. 1). В елементарній комірці, іони Ga^{3+} займають дві різні позиції, з октаедричним і тетраедричним оточенням кисню. Фотоактивні іони РЗ металів, зокрема іони Tb^{3+} , локалізуються у додекаедричних місцях з орторомбічною симетрією, яку описує точкова група D_2 (222). У даному випадку іони Tb^{3+} заміщають Gd^{3+} . Багатогранники утворюють елементарну комірку, яка включає вісім формульних одиниць $Gd_3Ga_5O_{12}$ або 160 атомів.

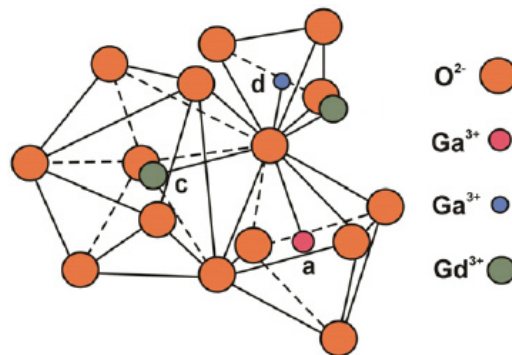


Рис. 1: Елементарна комірка гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$: c – додекаедричні, a – октаедричні та d – тетраедричні позиції

Наявність в іонів Tb^{3+} частково заповненої внутрішньої 4f оболонки створює можливість оптичних переходів між рівнями енергії, які належать до однієї і тої ж електронної $4f^8$ – конфігурації, якій відповідає основний рівень 7F_6 . Спектри люмінесценції РЗ іонів, введених в кристалічну структуру гранатів, складаються з вузьких, однорідно уширених спектральних ліній [2, 7].

3 Результати вимірювань та обговорення

У спектрі свічення номінально чистих полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ у випадку збудження Х-променями за кімнатної температури (рис. 2, крива 1) спостерігається широка смуга свічення з максимумом при $\lambda = 720$ нм, яка пов'язана із наявністю іонів Cr^{3+} , які містяться у зразках як неконтрольована домішка (переходи $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$) [11]. Люмінесценція в інтервалі 375-600 нм з максимумом в околі 475 нм як і більш довгохвильове свічення при 800-900 пов'язане із структурними дефектами у ґратці гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$. Автори роботи [12] люмінесценцію в “синій” спектральній ділянці спектра приписують центрам, утвореним складними комплексами $V_{Ga}V_O$.

Пониження температури до 90 К (рис. 2, крива 2) призводить до незначного зростання загальної інтенсивності свічення на всій спектральній ділянці 350-900 нм. Крім того, в ділянці власного свічення 350-600 нм, чітко проявляється максимум в околі 500 нм, що вказує на складну природу власної люмінесценції $Gd_3Ga_5O_{12}$.

На рис. 3 представлено спектри свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$: 0,1 мол % Tb^{3+} при збудженні Х-променями за 90 та 295 К. Спостерігаються дві групи вузьких

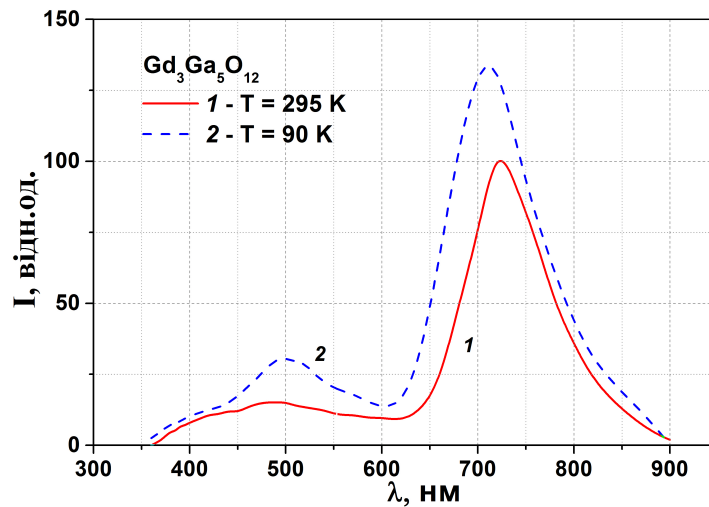


Рис. 2: Спектри свічення номінально чистого полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$ при збудженні X-променями за температур 90 та 295 К

