

УДК 535.33; 535.37:548

DOI: <https://doi.org/10.30970/eli.14.7>

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОЛІКРИСТАЛІВ ГАДОЛІНІЙ ГАЛІЄВОГО ГРАНАТУ З ДОМІШКОЮ ІОНІВ ТЬ³⁺

Л. Костик¹, А. Лучечко¹, О. Цветкова¹, В. Васильців¹, І. Сиворотка²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра сенсорної та напівпровідникової електроніки
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна.

lyudmyla.kostyk@lnu.edu.ua

²Науково виробниче підприємство «Карат»,
вул. Стрийська, 202, 79031, Львів, Україна

Методом високотемпературного твердофазного синтезу з суміші оксидів Gd₂O₃ і β-Ga₂O₃ отримано концентраційну серію полікристалів гадоліній галієвого гранату (Gd₃Ga₅O₁₂), легованих іонами Tb³⁺. Досліджено спектри фотолюмінесценції, збудження та кінетичні характеристики люмінесценції. Спектри збудження люмінесценції полікристалів гадоліній галієвого гранату з домішкою тербію представлено широкими *f-d* смугами іонів Tb³⁺, вузькими смугами, зумовленими переходами в іонах Gd³⁺, та смугою поглинання дефектів матриці. Вивчено вплив вмісту Tb³⁺ на співвідношення інтенсивностей груп ліній в “блакитній” (переходи ⁵D₃→⁷F_j) та “зеленій” (переходи ⁵D₄→⁷F_j) ділянках спектру. Обговорюються механізми перенесення енергії збудження від матриці до активаторних центрів Tb³⁺.

Ключові слова: гранат Gd₃Ga₅O₁₂, фотолюмінесценція іонів Tb³⁺, спектри збудження, кінетика загасання

Вступ.

Оксидні матеріали зі структурою граната, леговані іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), широко вивчаються завдяки їх широкому застосуванню для створення люмінесцентних ламп, світлодіодів, дозиметрів, лазерів, детекторів, скінтіляторів, дисплеїв та датчиків температури [1-4]. Кристали гранатів леговані іонами тербію, зокрема гадоліній галієвий гранат, становлять інтерес для розробників лазерів видимого та ІЧ-діапазонів та для створення екранів для візуалізації зображень. Наведені вище застосування викликають інтерес до досліджень, спрямованих на встановлення природи люмінесценції та механізмів передачі енергії збудження від матриці до центрів люмінесценції.

Оптичні спектри тривалентних іонів РЗЕ характеризуються лінійчатою атомоподібною структурою та тривалими часами загасання люмінесценції, пов'язаними з *4f-4f* переходами. Симетрія кристалічного поля в різних кристалах визначає кількість ліній тонкої структури та їх відносну інтенсивність, обумовлену правилами відбору для переходів між штарківськими рівнями. Від енергії випромінювання РЗЕ іона та кількості енергетичних рівнів у люмінесцентних матеріалах залежить можливість їх практичного застосування [5,6].

У іонах Tb^{3+} спостерігаються характерні випромінювальні електронні переходи з 5D_4 і 5D_3 мультиплетів на нижні 7F_J мультиплети $4f^8$ конфігурації. Відомо [6], що випромінювальні переходи в іонах Tb^{3+} можуть бути збуджені різними способами:

- в смуги, зумовлені $4f-4f$ переходами в межах $4f^8$ конфігурації ($^5D_3-^7F_1$). Слід відзначити, що це не приводить до високого виходу люмінесценції через незначне поглинання в заборонених по парності смугах, зумовлених $f-f$ переходами;
- за допомогою міжконфігураційних $4f^8-4f^75d^1$ переходів. Для іонів Tb^{3+} характерна невелика енергетична різниця між рівнями основної $4f^8$ і збудженої $5d$ -конфігурації, в результаті чого інтенсивні $f-d$ - смуги поглинання знаходяться у доступній спектральній ділянці;
- фотонами з енергією більшою за ширину забороненої зони матриці. Збудження центра свічення електронно-дірковою парою, яка при цьому виникає, може відбуватися за звичайним рекомбінаційним механізмом, який полягає в послідовному захопленні іоном Tb^{3+} дірки та електрона;
- при збудженні в смугі поглинання дефектів матриці. Енергія, поглинена дефектом, може бути перенесена до домішкового іона Tb^{3+} , якщо відстань між ними є досить мала.

