

УДК 535.37, 548

ЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ ІОНІВ Tb³⁺ У ПОЛІКРИСТАЛАХ ГАДОЛІНІЙ ГАЛІЄВОГО ГРАНАТУ

Л. Костик, А. Лучечко, О. Цветкова, Т. Теплий

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна.
luchechko@electronics.lnu.edu.ua*

Досліджено спектрально-люмінесцентні та кінетичні характеристики гадоліній-галієвого гранату з домішкою тербію в температурному інтервалі 85–295 К. Спектри фотолюмінесценції мають низку інтенсивних вузьких смуг у спектральній ділянці 480–690 нм (зелена люмінесценція), які відповідають ⁵D₄→⁷F₁-переходам в іонах Tb³⁺. З'ясовано, що в полікристалах, на відміну від монокристалів, формується один тип центрів свічення, пов'язаних з активатором Tb³⁺. Співвідношення між інтенсивностями смуг фотолюмінесценції не відрізняються у разі збудження у *f-d* смузі (перехід в іонах Tb³⁺) або на λ_m=314 нм (⁸S_{7/2} → ⁶P_{7/2}-перехід в іонах Gd³⁺).

Ключові слова: гранат Gd₃Ga₅O₁₂, люмінесценція, спектри збудження, іони активатора Tb³⁺.

Люмінофори на базі складних оксидів зі структурою граната з домішками тривалентних іонів рідкісноземельних (РЗ) металів використовують у вигляді монокристалів, керамік, порошоків і тонких плівок [1–5]. Перевагами керамічних фосфорів порівняно з монокристалічними є те, що вони більш технологічні, дешевші, ніж їхні об'ємні аналоги, та забезпечують рівномірний розподіл великих концентрацій домішки в об'ємі. Порівняно з порошоківими люмінофорами кераміки мають вищу густину (до 99,9 % від рентгеноструктурної), а також високу механічну стійкість. Для виготовлення комерційного фосфору Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺ зазвичай використовують високотемпературні (*T* > 1 400 °С) твердофазові реакції.

Висока температура синтезу призводить до труднощів в отриманні однофазових зразків та виникнення дефектів, які можуть знизити конверсійну ефективність фосфорів. Можливість отримання високоякісних монокристалів на базі гадоліній-галієвого гранату (Gd₃Ga₅O₁₂), досконаліших порівняно з Y₃Al₅O₁₂, забезпечує їхнє застосування як підкладкових матеріалів для нарощування епітаксійних плівок. Гранати Gd₃Ga₅O₁₂, активовані домішками тривалентних РЗ іонів, відомі як ефективні лазерні, люмінесцентні та сцинтиляційні матеріали.

Спектроскопічні властивості йона Tb³⁺ вивчали в монокристалах, епітаксійних плівках та стеклах [3, 6, 7]. Водночас спектрально-люмінесцентні властивості йонів тербію в кераміках Gd₃Ga₅O₁₂ вивчені недостатньо.

Наша мета – дослідження фотолюмінесцентних властивостей активаторних іонів Tb^{3+} у діапазоні температур 85–300 К, у гранатах $Gd_3Ga_5O_{12}$, отриманих за керамічною технологією.

Полікристалічні кераміки синтезували за стандартною технологією високотемпературного твердофазового синтезу з суміші оксидів, Gd_2O_3 і $\beta-Ga_2O_3$ (марки ОСЧ). Домішку вводили у вигляді оксиду Tb_4O_7 . Вміст домішки Tb^{3+} становив 0,1–1,0 мол. %. Шихту перемішували і подрібнювали до отримання однорідної дрібнодисперсної маси. Із суміші оксидів у сталевій прес-формі під тиском 150 кГ/см^2 пресували заготовки у вигляді таблеток діаметром 8 мм і висотою 1,0–1,5 мм, які спікали за температури 1200°C протягом 10–12 год на повітрі.

Рентгеноструктурні дослідження отриманих керамічних зразків проводили у міжфакультетській лабораторії рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе, мод Дебая–Шеррера ($CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання). Аналізували дифрактограми з використанням пакета програм STOE WinXPOW. З'ясовано, що синтезовані кераміки однофазові й мають набір максимумів, які відповідають гранатовій фазі. Середній розмір зерен у полікристалічних зразках $Gd_3Ga_5O_{12} : Tb^{3+}$, розрахований з використанням формули Шеррера, становив $\sim 10 \text{ мкм}$.

