

Структурні та оптико-люмінесцентні характеристики керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4: Mn^{2+}$

А.П. Лучечко*, О.П. Кравець, О.В. Цветкова

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Тарнавського 107, 79017 Львів, Україна

(Одержано 02.11.2016, у відредагованій формі – 07.02.2017, опубліковано online 20.02.2017)

Досліджено структуру керамічних зразків $MgGa_2O_4$, $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, легованих іонами Mn^{2+} , отриманих методом твердофазного синтезу за температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Зразки мають структуру шпінелі з кубичною ґраткою (просторова група $Fd3m$). Отримані значення параметрів елементарної комірки свідчать про зростання періоду кристалічної ґратки зі збільшенням вмісту іонів Zn^{2+} . Дослідження елементного складу засвідчили стехіометричність отриманих керамічних зразків. Наведено зображення суміші вихідних матеріалів синтезу, поверхні та зламу керамік, отриманих за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Проведена оцінка розміру кристалітів добре узгоджується із результатами розрахунків за формулою Шеррера. На краю смуги фундаментального поглинання спостерігається перегин, що пов'язаний з поглинанням енергії у смугі перенесення заряду від аніонів O^{2-} до іонів активатора Mn^{2+} . За спектрами оптичного поглинання визначено ширину забороненої зони керамік. Показано, що ступінь заміщення катіонів Mg^{2+} катіонами Zn^{2+} впливає на ширину забороненої зони мікрокерамік. Проведено дослідження люмінесценції при збудженні Х-променями за кімнатної температури та температури рідкого азоту. Виявлено три смуги свічення, котрі відповідають люмінесценції матриці, свіченню іонів активатора Mn^{2+} та неконтрольованої домішки Cr^{3+} . Інтенсивність свічення матриці зростає приблизно удвічі за температури рідкого азоту у всіх досліджуваних зразках. Люмінесценція іонів Mn^{2+} та Cr^{3+} має рекомбінаційну природу та слабо залежить від температури.

Ключові слова: Галати $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, Шпінель, Іони перехідних металів Mn^{2+} , Тверді розчини, Оптичне поглинання, Люмінесценція.

DOI: [10.21272/jnep.9\(1\).01003](https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01003)

PACS numbers: 61.05.cp, 78.40.Kc, 78.70.En

1. ВСТУП

Зростаюче зацікавлення дослідників до оксидних люмінофорів свідчить про перспективи їх застосування як у практичних цілях, так і для вивчення фундаментальних явищ та процесів свічення. У всьому різноманітті оксидних люмінофорів, увага науковців не оминула сполук зі структурою шпінелі. Серед них чільне місце посідають галати та алюмінати магнію та цинку ($ZnGa_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $MgAl_2O_4$) [1-4]. Завдяки високій стійкості до зовнішніх впливів, таких як, температура, різного типу радіація, хімічно агресивні середовища, наявність низьковольтової катодолюмінесценції та напівпровідникових властивостей, ці сполуки знайшли широке застосування у сучасних приладах відображення інформації [1, 2, 4, 5]. Стійкість та прозорість кристалів даних сполук у діапазоні від УФ до близької ІЧ-області, відкривають перспективи їх застосування як вікон для реакторів контрольованого термоядерного синтезу [6]. Також, галати та алюмінати знайшли своє застосування як оптоволоконні сенсори температури, сенсори газу, твердотільні лазери, джерела видимого світла та матриці для побудови нанорозмірних оптичних приладів [7-9].