Спектроскопічні властивості іона Tb^{3+} в монокристалах та плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$ вивчалися в роботах [7, 8]. Крім того, в [9,10] нами були представлені спектрально-люмінесцентні дослідження мікро- і нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}:1,0$ мол.% Tb^{3+} . В [9] було з'ясовано, що легування мікрокераміки гадоліній галієвого гранату іонами Tb^{3+} приводить до появи інтенсивної люмінесценції активаторних центрів в "зеленій" ділянці спектру при концентрації іонів тербію, що перевищує 1,0 мол.%. Про результати досліджень рекомбінаційної люмінесценції полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ повідомлялось також в роботі [11].

Дана робота є продовженням цих досліджень і присвячена вивченню спектрів фотолюмінесценції, збудження, а також особливостей кінетики загасання люмінесценції та встановлення механізмів перенесення енергії збудження від матриці до активаторних центрів Tb^{3+} в концентраційній серії полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$, отриманих методом високотемпературного твердофазного синтезу.

Методика експериментальних досліджень

Полікристалічні зразки $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ виготовлялися за стандартною керамічною технологією методом високотемпературного твердофазного синтезу з суміші простих оксидів Gd_2O_3 і $\beta-Ga_2O_3$ марки ОСЧ стехіометричного складу шляхом спікання відповідних оксидів при температурі 1200 °С. Домішка вводилась в шихту у вигляді оксиду Tb_4O_7 . Вміст домішки тербію змінювався в межах $x = 0,05 - 1,5$ мол.%. Більш детально технологія отримання керамічних зразків $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ описана в роботі [12].

Структурні дослідження проводили на дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, мод Дебая-Шеррера (Cu $K\alpha_1$ - випромінювання, $\lambda = 1,5406$ нм) в міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу. Аналіз дифрактограм здійснювався з використанням пакету програм STOE WinXPOW. Було встановлено, що синтезовані кераміки однофазні і мають набір максимумів, який відповідає гранатовій фазі з параметром комірки: $a = 12,3782$ Å. Середній розмір зерен у полікристалічних

зразках $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$, розрахований з використанням формули Шеррера, становив $\sim 10-20$ мкм.

$$D = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

де λ - довжина хвилі X- випромінювання ($Fe\ k_{\alpha}$ - випромінювання, $\lambda = 0,64$ нм), θ - кут дифракції, β - півширина дифракційного максимуму, D - розмір зерна. Для визначення розміру зерна аналізували найінтенсивніший максимум гранатової фази при $2\theta = 32,315^\circ$.

Морфологію поверхні полікристалів гадоліній галієвого гранату досліджували в лабораторії "Скануючої електронної мікроскопії та мікроаналізу" (Науково-технічний навчальний центр низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. І. Франка) з використанням растрового електронного мікроскопа марки РЕММА-102-02.

Спектрально-люмінесцентні властивості $Gd_3Ga_5O_{12}$, активованого іонами Tb^{3+} , досліджували в неполяризованому світлі на спектрофлуориметрі СМ 2203 за кімнатної температури. Кінетику загасання люмінесценції вивчали на установці фірми Ekspla (Литва) на базі наносекундної лазерної системи NT342UV. Реєстрацію проводили за допомогою монохроматора MS3504і та фотопомножувача R928 (Hamamatsu, Японія).

Експериментальні результати та обговорення

На рис. 1 представлено типову фотографію, отриману за допомогою РЕМ. На фотографії видно, що поверхня зразків є достатньо однорідною. Середній розмір зерен становить $d \sim 20$ мкм. Майже всі частинки мають сферичну форму, що може бути пов'язано з виникненням агломерацій за рахунок менших частинок $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ під час спікання зразків при температурі $1200^\circ C$.

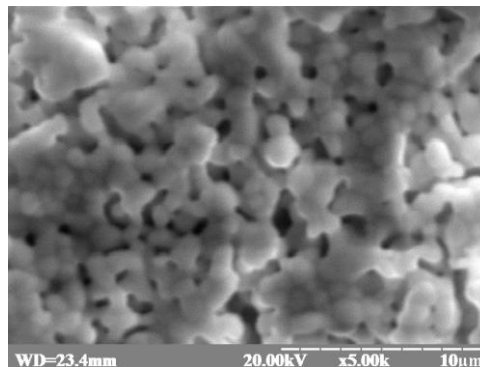


Рис.1. Зображення полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ отриманих методом високотемпературного твердофазного синтезу при $T=1200^\circ C$.

На рис.2 та рис.3 показано спектри збудження фотолюмінесценції полікристалічних зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$ при різних концентраціях домішкових іонів Tb^{3+} . Як видно з рис. 2 у спектрі збудження люмінесценції при реєстрації у "фіолетовій" ділянці спектру на $\lambda_{\text{люм}}=384$ нм спостерігаються три широкі смуги поглинання з максимумами на 230, 266 і 295 нм.