максимумів у “фіолетово-синій” та “зеленій” ділянках спектра, які зумовлені $4f^8-4f^8$ переходами в домішкових іонах Tb^{3+} . Інтенсивність випромінювання у “фіолетово-синій” ділянці спектра (переходи $^5D_3-^7F_j$) переважає над випромінюванням у “зеленій” спектральній ділянці (переходи $^5D_4-^7F_j$). Основний максимум свічення розташований на $\lambda_m = 382$ нм і відповідає $^5D_3-^7F_6$ переходам в іонах Tb^{3+} .

Низка менш інтенсивних максимумів спостерігається при довжинах хвиль з $\lambda_m = 414, 436, 485, 546$ нм, які відповідають переходам $^5D_3-^7F_5, ^5D_3-^7F_{2-4}, ^5D_4-^7F_6, ^5D_4-^7F_5$, відповідно. Також у спектрі свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$: 0,1 мол. % Tb^{3+} , аналогічно як і в номінально чистому зразку, спостерігається широка складна смуга люмінесценції в ділянці спектра 650-900 нм з максимумом в околі 745 нм.

При понижених температурах до 90 К відбувається збільшення загальної інтенсивності люмінесценції на всій спектральній ділянці 350-900 нм та незначне зростання відносної інтенсивності максимуму при $\lambda_m = 546$ нм (перехід $^5D_4-^7F_5$). Крім того, спостерігається перерозподіл інтенсивності в спектральній ділянці 650-900 нм на користь смуги свічення неконтрольованої домішки Cr^{3+} з максимумом в околі 720 нм.

У спектрах свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1,0 мол. % Tb^{3+} при збудженні X-променями за кімнатної температури (рис. 4), як і при концентрації активатора 0,1 мол. %, спостерігається аналогічний набір максимумів у видимій ділянці спектра.

Проте, на відміну від зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$: 0,1 мол. % Tb^{3+} , відносна інтенсивність випромінювання у “зеленій” ділянці спектра (переходи $^5D_4-^7F_j$) переважає над випромінюванням у “фіолетово-синій” (переходи $^5D_3-^7F_j$). Основний максимум при $\lambda_m = 546$ нм відповідає $^5D_4-^7F_5$ переходу в іонах Tb^{3+} , так званий “зеленій” люмінесценції. Також спостерігаються два додаткові максимуми на довжинах хвиль 586 та 618 нм, які відповідають переходам $^5D_4-^7F_4$ та $^5D_4-^7F_3$, відповідно.

При понижених температурах до 90 К відбувається зменшення відносної інтенсив-

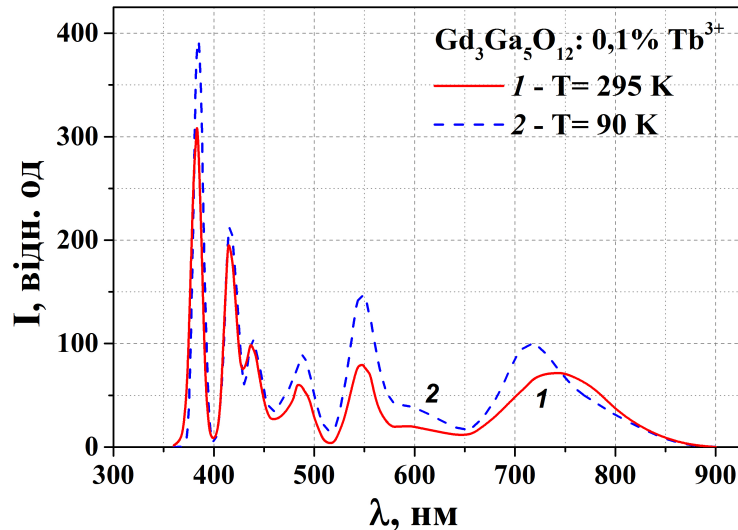


Рис. 3: Спектри свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}: 0,1 \text{ мол. \% Tb}^{3+}$ при збудженні Х-променями за температур 90 та 295 К.