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ), її збудження та кінетику загасання люмінесценції досліджували в неполяризованому світлі в температурному діапазоні 85–295 К. Спектрально-люмінесцентні властивості вивчали на вимірювальній установці фірми Ekspla (Литва) на базі твердотільного лазера PL 2143A/SS і оптичного параметричного генератора PG 401/SH. Реєстрацію проводили за допомогою спектрографа 2501S (Bruker Optics, США) і камери C4334-01 (Hamamatsu, Японія).

Відомо, що в структурі граната є три типи катіонних позицій: додекадричні (к.ч.8), октадричні (к.ч.6) і тетрадричні (к.ч.4) (рис. 1). Фотоактивні йони РЗ металів, зокрема йони Tb^{3+} , локалізуються у додекадричних місцях з орторомбічною симетрією, яку описує точкова група $D_2 (222)$. У нашому випадку йони Tb^{3+} заміщають Gd^{3+} .

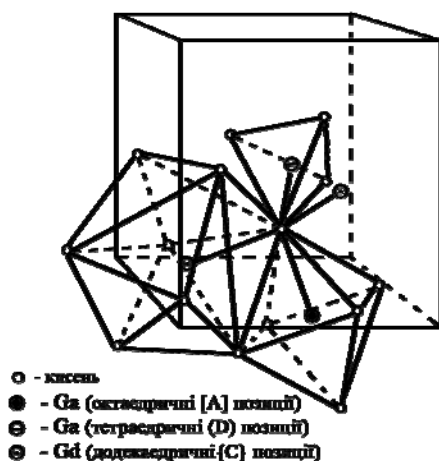


Рис. 1. Кристалічна структура гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$

Конфігурації $4f^8$ в іонах Tb^{3+} відповідає основний рівень 7F_6 , а збудженою конфігурацією є $4f^75d$, якій відповідають два мультиплети $^7D_{5-1}$ [8]. Найінтенсивнішими є переходи між електронними станами з однаковою мультиплетністю. Тому в спектрах іонів Tb^{3+} в УФ ділянці спектра повинні простежуватися інтенсивні широкі $f-d$ смуги поглинання та вузькі малоінтенсивні смуги поглинання $4f-4f$ -переходів.

У спектрах збудження ФЛ полікристалічного гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1 мол. % Tb^{3+} за температури $T = 85$ К спостерігають дві інтенсивні широкі смуги, зумовлені дозволивим ($\lambda_m = 266$ нм) і забороненим за спіном ($\lambda_m = 295$ нм) $4f-5d$ -переходом в іонах Tb^{3+} та малоінтенсивні вузькі смуги ($\lambda_m = 314, 308$ нм), які зачисляють до $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2,5/2}$ переходів в іонах Gd^{3+} (рис. 2).

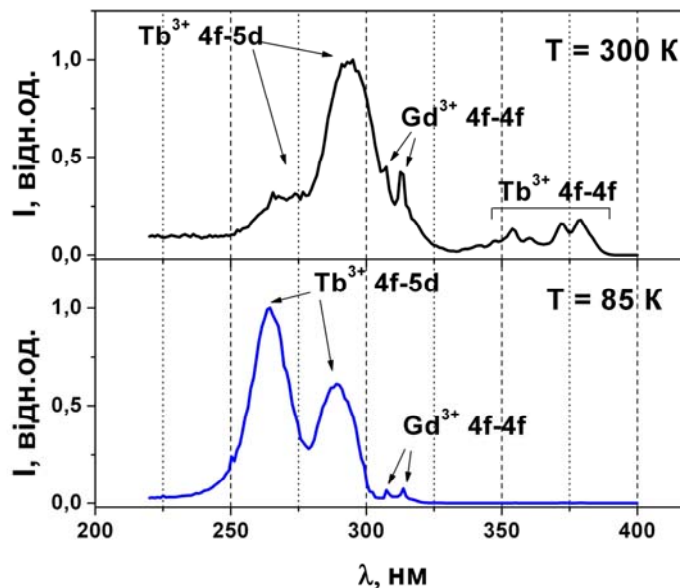


Рис. 2. Спектри збудження фотолюмінесценції полікристалічного гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1 мол. % Tb^{3+} за температури 85 та 300 К.