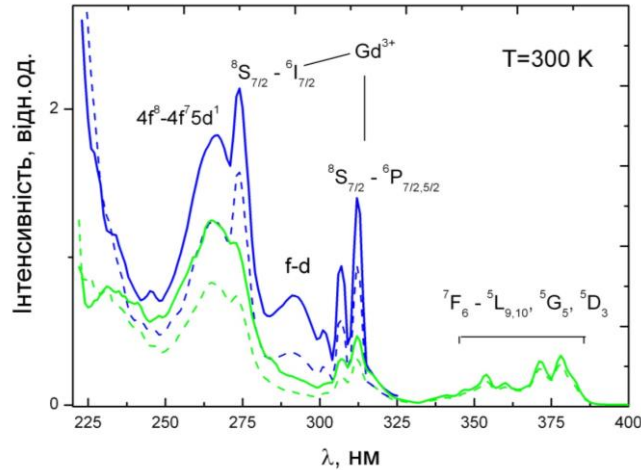


Рис.2. Спектр збудження люмінесценції керамік $Gd_3Ga_5O_{12}$ з домішкою Tb^{3+} при реєстрації на $\lambda_{\text{люм}}=384$ нм (синя лінія, перехід ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$) та $\lambda_{\text{люм}}=546$ нм (зелена лінія, перехід ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) для різних концентрацій іонів Tb^{3+} : (0,05 мол. % - штрихована лінія; 0,1 мол. % - суцільна лінія).

Відомо, що конфігурації $4f^8$ відповідає основний рівень 7F_6 , а збудженими конфігураціями є $4f^75d$, $4f^76s$, $4f^76p$ [13,14]. Електронна конфігурація $4f^5d$ вільного іона Tb^{3+} має два мультиплети: ${}^7D_{5-1}$ зі спіновим числом $S = 3$ і ${}^9D_{2-6}$ зі спіновим числом $S = 4$. Переходи з основного рівня 7F_6 ($S = 3$) між рівнями однакової мультиплетності, тобто на ${}^7D_{5-1}$ дозволені, а на рівні збудженої конфігурації ${}^9D_{2-6}$ ($S=4$) заборонені по спіну. В спектрах збудження найбільш інтенсивними будуть смуги, що відповідають дозволеним переходам. Тому, домінуюча широка смуга збудження люмінесценції з максимумом на $\lambda_m \sim 266$ нм, інтенсивність якої зростає зі збільшенням вмісту домішки Tb^{3+} , відповідає дозволеному міжконфігураційному електричному дипольному переходу $4f^8 ({}^7F_6) \rightarrow 4f^7 ({}^8S)5d ({}^7D_{5-1})$ іонів Tb^{3+} . Аналогічні смуги поглинання спостерігалися і в плівках гадоліній галієвого гранату та інших гранатах, легованих іонами Tb^{3+} [15, 16]. Менш інтенсивну широку смугу з максимумом на довжині хвилі $\lambda_m \sim 295$ нм можна пов'язати із забороненим по спіну $4f-5d$ переходом $4f^8 ({}^7F_6) \rightarrow 4f^7 ({}^8S)5d ({}^7D_{6-1})$. На довгохвильовому "крилі" широких $4f-5d$ смуг спостерігаються достатньо інтенсивні вузькі смуги на $\lambda_m \sim 274$ нм та 302, 307, 312 нм, зумовлені відомими ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I$, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2,7/2}$ переходами в іонах Gd^{3+} [9]. У спектрі збудження фотолюмінесценції різко зростає ефективність збудження в області краю фундаментального поглинання, на фоні якого виникає слабкий максимум на $\lambda_m \sim 235$ нм. Цей максимум, який пов'язаний з дефектами кристалічної ґратки, спостерігався і в бездомішкових зразках [17].

При реєстрації на "зеленій" лінії ($\lambda_{\text{люм}}=546$ нм) спектр збудження також містить, як і у випадку "фіолетового" свічення, три аналогічні широкі смуги, однак ефективність збудження в іонах Gd^{3+} є значно меншою (рис.3). У більш довгохвильовій ділянці цього спектра виникає серія вузьких малоінтенсивних смуг з $\lambda_m = 354, 360, 372$ і 379 нм, які належать переходам ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5, {}^5L_{10}, {}^5G_6$ і 5D_3 в іонах Tb^{3+} відповідно.