ності короткохвильових максимумів, які відповідають за “фіолетово-синьо” люмінесценцію. Також приблизно на 40 % зростає загальна інтенсивність “зеленого” свічення з максимумом при 546 нм. Крім того, за температури 90 К, як і для зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$ з 0,1 мол. % Tb^{3+} , в довгохвильовій ділянці спектра переважає свічення хрому.

Для кращої наочності, вплив збільшення концентрації тербію на спектри свічення при збудженні Х-променями за кімнатної температури показано на рисунку 5, у вигляді нормованих спектрів. “Синє” випромінювання з довжинами хвиль меншими за 480 нм, яке виникає за рахунок переходів $^5D_3-^7F_j$ ($J = 3, 4, 5, 6$) домінує при концентрації іонів Tb^{3+} 0,1 мол. %. В роботах [5, 6] повідомлялося, що при збільшенні концентрації Tb^{3+} , крос-релаксаційні процеси між рівнями 5D_3 та 5D_4 призводять до зменшення синього свічення і виникнення інтенсивного випромінювання в “зеленій” ділянці спектра з довжинами хвиль понад 480 нм, пов’язаного з переходами $^5D_4-^7F_j$ ($J = 3, 4, 5, 6$). Збільшення концентрації іонів Tb^{3+} від 0,1 до 1,0 мол. % призводить до зростання інтенсивності основної лінії “зеленого” свічення при 545 нм (перехід $^5D_4-^7F_5$) приблизно у 4 рази та зменшення найбільш інтенсивної лінії “синього” свічення при 382 нм (перехід $^5D_3-^7F_6$) приблизно у 2 рази.

Крім того, в спектрі свічення мікрокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}: Tb^{3+}$ при зростанні концентрації активатора від 0,1 до 1,0 мол. % (див. рис. 5) відбувається перерозподіл відносної інтенсивності складної довгохвильової смуги свічення 650-900 нм на користь ліній люмінесценції пов’язаних з іонами Tb^{3+} . Це можна пояснити збільшенням ефективності передачі енергії збудження від ґратки та неконтрольованої

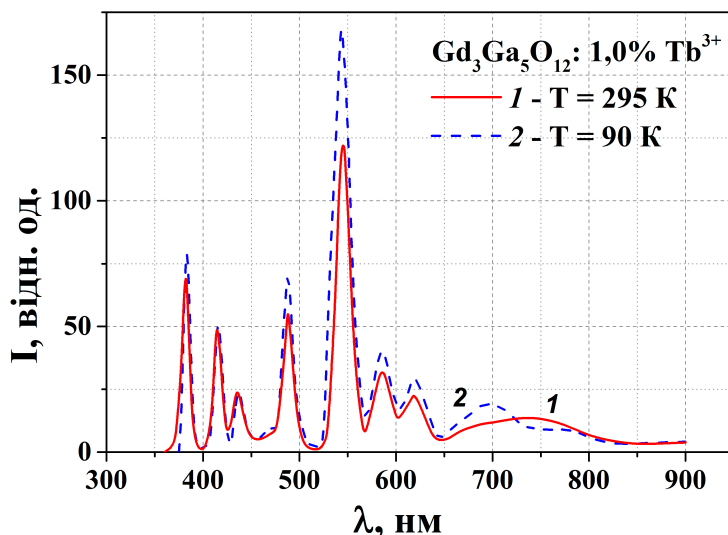


Рис. 4: Спектри свічення полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}: 1.0 \text{ мол. \% Tb}^{3+}$ при збудженні Х-променями за температур 90 та 295 К

домішки хрому до іонів тербію.

На рис. 6 представлено криві термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) неактивованого зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$ при реєстрації по смузі свічення неконтрольованої домішки Cr^{3+} з максимумом на 720 нм. Пунктирними лініями представлено розклад кривої ТСЛ на елементарні компоненти, отримані з використанням методу послідовної температурної очистки. Слід відзначити, що спектральний склад ТСЛ переважно представлений смугою свічення фонові домішки хрому.