Загальна формула сполук зі структурою шпінелі – AB_2O_4 . Шпінелі характеризуються кубичною ґраткою, у склад якої входить 32 аніони O^{2-} , 16 катіонів B^{3+} та 8 катіонів A^{2+} , та просторовою групою $Fd3m$ [1, 3, 10]. A^{2+} та B^{3+} катіони займають тетраедричні та октаедричні позиції, відповідно. На практиці, через близькість катіонних радіусів Mg^{2+} та Ga^{3+} чи Al^{3+} у сполуках $MgGa_2O_4$ та $MgAl_2O_4$ спосте-

рігається явище інверсії. За цих умов іони Ga^{3+} і Al^{3+} займають частину тетраедричних положень, а еквівалентна кількість іонів Mg^{2+} займає октаедричні положення [10]. Чим ближчі катіонні радіуси тим більший ступінь інверсії, а отже, відповідні сполуки $ZnGa_2O_4$ та $ZnAl_2O_4$ менш схильні до інверсії катіонних положень. Ступінь інверсії галату та алюмінату магнію залежить від умов синтезу, зокрема температури, і може коливатися у межах від 0.15 до 0.27 [11].

У зв'язку з тим, що перелічені шпінелі є хорошим матеріалом для створення оптичних приладів, багато робіт присвячено вивченню фотолюмінесценції галатів магнію та цинку, легованих іонами перехідних металів [1, 2]. Проте, всього декілька робіт присвячені вивченню люмінесцентних властивостей твердих розчинів цих сполук [12, 13]. Багато уваги приділено вивченню властивостей $MgAl_2O_4$, з метою дослідження їх радіолюмінесценції та встановлення механізмів свічення матриці [6, 11]. Однак, за нашими даними, на сьогоднішній день відсутні роботи по вивченню люмінесценції галатів магнію та цинку при збудженні Х-променями.

Дана робота присвячена вивченню структури, морфології поверхні та оптико-люмінесцентних властивостей керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ ($x=0; 0.5; 1.0$), легованих іонами Mn^{2+} . Зокрема, вперше синтезовано тверді розчини $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4: Mn^{2+}$ та представлено спектри люмінесценції при збудженні Х-променями, отримані за кімнатної температури та температури рідкого азоту. Запропоновано механізми збудження власної та активаторної люмінесценції під дією Х-променів.

* luchechko@electronics.lnu.edu.ua

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки для досліджень $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4: Mn^{2+}$, ($x = 0; 0.5; 1.0$) виготовлялися методом високотемпературного твердофазного синтезу. Порошки простих оксидів MgO (ОСЧ), ZnO (ОСЧ) та $\beta-Ga_2O_3$ (ОСЧ) наважувалися в стехіометричному співвідношенні. Суміш оксидів ретельно перемішували в агатовій ступці протягом 6 годин з додаванням ізопропілового спирту марки ОСЧ. Домішка марганцю вводилася у вигляді оксиду MnO (ОСЧ) із розрахунку 0.05 мол. %. З отриманої сировини в сталій прес-формі під тиском 150 кг/см^2 пресувалися заготовки діаметром 6 мм та висотою 1.5 мм. Отримані заготовки розміщували на платиновій підкладці та відпалювали у силітовій пічці за $T = 1200^\circ\text{C}$ протягом 8 годин на повітрі. Відпалені зразки, діаметром 4 мм та висотою 0.8 мм, набували вигляду кераміки – вони міцні і добре піддаються механічній обробці.

Дослідження люмінесцентних характеристик проводилося з використанням кварцового монохроматора. Збудження Х-променями проводилося за допомогою мікрофокусної рентгенівської трубки (45 кВ, 0.3 мА) з мідним антикатодом крізь берилієве вікно криостата. Спектри свічення були скоректовані з урахуванням дисперсії монохроматора та чутливості фотопомножувача типу ФЭУ-51. Вимірювання проводилися за кімнатної температури і температури рідкого азоту.

Дослідження спектрів поглинання проводилися на кафедрі фізико-органічної хімії Вюрцбургського університету імені Юліуса Максиміліана (ФРН). Виміри здійснювалися за допомогою двошпроменевого спектрофотометра Agilent Cary 5000 у спектральному діапазоні 200-3300 нм за кімнатної температури.

Дослідження морфології поверхні та елементного складу полікристалічних зразків $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4: Mn$ проводилося в лабораторії “Скануючої електронної мікроскопії та мікроналізу” (Науково-технічний навчальний центр низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. І. Франка) з використанням растрового електронного мікроскопа марки РЕММА-102-02.