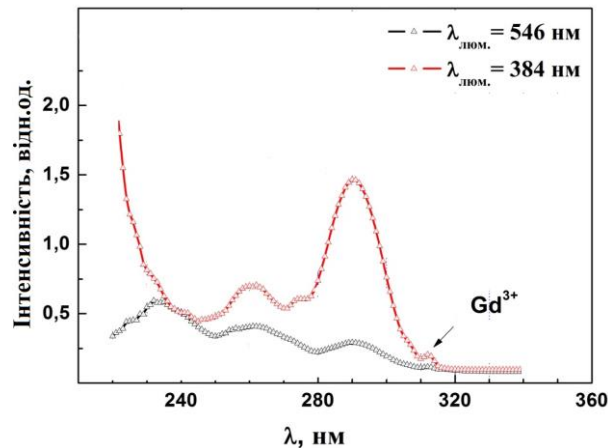


Рис.3. Спектр збудження люмінесценції керамік $Gd_3Ga_5O_{12}$ для концентрації домішки Tb^{3+} 1 мол. % при ресстрації на $\lambda_{\text{люм}}=384$ нм (перехід ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$) та $\lambda_{\text{люм}}=546$ нм (перехід ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$).

Збільшення вмісту легуючої домішки до 1 мол. % в зразках $Gd_3Ga_5O_{12}$ приводить до зростання інтенсивності широких $4f-5d$ смуг та зменшення ефективності збудження, в смугах, зумовлених переходами в іонах Gd^{3+} (див. рис.3). При цьому в спектрі збудження “фіолетового” свічення на ($\lambda_{\text{люм}}=384$ нм) збільшується відносна інтенсивність смуги з максимумом на довжині хвилі $\lambda_m \sim 295$ нм і зростає ефективність збудження люмінесценції в області довгохвильового краю поглинання матриці. В спектрі збудження “зеленої” люмінесценції на $\lambda_{\text{люм}}=546$ нм більш чітко проявляється смуга поглинання на $\lambda_m \sim 235$ нм, яка приписується дефектам матриці, і яка ймовірно зумовлена передачею енергії збудження іонам Tb^{3+} через рівень 5D_3 . Водночас ефективність фотолюмінесценції помітно знижується у випадку збудження у $f-d$ смугах поглинання.

Спектри фотолюмінесценції концентраційної серії полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ ($C_{Tb^{3+}} = 0,05-0,4$ мол.%) представлені на рис.4. В спектрах люмінесценції спостерігається дві групи ліній: в “блакитній” (380–480 нм) і в “зеленій” ділянках спектру (більше 480 нм). Лінії випромінювання в “блакитній” ділянці спектру пов’язані з переходами зі збуджених станів на основні ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$, а в “зеленій” – з переходами ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$.

На ділянці спектра 380–480 нм спостерігаються інтенсивні групи ліній з основними максимумами на довжинах хвиль $\lambda_m = 386, 421$ і 440 нм, які належать ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6, {}^7F_5$ і 7F_4 -переходами відповідно. Домінуючою є “фіолетова” смуга з $\lambda_{\text{мах.}}=384$ нм, що відповідає переходу ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$. “Зелена” серія смуг з основними максимумами на довжинах хвиль $\lambda_m = 491, 546, 593$ та 625 нм зумовлена переходами ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3$. Співвідношення інтенсивностей цих груп ліній суттєво залежить від концентрації тербію. Випромінювання в “блакитній” ділянці спектру ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ домінує при низькому вмісті іонів тербію. При збільшенні концентрації іонів Tb^{3+} росте інтенсивність як “фіолетового”, так і “зеленого” свічення, а при 0,3 мол. % амплітуда “фіолетового” випромінювання досягає максимуму. Як видно з рис.5 при подальшому збільшенні концентрації збільшується інтенсивність випромінювання з 5D_4 -рівня і зменшується з 5D_3 -рівня внаслідок крос-релаксаційних процесів, які описуються рівнянням [18]:

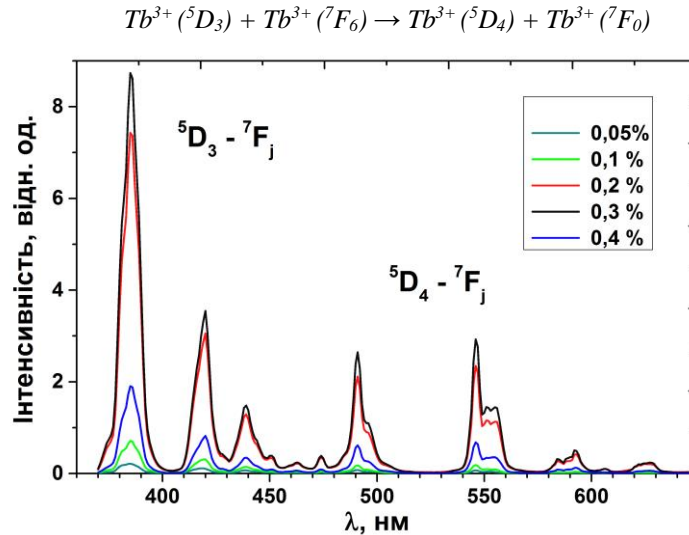


Рис.4. Спектри люмінесценції полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ ($C_{Tb^{3+}} = 0,05-0,4$ мол. %) при збудженні на $\lambda=295$ нм.