На кривій ТСЛ спостерігаються дві групи складних максимумів при $T = 300-425$ та $425-550$ К. Максимум при $T = 360$ К можна пояснити утворенням в кристалічній структурі $Gd_3Ga_5O_{12}$ електронних центрів пов'язаних з іонами Cr^{3+} , розташованими поряд з F^+ -центрами (киснева вакансія, яка захопила електрон) [11]. Природа максимуму при $T = 391$ К пов'язана із виникненням у структурі гранату Cr^{3+e} центрів [11]. Тобто, перші два елементарні максимуми зумовлені наявністю у сировині неконтрольованої домішки Cr^{3+} .

У той же час, складний високотемпературний максимум при $T = 490$ К не залежить від концентрації іонів Cr^{3+} . Із літературних даних випливає, що він спостерігається як у зразках $Gd_3Ga_5O_{12}$, активованих різними РЗ домішками, так і в неактивованих зразках $Gd_3Ga_5O_{12}$, та може бути пов'язаний із власними дефектами кристалічної ґратки (F^+ або F-центри, вакансії V_O^{2+}). Це добре узгоджується з результатами досліджень приведеними в роботах [11, 12]. Зокрема, в роботі [12] показано, що під дією іонізуючого випромінювання у структурі гранату утворюються центри захоплення типу F^+ або F-центри, які спричиненні наявністю в ґратці

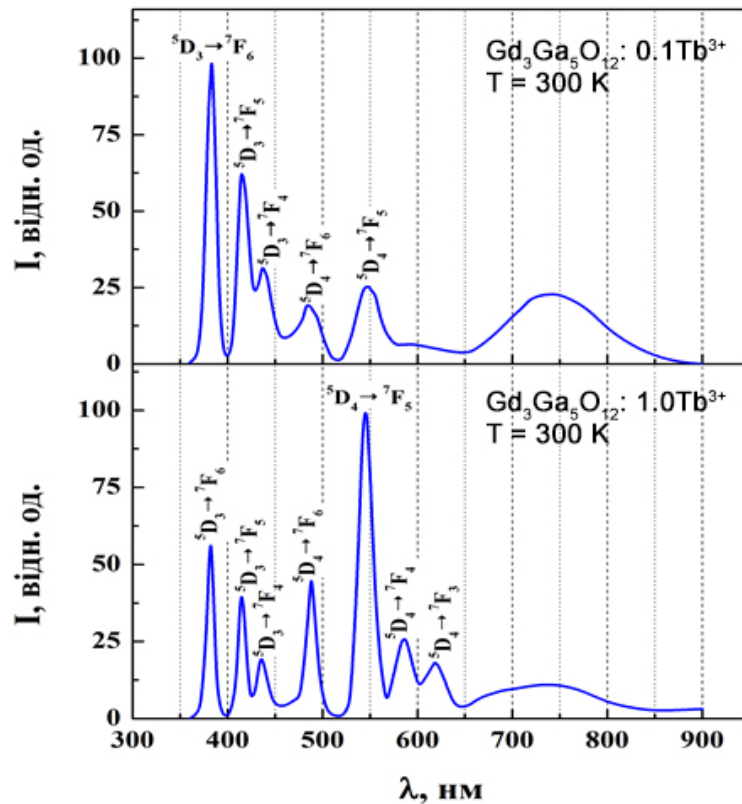


Рис. 5: Вплив концентрації іонів Tb^{3+} на спектри свічення $Gd_3Ga_5O_{12}: Tb^{3+}$ за кімнатної температури при збудженні X-променями

аніонних вакансій V_O^{2+} .

У таблиці 1 представлено дані розрахунку енергії активації центрів захоплення носіїв заряду, відповідальних за елементарні максимуми ТСЛ (рис. 6), проведені двома методами: початкового підйому та “Лущика”.

У методі початкового підйому енергія активації визначається за нахилом початкової ділянки, побудованої у координатах $\ln(I)$ від $1/T$:

$$E = -k \frac{\Delta(\ln(I))}{\Delta(1/T)};$$

де k – стала Больцмана в еВ/К.

Для розрахунку енергії активації за методом “Лущика” використовується наступна формула:

$$E_a = 2\sqrt{2 \ln(2)} k \left(\frac{T_{max}^2}{\Delta T} \right);$$

де T_{max} – положення елементарного максимуму, а ΔT – його півширина.