Рентгеноструктурні дослідження проводилися у “Міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу” ЛНУ ім. І. Франка на дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD. Використовувалася рентгенівська трубка з мідним анодом (Cu $K\alpha_1$ – випромінювання, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Вимірювання проводилися з кроком 0.005° . Досліджуваний діапазон кутів дифракції від 2° до 96° (модифікація капіляра Дебая-Шеррера). Аналіз дифрактограм здійснювався з використанням пакету програм STOE WinXPOW.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені дифракційні спектри зразків $MgGa_2O_4$, $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ легованих іонами Mn^{2+} та порівняльна еталонна дифрактограма Powder diffraction data file ICSD №37359. На усіх спектрах чітко виділяється основна лінія (311) при куті відбивання $2\theta = 35.95^\circ$. Проведений дифракційний аналіз підтвердив наявність однофазних сполук для $ZnGa_2O_4: Mn$ та $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4: Mn$, а також

існування структури шпінелі з просторовою групою $Fd\bar{3}m$. Проте, зразки галату магнію, леговані іонами марганцю ($MgGa_2O_4: Mn$), містять невелику кількість додаткової фази $\beta-Ga_2O_3$ ($< 3\%$), що на спектрі проявляється у вигляді слабких максимумів при 31.74° і 38.45° . Слід відзначити, що спектр дифракції кераміки $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4: Mn$ проявляє найслабшу інтенсивність усіх дифракційних ліній. 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 8.297636 \AA ($MgGa_2O_4, x = 0$), 8.327976 \AA ($Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4, x = 0.5$), 8.329927 \AA ($ZnGa_2O_4, x = 1$). Зростання вмісту Zn у досліджуваних зразках приводить до зростання періоду кристалічної ґратки, що добре узгоджується з результатами, отриманими у роботах [1, 3].

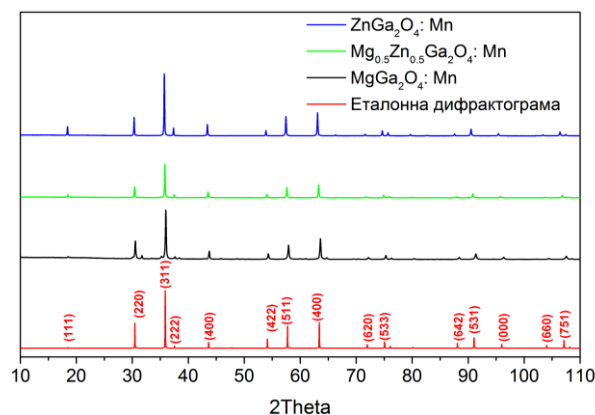


Рис. 1 – Дифракційні спектри зразків $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ ($x = 0; 0.5; 1.0$), активованих іонами марганцю

За найбільш інтенсивною лінією (311), проведено оцінку розмірів зерен синтезованих полікристалічних зразків шпінелі з використанням формули Шеррера:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta,$$

де D – отриманий розмір зерна, k – стала Шеррера ($k = 0.9$), λ – довжина хвилі Х-променів ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β – півширина дифракційної лінії (311), θ – максимум кута дифракції. Отримані значення розмірів зерен наведені у Таблиці 1.

Таблиця 1 – 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

Відомо, що в оцінці розмірів кристалітів за формулою Шеррера завжди присутня похибка. У результаті цих розрахунків отримується усереднене значення розміру кристалітів. Причому, отримане значення може бути меншим за дійсне.

На рис. 2 представлені РЕМ зображення зразка

$Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$, проведені в топографічному режимі. Сканування проводилося пучком первинних електронів. Зображення вихідної суміші реагентів показано на рис. 2а. Чітко видно зерна неправильної форми з поперечним перерізом від 10 до 100 мкм. Зі зображення поверхні зразка $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$: Mn синтезованого за $T = 1200$ °С, яке представлено на рис. 2б видно, що зерна вихідних матеріалів добре спресовані у цілісний керамічний матеріал. На поверхні спостерігаються дрібні кристаліти розміром менше 5 мкм. На рис. 2в показано РЕМ зображення зламу цього ж зразка, з якого випливає, що внутрішня структура зразка є повністю гомогенною. Підсумовуючи результати, отримані з РЕМ зображень та дифракційного аналізу, можна стверджувати, що розмір зерен кристалітів коливається в межах від 0.2 до 5 мкм.