Крос-релаксаційні процеси приводять до зростання загальної інтенсивності “зеленої” люмінесценції з домінуючою лінією при $\lambda_m = 546$ нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -перехід) і при концентрації домішки 1 мол. %, у $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ переважає свічення у “зеленій” ділянці спектру (рис. 5).

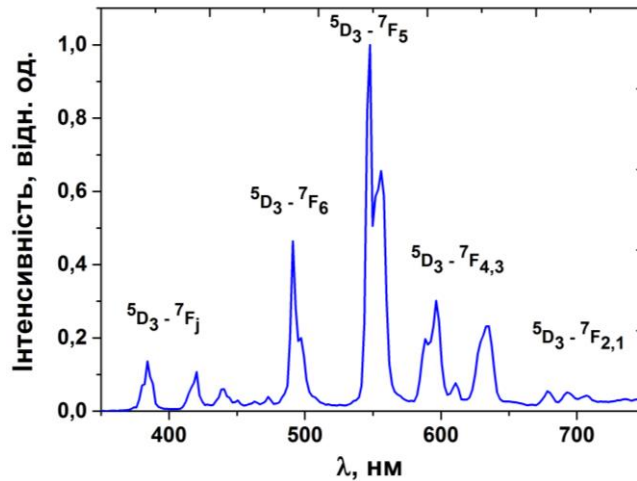


Рис.5. Спектр свічення полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1,0 мол % Tb^{3+} при збудженні на $\lambda=295$ нм.

Як видно з рис.5 амплітуда домінуючої смуги “зеленої” люмінесценції 546 нм (перехід $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) приблизно на порядок більша, ніж амплітуда основної “фіолетової” смуги з $\lambda_{max.}=384$ нм. Аналіз спектрів ФЛ та її збудження засвідчив, що форма спектру

активаторної люмінесценції, характер розщеплення рівнів і співвідношення між інтенсивностями смуг не відрізняються для випадку збудження у $f-d$ смузі поглинання іонів Tb^{3+} чи смугах, що зумовлені переходами в іонах Gd^{3+} , або смузі поглинання дефектів матриці на $\lambda_m \sim 230$ нм.

На рис. 6 показані криві загасання “фіолетового” випромінювання на переході ${}^5D_3-{}^7F_6$ (384 нм) для зразків $Gd_3Ga_5O_{12}$ з концентраціями іонів Tb^{3+} 0,1 і 1,0 мол. % при збудженні на довжині хвилі 295 нм.

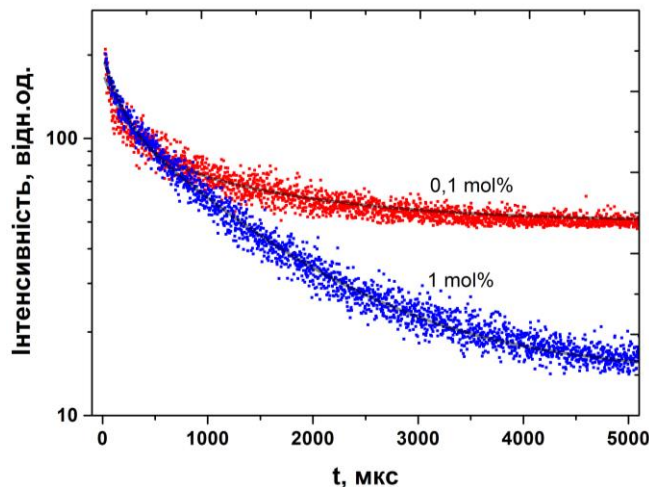


Рис.6. Криві кінетики загасання “фіолетового” випромінювання на переході ${}^5D_3-{}^7F_6$ (384 нм) полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ з концентраціями іонів Tb^{3+} 0,1 і 1,0 мол. % при збудженні на довжині хвилі 295 нм.

Криві загасання можна описати за допомогою подвійної експоненціальної функції:

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2),$$

де A_1, A_2 - константи, τ_1, τ_2 - часи загасання, які становлять $\tau_1 = 0,210$ мкс і $\tau_2 = 1,35$ мкс та $\tau_1 = 0,150$ мкс і $\tau_2 = 1,19$ мкс для концентрацій іонів Tb^{3+} 0,1 і 1,0 мол. % відповідно. Часи загасання τ_1 і τ_2 визначаються вкладом крос-релаксаційних процесів, передачею енергії між рівнями ${}^5D_3, {}^5D_4$ іонів Tb^{3+} та випромінювальною релаксацією енергії, зумовленою переходами ${}^5D_3, {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ відповідно [5, 9,16].