Як випливає з отриманих результатів (див. таблиця 1), отримані енергії активації корелюють між собою.

На рис. 7 представлено криві ТСЛ полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$ активованого 0,1 і 1,0 мол. % Tb^{3+} , отримані при реєстрації по смузі свічення неконтрольованих іонів

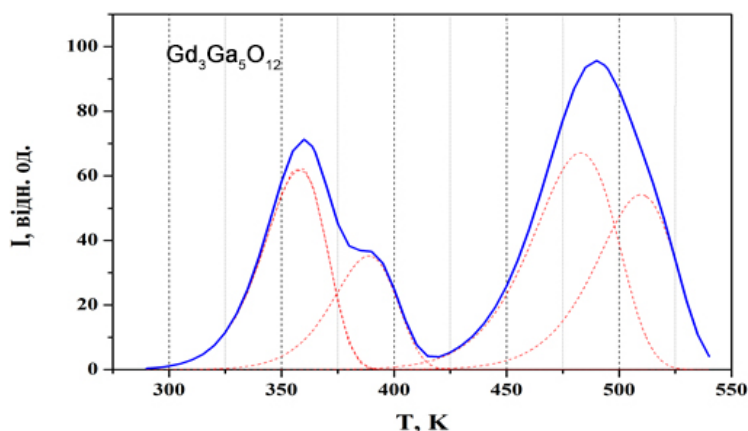


Рис. 6: Крива термостимульованої люмінесценції неактивованого зразка $Gd_3Ga_5O_{12}$ при реєстрації по смузі свічення іонів Cr^{3+} з максимумом на 720 нм

Табл. 1: Розрахунок енергії активації елементарних максимумів ТСЛ

T_{max} , К	E_a , еВ (метод початкового підйому)	E_a , еВ (метод Лущика)
358	0,78	0,77
389	0,94	0,94
483	1,12	1,07
510	1,38	1,26

Cr^{3+} з максимумом на 720 нм.

На кривих ТСЛ полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$: 0,1 і 1,0 мол. % Tb^{3+} спостерігаються дві групи складних максимумів при $T = 360$ та 462 К, аналогічно як і в неактивованому зразку. Зміщення складних максимумів ТСЛ у низькотемпературну область зумовлене зміною співвідношення інтенсивності елементарних компонент порівняно з ТСЛ зразка неактивованого іонами тербію. Збільшення концентрації іонів Tb^{3+} призводить до незначного зменшення відносної інтенсивності складного максимуму при $T = 360$ К. Це вказує на те, що випромінювальна рекомбінація носіїв заряду проходить як через діркові центри Cr^{4+} , так і частково через діркові центри Tb^{4+} , проте внесок останніх є незначним. Відомо, що термічна стійкість електронів визначається енергетичною відстанню від локального рівня в забороненій зоні до дна зони провідності. Існування центрів захоплення електронів з різною термічною стабільністю означає, що в забороненій зоні є локальні рівні на різних відстанях від зони провідності. При зростанні температури в процесі ТСЛ, вивільнені з пасток електрони рекомбінують з дірками, локалізованими на центрах Cr^{4+} та Tb^{4+} , що призводить до збудження іонів хрому або тербію і виникнення відповідної люмінесценції у видимій ділянці спектра.

Імовірні механізми виникнення термостимульованої люмінесценції можна пред-

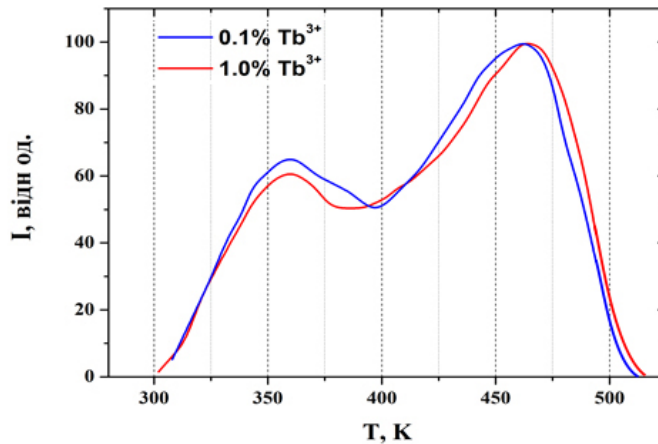
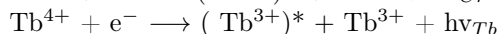
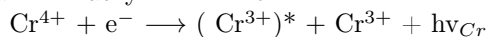