На рис. 3 представлено результати дослідження елементного складу зразка $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$ активованого 0.05 мол.% Mn^{2+} . Встановлено, що склад усіх зразків містить відповідні компоненти, без домішок інших речовин та фаз. На спектрі елементного складу, спостерігаються смуги, що відповідають К електронним оболонкам елементів Mg^{2+} , Zn^{2+} та Ga^{3+} . Проте, виявлено невелике відхилення від стехіометрії зразків, що становить $< 1\pm 3$ %. Таке відхилення складу може мати місце в результаті випаровування легких оксидів під час відпалу керамік при 1200 °С. Аналогічні дослідження проводилися для зразків $MgGa_2O_4$: Mn та $ZnGa_2O_4$: Mn, а отримані результати наведені у Таблиці 2.

Таблиця 2 – Результати аналізу елементного складу досліджуваних зразків.

Зразок	MgO	ZnO	Ga ₂ O ₃	O
$MgGa_2O_4$: Mn	13.48	00.00	29.22	57.30
$Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$: Mn	09.60	07.04	26.69	56.67
$ZnGa_2O_4$: Mn	00.00	14.94	28.05	57.01

На рисунку 4 представлено спектри поглинання керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ ($x = 0; 0.5; 1.0$) легованих іонами Mn^{2+} . Характер поведінки кривих поглинання для усіх зразків є подібним, проте присутні деякі відмінності. Зокрема, максимум смуги поглинання зразка $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} спостерігається при 227 нм, в той же час, положення максимуму для зразків з $x = 0.5$ і $x = 1.0$ спостерігається при 238 та 240 нм, відповідно. Методом крайового поглинання було оцінено ширину забороненої зони досліджуваних керамік. Як і очікувалося, галат магнію ($MgGa_2O_4$) володіє найбільшою шириною забороненої зони в околі 4.64 еВ. Галат цинку має ширину забороненої зони 4.48 еВ. Проміжним значенням ширини забороненої зони в 4.57 еВ володіє твердий розчин $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$: Mn. Ці дані добре корелюють з результатами, отриманими в роботах [4, 15]. Таким чином, змінюючи склад кераміки, можна контролювати ширину забороненої зони.

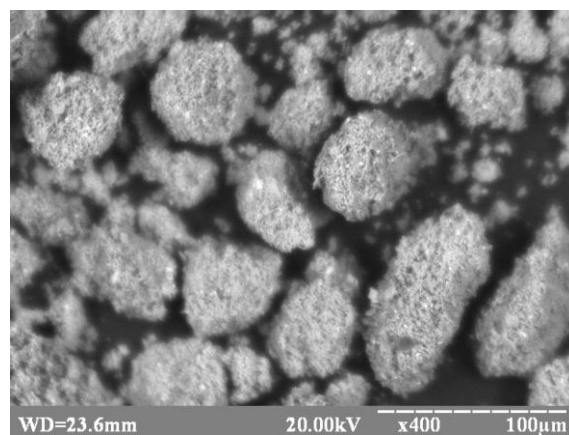
На всіх спектрах поглинання явно спостерігається перегин в околі 280-300 нм. Згідно раніше проведених досліджень [14, 16], перегин, в околі краю фундаментального поглинання, пов'язаний зі смугою перенесення заряду від аніонів O^{2-} до іонів актива-

тора Mn^{2+} . Ці результати також добре узгоджуються з даними, отриманими авторами роботи [1].