Підвищення температури до кімнатної призводить до помітного зниження ефективності збудження ФЛ у $4f-5d$ смузі з максимумом $\lambda_m = 266$ нм і відносного зростання інтенсивності вузьких смуг, зумовлених $f-f$ -переходами в іонах Gd^{3+} та іонах Tb^{3+} (на спектральній ділянці поблизу 340–380 нм), які належать до переходів $^7F_6 \rightarrow ^5G_5$, $^5L_{10}$, 5G_6 і 5D_3 з $\lambda_m = 354, 360, 372$ і 379 нм, відповідно.

На рис. 3 показано спектри ФЛ керамік $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} з вмістом домішки 1 мол. % за кімнатної температури та температури рідкого азоту.

Спектри ФЛ мають низку інтенсивних вузьких смуг у спектральній ділянці 480–690 нм (зелена люмінесценція), які відповідають $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ -переходам в іонах Tb^{3+} . На ділянці спектра 380–480 нм спостерігають малоінтенсивні лінії з максимумами на довжинах хвиль $\lambda_m = 384, 420$ і 440 нм, які зумовлені $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ та $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ і $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ -переходами (голуба люмінесценція). Інтенсивність цієї групи ліній значно залежить від

концентрації активатора. Зі збільшенням вмісту домішки Tb^{3+} унаслідок крос-релаксаційних процесів збільшується інтенсивність емісії з 5D_4 -рівня і зменшується з 5D_3 -рівня. Зазначимо, що спектри за низької та кімнатної температури принципово не відрізняються один від одного.

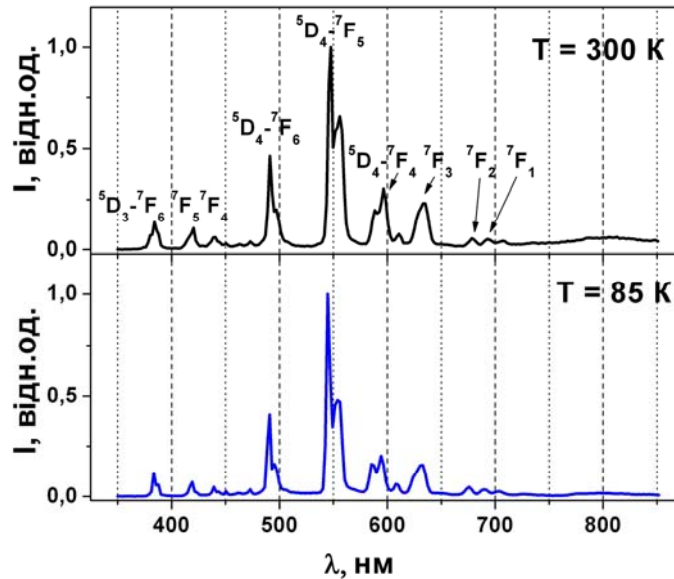


Рис. 3. Спектри ФЛ керамік $Gd_3Ga_5O_{12}: Tb^{3+}$ з вмістом домішки 1 мол. % за кімнатної температури та температури рідкого азоту

Зниження температури до рідкого азоту призводить до зростання загальної інтенсивності зеленої люмінесценції з домінуючою лінією при $\lambda_m = 546$ нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -перехід), амплітуда якої зростає приблизно в два–три рази.

Криві загасання ФЛ іонів Tb^{3+} у зеленій ділянці спектра (перехід ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) показано на рис. 4. Кінетика загасання має одноекспоненціальний характер у температурному діапазоні 85–300 К. Час загасання активаторної люмінесценції становить $\tau = 2,4$ і $1,95$ мс за $T = 300$ і 85 К, відповідно. Це свідчить про те, що у $Gd_3Ga_5O_{12}: Tb^{3+}$ формується один тип центрів свічення, пов'язаних з активатором Tb^{3+} .