Рис. 7: Криві термостимульованої люмінесценції полікристалу $Gd_3Ga_5O_{12}$ активованого 0,1 і 1,0 мол. % Tb^{3+} при реєстрації по смузі свічення іонів Cr^{3+} з максимумом на 720 нм

ставити наступним чином:



Слід зауважити, що ТСЛ після збудження полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$: 0,1 і 1,0 мол. % Tb^{3+} за кімнатної температури та наступної реєстрації по “зеленій” смузі свічення іонів Tb^{3+} з максимумом $\lambda = 545$ нм є дуже слабкою (більш ніж на порядок нижчою, ніж при реєстрації на 720 нм), причому форма кривої ТСЛ практично не змінюється. Це також корелює з результатами представленими на рисунку 7, оскільки збільшення концентрації тербію не призводить до суттєвого зменшення відносної інтенсивності ТСЛ в ділянці 300-425 К. Тобто, основна світлосума висвітлюється через неконтрольовану домішку хрому в “червоній” ділянці спектра, а не через іони активатора Tb^{3+} . Отриманий результат вказує на те, що діркові центри Tb^{4+} за кімнатної температури суттєво менш стабільні, ніж центри Cr^{4+} . Як результат, їхня концентрація є також значно меншою після припинення збудження, тому в рекомбінації при ТСЛ, в основному, бере участь неконтрольована домішка хрому.

Висновки

Метод високотемпературного твердофазного синтезу є ефективним способом отримання полікристалічних оксидів $Gd_3Ga_5O_{12}$ активованих іонами Tb^{3+} . Досліджуваний фосфор демонструє ефективне випромінювання у всій видимій ділянці спектра під дією високоенергетичного збудження Х-променями. Люмінесценція в інтервалі 375-600 нм з максимумом в околі 475 нм як і більш довгохвильове свічення при 800-900 пов'язане із структурними дефектами у ґратці гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$. Свічення з максимумом при $\lambda = 720$ нм пов'язане з переходами ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в іонах

Cr^{3+} , які присутні у сировині як неконтрольована домішка. У спектрах свічення полікристалічних зразків $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ з домішкою тербію 0,1 і 1,0 мол. % при збудженні Х-променями спостерігається набір двох груп ліній в спектральних ділянках 380-480 і 480-650 нм, що відповідають $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_j$ і $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_j$ переходам в іонах Tb^{3+} , відповідно. При концентрації іонів Tb^{3+} 0,1 мол. % переважає “фіолетово-синє” випромінювання (переходи $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_j$) з найбільш інтенсивною смугою в околі 382 нм (переходи $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_6$). При зростанні концентрації Tb^{3+} до 1,0 мол. % спостерігається збільшення інтенсивності “зеленого” свічення (переходи $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_j$) з домінуючою лінією при 545 нм (переходи $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$). При понижених температурах до 90 К відбувається збільшення загальної інтенсивності люмінесценції на всій спектральній ділянці 350-900 нм та незначний перерозподіл відносної інтенсивності окремих смуг свічення.

Криві ТСЛ полікристалів $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ характеризуються наявністю двох складних максимумів за температур 300-425 та 425-550 К. Енергії активації центрів захоплення, розраховані методом початкового підйому та методом “Луцника”, для елементарних максимумів ТСЛ в околі 358, 389, 483 та 510 К, корелюють між собою. Максимуми при 358 та 391 К пов’язані із неконтрольованою домішкою Cr^{3+} , а при 483 та 510 К - із власними дефектами структури пов’язаними з вакансіями кисню. При опроміненні полікристалів $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$: 0,1 і 1,0 мол. % Tb^{3+} , виникають діркові центри Tb^{4+} , які виступають як конкуруючий канал рекомбінації відносно Cr^{4+} , і тим самим призводять до незначного зменшення відносної інтенсивності ТСЛ при температурах 300-425 К. Проте основна світлосума висвічується через неконтрольовану домішку Cr^{3+} в “червоній” ділянці спектра.