При збільшенні концентрації від 0,1 % Tb^{3+} до 1,0 % Tb^{3+} часи τ_1 і τ_2 зменшуються, що пов'язано з зростанням при цьому швидкості крос-релаксаційних процесів між іонами Tb^{3+} . Вклад крос-релаксаційних процесів передачі енергії між іонами Tb^{3+} можна розраховувати за значеннями τ_1 і τ_2 , отриманими в результаті апроксимації кривих люмінесценції експоненціальними функціями. При збільшенні концентрації Tb^{3+} до 1 мол. % підвищується швидкість крос-релаксації, що приводить до зростання заселеності рівня 5D_4 і відповідного збільшення вкладу довгохвильової серії ліній в спектрі.

Криві загасання “зеленої” люмінесценції полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ на переході ${}^5D_4-{}^7F_5$ (546 нм) з концентрацією іонів Tb^{3+} 0,1 і 1,0 мол. % при збудженні у смузі $\lambda_{36}=295$ нм практично однакові, можуть бути описані одноекспоненціальною функцією:

$$I = A \exp(-t/\tau),$$

де τ - час загасання переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$.

Часи загасання люмінесценції з максимум поблизу 546 нм, отримані в результаті апроксимації, становлять $\tau = 2,5$ мс для концентрації іонів 0,1 мол. % і 2,45 мс для 1,0 мол. % відповідно. Кінетика загасання “зеленої” люмінесценції для концентрації активатора 1,0 мол. % представлена на рис. 7, крива 1.

Зазначимо, що свічення в “зеленій” ділянці спектру (перехід ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) можна спостерігати як при прямому збудженні мультиплету 5D_3 , так і при збудженні у $f-d$ смугах іонів Tb^{3+} або на $\lambda_m = 312$ нм (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2,7/2}$ - перехід в іонах Gd^{3+}). Сенсibiliзація активаторної люмінесценції Tb^{3+} іонами Gd^{3+} при збудженні на $\lambda_m = 312$ нм відбувається за рахунок безвипромінювальних переходів з іонів Gd^{3+} з подальшим випромінюванням через перехід ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ [19]. При цьому як і у випадку збудження у $f-d$ смугах кінетика загасання “зеленої” люмінесценції має одноекспоненціальний характер.

При збудженні у смузі поглинання дефектів матриці на $\lambda_m \sim 230$ нм крива кінетики загасання люмінесценції в “зеленій” ділянці спектру складна і її можна описати за допомогою подвійної експоненціальної функції (рис. 7, крива 2). Часові константи загасання люмінесценції, отримані в результаті апроксимації, становлять $\tau_1 = 0,1$ мс і $\tau_2 = 1,5$ мс.

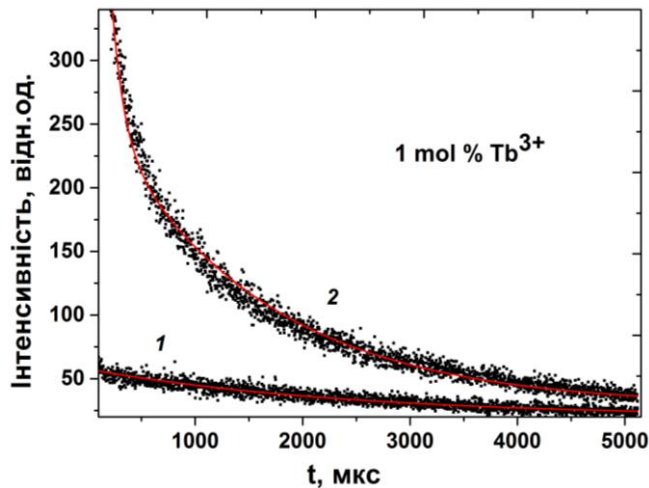


Рис. 7. Кінетика загасання “зеленої” люмінесценції полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ при $\lambda_{zb} = 295$ нм (1) та при $\lambda_{zb} = 230$ нм (2) для концентрації 1,0 мол.% Tb^{3+} .