Аналіз спектрів ФЛ та її збудження засвідчив, що характер розщеплення рівнів і співвідношення між інтенсивностями смуг не відрізняються в разі збудження у $f-d$ смузі поглинання або на $\lambda_m = 314$ нм (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ -перехід в іонах Gd^{3+}). Водночас ефективність ФЛ помітно знижується у випадку збудження у $f-d$ смузі поглинання на довжині хвилі $\lambda_m = 266$ нм з підвищенням температури від 85 до 300 К (див. рис. 2). Це можна пов'язати зі зсувом краю фундаментального поглинання у довгохвильову ділянку з підвищенням температури до кімнатної та зростанням імовірності термоактиваційних переходів між $f-d$ -рівнем ($\lambda_m = 266$ нм) іона Tb^{3+} і зоною провідності. У цьому випадку процес збудження люмінесценції частково відбуватиметься рекомбінаційним способом. Оскільки іон Tb^{3+} є центром локалізації дірок [9], то активаторна люмінесценція може збуджуватися рекомбінацією електронів із локалізованою біля Tb^{3+} діркою з подальшим передаванням

енергії збудження йонам Tb^{3+} . Водночас частина електронів може рекомбінувати безвипромінювально.

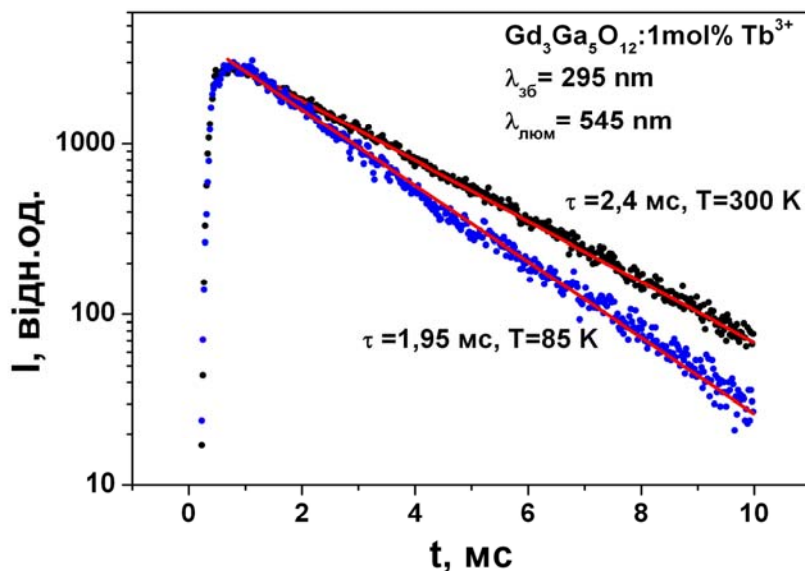


Рис. 4. Криві загасання ФЛ іонів Tb^{3+} у зеленій ділянці спектра з максимумом 546 нм (перехід ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) у полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$.

Сенсибілізацію активаторної люмінесценції йонами Gd^{3+} пояснюють безвипромінювальним перенесенням енергії на верхні збуджені рівні йонів Tb^{3+} з подальшим випромінюванням у разі переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ [10].

Загалом можна зробити висновок, що йон Tb^{3+} в гадоліній-галієвому гранаті зберігає ефективність люмінесценції та її спектральний розподіл у діапазоні температур 85–300 К, що забезпечує стабільність люмінесцентних параметрів фосфорів, виготовлених на базі цього матеріалу.

1. Mazur P. Formation of nanostructured Tb^{3+} doped aluminium garnets by the glycol route / P. Mazur, D. Hreniak, J. Niittykoski et al. // Mater. Sci – 2005. – Vol. 23, N 1. – P. 261–268.
2. Choe J.Y. Cathodoluminescence study of novel sol-gel derived $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Tb_x$ phosphors / J.Y. Choe, D. Ravichandran, S. M. Blomquist et al. // J. Lumines. – 2001. – N 93. – P. 119–128.
3. Васильев Н.В. Спектрально-люмінесцентные свойства эпитаксиальных пленок гадолиний-галлиевого граната, легированных тербием / Н.В. Васильев, В.В. Рандошкин, В.Н. Колодинов и др. // Физика тв. тела. – 2007. – Т. 49, вып. 3. – P. 460–464.