Список використаної літератури

1. *Krsmanovic R.* Structural and luminescence investigation on gadolinium gallium garnet nanocrystalline powders prepared by solution combustion synthesis / R. Krsmanovic, V.A. Morozov, O.I. Lebedev, S. Polizzi, A. Speghini, M. Bettinelli, G. Tendeloo // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – P. 325604–9.
2. *Potdevin A.* Tb^{3+} -doped yttrium garnets: Promising tunable green phosphors for solid-state lighting / A. Potdevin, G. Chadeyron, R. Mahiou // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – Vol. 490. – P. 50–53.
3. *Reshmi C.P.* Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Gd}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) garnets / C.P. Reshmi, S.S. Pillai, K.G. Suresh, M.R. Varma // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324. – P. 1962–1966.
4. *Valiev U.* Magneto-optics of the luminescent transitions in Tb^{3+} : $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ / U. Valiev, J. Gruber, I. Ivanov, G. Burdick, [et al.] // *Optical Materials*. – 2015. – Vol. 46. – P. 282-291.
5. *Guo K.* Comparative study on photoluminescence of amorphous and nano-crystalline YAG: Tb phosphors prepared by a combustion method / K. Guo, M. Huang, H. Chen, X. Yang, J. Zhao // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2012. – Vol. 358. – P. 88–92.
6. *Choe J.Y.* Cathodoluminescence study of novel sol-gel derived $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}_x$ phosphors / J.Y. Choe, D. Ravichandran, S.M. Blomquist [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2001. – Vol. 93. – P. 119-128.

7. *Костик Л.* Люмінесцентна спектроскопія іонів Tb^{3+} у полікристалах гадоліній галієвого гранату / Л. Костик, А. Лучечко, О. Цветкова, Т. Теплий // Електроніка та інформаційні технології. – 2013. – Вип. 3. – С. 47-53.
8. *Luzechko A.* Green-Emitting $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ Nanoparticles Phosphor: Synthesis, Structure, and Luminescence / A. Luzechko, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova, O. Kravets // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol. 12: 263. – P. 1-6.
9. *Hellstrom E.E.* Preparation of Gadolinium Gallium Garnet $Gd_3Ga_5O_{12}$ by Solid-state Reaction of the Oxides / E.E. Hellstrom, R.D. Ray II, C. Zhang // Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – Vol. 72. – P. 1376-1381.
10. *Mazur K.* X-ray characterization of GGG homoepitaxial layers with introduced divalent Ni ions / K. Mazur, J. Sarnecki, W. Wierzchowski, K. Wieteska, A. Turos // Radiation Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 80. – P. 1084-1087.
11. *Kostyk L.* Cr-related centers in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystals / L. Kostyk, A. Luzechko, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, B. Kukli?ski // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol. 129. – P. 312-316.
12. *Vasylytsiv V.I.* Luminescence and photoconductivity of gadolinium gallium garnet single crystals irradiated by high-energy electrons and neutrons / V.I. Vasylytsiv, Ya.M. Zakharko, A.O. Matkovskii, D.Yu. Sugak, S.B. Ubizskii, Ya.I. Rym, A.Yu. Gavrilyuk // Phys. Status Solidi A. – 1993. – Vol. 140. – P. 353-361.