Тобто крива кінетики загасання містить більш швидку компоненту з константою загасання $\tau_1 = 0,1$ мс і повільнішу, з константою $\tau_2 = 1,5$ мс. Характер кінетики загасання “зеленої” люмінесценції полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ при $\lambda_{zb} = 230$ нм свідчить про взаємодію між дефектами матриці та збудженим станом 5D_3 іона Tb^{3+} на що вказує відносно швидкий час загасання ($\tau_1 = 0,1$ мс). Значення повільної компоненти ($\tau_2 = 1,5$ мс) дещо менше, ніж час загасання зеленого свічення Tb^{3+} при збудженні в смузі поглинання 295 нм, який становить $\tau = 2,45$ мс. Зменшення часу загасання може бути наслідком ефекту перекриття між смугами поглинання ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ іонів Tb^{3+} та широкопалітним власним свіченням матриці з максимумом в області 475 нм, описаних в роботах [11,17]. Це приводить до передачі енергії від дефектного стану матриці через збуджений стан 5D_3

до випромінюючого стану 5D_3 , в результаті чого виникає свічення в “зеленій” ділянці спектру.

Висновки

Спектр збудження полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ характеризується двома широкими смугами на $\lambda_m \sim 266$ нм і на $\lambda_m \sim 295$ нм збудженої $4f-5d$ - конфігурації іонів Tb^{3+} та низкою вузьких смуг, віднесених до $f-f$ переходів у більш довгохвильовій спектральній ділянці. Крім того свічення полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ можна спостерігати при збудженні у смугах $f-f$ переходів іонів Gd^{3+} та смугі поглинання дефектів матриці на $\lambda_m \sim 230$ нм, яка ймовірно зумовлена передачею енергії збудження іонам Tb^{3+} через рівень 5D_3 . В спектрах люмінесценції спостерігають дві групи ліній: в “блакитній” (переходи $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$) і в “зеленій” ($^5D_4 \rightarrow ^7F_j$) ділянках спектру. При збільшенні концентрації іонів Tb^{3+} до 0,3 моль %. амплітуда “фіолетового” випромінювання досягає максимуму і зменшується при подальшому зростанні концентрації через крос-релаксаційне гасіння. Тоді як інтенсивність “зеленого” випромінювання постійно зростала зі збільшенням концентрації. Аналіз кінетичних характеристик люмінесценції вказує на наявність передачі енергії збудження від матриці до активаторних центрів Tb^{3+} . Загалом можна зробити висновок, що $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ гранат є перспективним кристалофосфором у “зеленій” спектральній ділянці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Li J.G.* Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$) / Ji-Guang Li and Yoshio Sakka // *Sci Technol Adv Mater.* – 2015. – Vol. 16(1). – P. 14902- 14944.
2. *Del Rosario G.* Characterisation of YAG:Ce powders thermal treated at different temperatures / G. Del Rosario, S. Ohara, L. Mancic, O. Milosevic // *Applied Surface Science.* – 2004 – Vol. 238. – P. 469-474.
3. *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.
4. *Ravichandran D.* Fabrication of $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ thin films and powders for field emission display / D. Ravichandran, R. Roy, A.G. Chakhovskoi, C.E. Hunt, W.B. White, S. Erdei // *Journal of Luminescence.* – 1997. – Vol. 71. – P. 291-297.
5. *Park J.Y.* Solvothermal synthesis and luminescence properties of Tb^{3+} -doped gadolinium aluminum garnet / J.Y. Park, H.Ch.Jung, G.Seeta RamaRaju, Byung Kee Moon, J. Hyun Jeong, J.HwanKim // *Journal of Luminescence.* – 2010. – Vol. 130. – P. 478-482.
6. *Meert K.W.* Investigation of the quenching mechanisms of Tb^{3+} -doped scheelites / K.W. Meert, J.J. Joos, D. Poelman, Ph. F.Smet // *Journal of Luminescence.* – 2016. – Vol. 173. – P. 263-273.
7. *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.
8. *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.

9. *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.
10. *Luchechko A.* Green-Emitting $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} Nanoparticles Phosphor: Synthesis, Structure, and Luminescence / A. Luchechko, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova, O. Kravets // *Nanoscale Research Letters*. — 2017. — Vol. 12: 263. — P. 1—6.
11. *Лучечко А.* Рекомбінаційна люмінесценція у полікристалах гадоліній галієвого граната, активованого іонами Tb^{3+} / А. Лучечко, Л.Костик, О.Цветкова, Б. Павлик // Вісник Львівського університету. Серія фізична. — 2017. — В. 53 — С. 1-11.
12. *Цветкова О.* Отримання та спектрально-люмінесцентні властивості нанокристалічного гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$, легovanого йонами Tb^{3+} / О. Цветкова, Костик Л., Лучечко А. // Електроніка та інформаційні технології. — 2012. — Вип.2. — с.65—70.
13. *Dorenbos P.* Exchange and crystal field effects on the $4f^{n-1}5d$ levels of Tb^{3+} / P.Dorenbos // *J.Phys.Condens.Mat.* — 2003.— Vol.15(36) — P. 6249—6254.
14. *Kang Y.C.* Photoluminescence characteristics of YAG:Tb phosphor particles with spherical morphology and non-aggregation / Y.C.Kang, I.W.Lenggoro,S.B.Park,K.Okuyama // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* — 1999. — Vol. 60, Is. 11. — P. 1855-1858.
15. *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.
16. *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, № 4. — P. 593—597.
17. *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.
18. *Liu X. M.* Host-sensitized luminescence of Dy^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} in polycrystalline $CaIn_2O_4$ for field emission displays / X. M. Liu, R. Pang, Q. Li and J. Lin // *J. Solid State Chem.* . — 2007. — Vol. 180 . — P. 1421—1430.
19. *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, № 2. — P. 195—199.