4. *Kostyk L.* Cr-related centers in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystals / L. Kostyk, A. Luccheko, Ya. Zakharko Ya. et al. // *J. Lum.* – 2009. – Vol. 129. – P. 312–316.
5. *Kostyk L.* Preparation and luminescence properties of $Gd_3Ga_5O_{12}$ nanocrystalline garnet / L. Kostyk, A. Luccheko, O. Tsvetkova et al. // *Chem. Met. Alloys.* – 2011. – Vol. 4. – P. 77–80.
6. *Koningstein J.A.* Energy Levels and Crystal-Field Calculations of Europium and Terbium in Yttrium Aluminum Garnet / J.A. Koningstein // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136. – P. A717–A725.
7. *Bunuel M.A.* Optical properties of Tb^{3+} -doped Rb_2KInF_6 elpasolite / M.A. Bunuel, L. Lozano, J.P. Chaminade et al. // *Optical Materials.* – 1999. – Vol. 13, Is. 2. – P. 211–223.
8. *Bayerer R.* Electron-phonon relaxation in 5D_4 of Tb^{3+} in yttrium aluminium garnet / R. Bayerer, W. Schneider, J. Heber, D. Mateika // *Condensed Matter. Phys. B.* – 1986. – Vol. 64, Is. 2. – P. 195–199.
9. *Kostyk L.V.* Effect of Defects of a Crystal Lattice on Luminescence properties of Tb^{3+} in Calcium- Gallium- Germanium Garnet Crystals / L.V. Kostyk, A.E. Nosenko, V.V. Kravchishin // *Sol. Stat. Spectroscopy.* – 1997. – Vol. 82, N 4. – P. 593–597.
10. *Горохова Е.И.* Люминесцентные свойства керамик на основе оксисульфида гадолиния, легированного тербием / Е.И. Горохова, В.А. Демиденко, С.Б. Михрин и др. // *Оптич. журн.* – 2003. – № 10. – С. 10–16.

LUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF Tb^{3+} IONS IN POLYCRYSTALS OF GADOLINIUM GALLIUM GARNE

L. Kostyk, A. Luccheko, O. Tsvetkova, T. Teplyy

*Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavsky St., UA–79017 Lviv, Ukraine
luccheko@electronics.lnu.edu.ua*

Spectral-luminescent and kinetic properties of gadolinium gallium garnet doped with terbium in the temperature range 85–295 K were investigated. The photoluminescence spectra are characterized by a series of intense narrow bands in the spectral region 480–690 nm (green luminescence), which are corresponded to $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ -transitions in ions Tb^{3+} . It is shown, that in polycrystals, in contrast to single crystals, one type of luminescence centers associated with Tb^{3+} activator is formed. The correlation between the photoluminescence intensities do not differ in case of excitation in the $f-d$ band (transition in Tb^{3+} ions) or $\lambda_m = 314$ nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ - transition in Gd^{3+} ions).

Key words: garnet $Gd_3Ga_5O_{12}$, luminescence, excitation spectra, Tb^{3+} activator ions.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ Tb³⁺
В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ ГАДОЛИНИЙ ГАЛИЕВОГО ГРАНАТА**

Л. Костык, А. Лучечко, О. Цветкова, Т. Теплый

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Ген. Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина.
luchechko@electronics.lnu.edu.ua*

Исследовано спектрально-люминесцентные и кинетические характеристики гадолиний-галлиевого граната с примесью тербия в температурном интервале 85–295 К. Спектры фотолюминесценции имеют ряд интенсивных узких полос в спектральной области 480–690 нм (зеленая люминесценция), которые отвечают $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ -переходам в ионах Tb³⁺. Показано, что в поликристаллах, в отличие от монокристаллов, формируется один тип центров свечения, обусловленных активатором Tb³⁺. Соотношения между интенсивностями полос фотолюминесценции сохраняется в случае возбуждения в $f-d$ полосе (переходы в ионах Tb³⁺) или на $\lambda_m = 314$ нм ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ -переход в ионах Gd³⁺).

Ключевые слова: гранат Gd₃Ga₅O₁₂, люминесценция, спектры возбуждения, ионы активатора Tb³⁺.

Стаття надійшла до редколегії 14.01.2013

Прийнята до друку 16.01.2013