Стаття надійшла до редакції 22.09.2017

прийнята до друку 13.12.2017

**RECOMBINATION LUMINESCENCE IN GADOLINIUM
GALLIUM GARNET POLYCRYSTALS DOPED WITH OF Tb³⁺
IONS****A. Luzechko¹, L. Kostyk¹, O. Tsvetkova¹, B. Pavlyk¹**

¹ *Ivan Franko National University of Lviv
Department of Sensor and Semiconductor Electronics
107 Tarnavsky St., 79017 Lviv, Ukraine
e-mail: andriy.luzechko@lnu.edu.ua*

Gadolinium gallium garnet polycrystals (Gd₃Ga₅O₁₂) with an impurity of Tb³⁺ ions at concentrations of 0.1 and 1.0 mol. % have been obtained by high-temperature solid-state reaction synthesis at a temperature of 1200 °C. Luminescence spectra under X-rays excitation and thermally stimulated luminescence curves in the temperature range 90-500 K were investigated. Luminescence spectra have several intense narrow bands in the range of 380-650 nm related with ⁵D₃ and ⁵D₄ → ⁷F_j transitions in Tb³⁺ ions. The main maximum in the emission spectrum of Gd₃Ga₅O₁₂: 0.1 mol. % Tb³⁺ polycrystals is located at λ_m = 382 nm and corresponds to ⁵D₃ → ⁷F₆ transitions in the Tb³⁺ ions. Growing of the Tb³⁺ ions concentration from 0.1 to 1.0 mol. % leads to an increase in the intensity of the "green" emission lines in the spectral region of 480-650 nm with the most intense line at 546 nm (⁵D₄ → ⁷F₅ transitions). Weak emissions of the matrix and Cr³⁺ uncontrolled impurities (⁴T₂ → ⁴A₂ transitions) are observed together with the activator luminescence. The temperature lowering to 90 K leads to an increase in the total emission intensity in the wide spectral region of 350-900 nm. The TSL curves of the Gd₃Ga₅O₁₂: Tb³⁺ polycrystals with 0.1 and 1.0 mol. % of terbium ions are characterized by the presence of two complex maxima in the vicinity of T ~ 360 and 460 K. The spectral composition of TSL is preferably represented by the luminescence of the uncontrolled chromium impurity. The influence of Tb³⁺ ions concentration on the TSL curves of Gd₃Ga₅O₁₂ garnet is discussed. In particular, an increase in the concentration of Tb³⁺ ions leads to a slight decrease in the relative intensity of the complex low-temperature maximum. Using the method of sequential temperature cleaning, the deconvolution of the TSL curve on the elementary components has been performed. The first two elemental maxima are due to the presence in the raw material of uncontrolled Cr³⁺ impurities. The complex high-temperature maximum at T = 490 K is related to the host defects of the crystalline lattice. The mechanisms of radiative recombination are proposed. The activation energies of trap centers that correspond to the elementary maxima of the TSL have been estimated.

Key words: Gd₃Ga₅O₁₂ garnet, Tb³⁺ ions, emission spectra, thermally stimulated luminescence curves, activation energy

**РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В
ПОЛИКРИСТАЛЛАХ ГАДОЛИНИЙ ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА
АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ**

А. Лучечко¹, Л. Костык¹, О. Цветкова¹, Б. Павлык¹

¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко
кафедра сенсорной и полупроводниковой электроники
ул. Ген. Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина
e-mail: andriy.luchechko@lnu.edu.ua*

Поликристаллы гадолиний галлиевого граната ($Gd_3Ga_5O_{12}$) с примесью ионов Tb^{3+} получено методом высокотемпературного твердофазного синтеза при температуре 1200 °С. Исследованы спектры свечения при возбуждении X-лучами и кривые термостимулированной люминесценции в температурном интервале 90-500 К. Спектры свечения представлены рядом интенсивных узких полос в спектральной области 380-650 нм, которые соответствуют 5D_3 и $^5D_4-^7F_j$ переходам в ионах Tb^{3+} . Увеличение концентрации ионов Tb^{3+} от 0,1 до 1,0 мол. % приводит к возрастанию интенсивности линий "зеленого" свечения в спектральной области 480-650 нм. Наряду с люминесценцией активатора наблюдается слабое свечение матрицы и неконтролируемой примеси Cr^{3+} . Обсуждается влияние ионов Tb^{3+} на кривые ТСЛ граната $Gd_3Ga_5O_{12}$. Предложены механизмы излучательной рекомбинации. Оценены энергии активации ловушек, которые соответствуют элементарным максимумам ТСЛ.

Ключевые слова: гранат $Gd_3Ga_5O_{12}$, ионы Tb^{3+} , спектры свечения, кривые термостимулированной люминесценции, энергия активации