PHOTOLUMINESCENCE OF GADOLINIUM GALLIUM GARNET POLYCRYSTALS DOPED WITH Tb³⁺ IONS

L. Kostyk¹, A. Luchechko¹, O. Tsvetkova¹, V. Vasylytsiv¹, I. Syvorotka²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Department of Sensor and Semiconductor Electronics
107 Tarnavskoho Str., 79017 Lviv, Ukraine.
lyudmyla.kostyk@lnu.edu.ua*

²*Scientific Research Company "Carat",
202 Stryjska Str., 79031, Lviv, Ukraine*

Concentration series of gadolinium gallium garnet (Gd₃Ga₅O₁₂) polycrystalline ceramic samples doped with Tb³⁺ ions were prepared by standard high-temperature ceramic technology. High-purity powders of Gd₂O₃ and β-Ga₂O₃ oxides were used as starting materials. The impurity content of terbium varied in the range of x = 0.05 - 1.5 mol. %. The analysis of XRD patterns showed that all samples are homogeneous and belong to a cubic garnet single-phase (space group Ia3d) with the cell parameter: a = 12.3782 Å. The average grain size was d ~ 20 μm.

The photoluminescence and photoluminescence excitation spectra, as well as luminescence decay kinetics, were studied. The excitation spectra of Gd₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺ polycrystals are characterized by two broad bands at λ_m ~ 266 nm and λ_m ~ 295 nm belonging to excited 4f-5d configuration of Tb³⁺ ions and by a number narrow bands in the longer-wave spectral region caused by f-f transitions. The influence of the Tb³⁺ content on the relative intensities of the groups of lines in the "blue" (transitions ⁵D₃→⁷F_j) and "green" (transitions ⁵D₄→⁷F_j) regions of the spectrum was investigated. Additionally, one noticed that this luminescence can be effectively excited in the bands corresponded to the f-f transitions of the Gd³⁺ ions and under excitation in the band with a maximum at λ_m ~ 230 nm related to structural defects in the lattice. The noticeably increasing of "green" luminescence relative efficiency with excitation in the band λ_m ~ 230 nm can be due to the transfer of excitation energy to Tb³⁺ ions through the ⁵D₃ level.

Two characteristic groups of lines were been observed in the luminescence spectra: in the "violet-blue" (transitions ⁵D₃→⁷F_j) and in the "green" (⁵D₄→⁷F_j) regions of the spectra. With increasing concentration of Tb³⁺ ions up to 0.3 mol. %, the amplitude of "violet-blue" emission with the most intense band near 384 nm (transitions ⁵D₃→⁷F₆) reached a maximum and decreased with a further increase of activator concentration due to cross-relaxation quenching. Whereas the intensity of the "green" luminescence lines in the spectral region of 480–650 nm with the dominant line at 546 nm (transitions ⁵D₄→⁷F₅) all the time increased with the growing of Tb³⁺ ions content.

The decay kinetics of the activator luminescence were monitored at "violet" (transitions ⁵D₃→⁷F₆) and "green" (transitions ⁵D₄→⁷F₅) spectral ranges. Analysis of the kinetic characteristics of Tb³⁺ luminescence allowed to suggested that excitation energy transfer between Gd₃Ga₅O₁₂ lattice and Tb³⁺ activator centers is observed. Possible mechanisms of excitation energy transfer are discussed.

It can be concluded that the studied Gd₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺ garnet is an effective phosphor in the "green" spectral region at a Tb³⁺ concentration greater than 1.0 mol. %.

Key words: Gd₃Ga₅O₁₂ garnet, photoluminescence of Tb³⁺ ions, excitation spectra, decay kinetics.

*Стаття: надійшла до редакції 20.11.2020,
доопрацьована 25.11.2020,
прийнята до друку 30.11.2020*