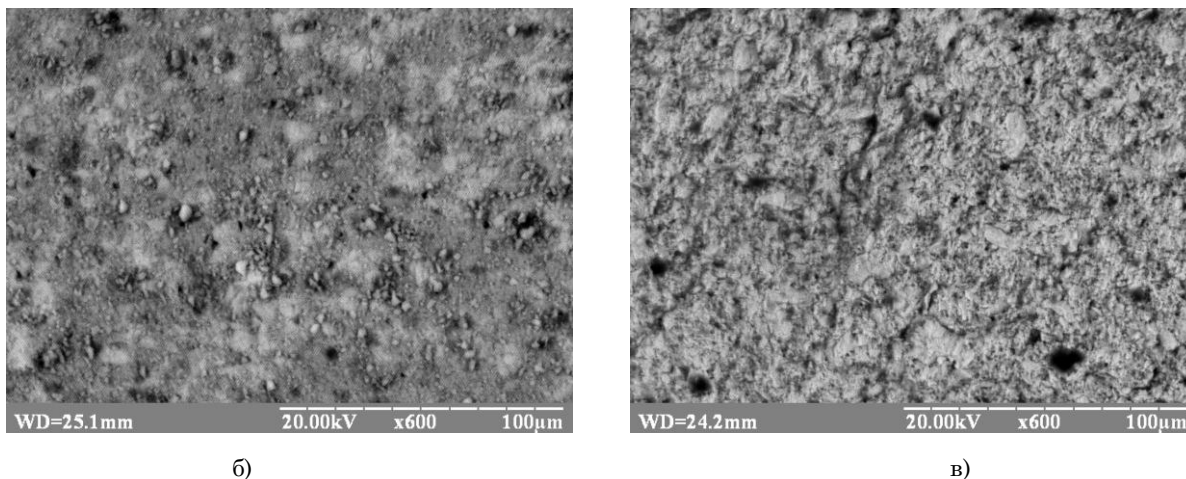
У спектральній області від 340 до 370 нм спостерігається слабка асиметрична смуга поглинання, що пов'язана із збудженням люмінесценції матриці галатів [14, 16]. Слабка широка смуга поглинання також спостерігається у спектральній області 400-550 нм з максимумом в околі 475 нм. Дана смуга ймовірно пов'язана з іонами Mn^{4+} [1]. Однак, на спектрах люмінесценції, свічення цих іонів не спостерігається. Це свідчить про дуже малу концентрацію іонів марганцю в зарядовому стані $4+$.

На рис. 5 зображені спектри люмінесценції досліджуваних зразків при збудженні Х-променями за кімнатної температури та температури рідкого азоту. На всіх спектрах чітко виділяються три області свічення. В спектральному діапазоні від 360 до 460 нм спостерігається свічення матриці керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn ($x = 0; 0.5; 1.0$) котре у довгохвильовій області частково перекривається із свіченням іонів активатора Mn^{2+} . За літературними даними, люмінесценція матриці пов'язана зі структурними дефектами ґратки, зокрема вакансіями кисню. Проте, автори роботи [11] стверджують, що природа цього свічення є більш складною. Поряд з вакансіями кисню, велику роль відіграють дефекти антиструктури, що здатні захоплювати носії зарядів, утворювати дефектні комплекси. В той же час, автори роботи [17] пов'язують люмінесценцію матриці із свіченням катіонів Ga^{3+} . Слід відзначити, що для керамік $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} максимум люмінесценції матриці спостерігається в більш короткохвильовій області за межею чутливості ФЕП.

Охолодження зразків до температури рідкого азоту приводить до зростання свічення матриці приблизно удвічі (вставка на рис. 5). Зокрема, у зразках $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$: Mn спостерігається інтенсивне свічення матриці з максимумом в околі 410 нм, котре співмірне з інтенсивністю свічення іонів активатора Mn^{2+} . Це пов'язано із зростанням кількості структурних дефектів кристалічної ґратки, викликане відмінністю атомних радіусів катіонів (Mg^{2+} , Zn^{2+}) та періодів кристалічної ґратки відповідних їм сполук галатів.



а)



б)

в)

Рис. 2 – РЕМ зображення $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4: Mn^{2+}$: суміші порошків реагентів ($MgO, ZnO, MnO, \beta-Ga_2O_3$) (а); поверхні кераміки відпаленої при $1200\text{ }^\circ C$ (б); зламу кераміки (в)

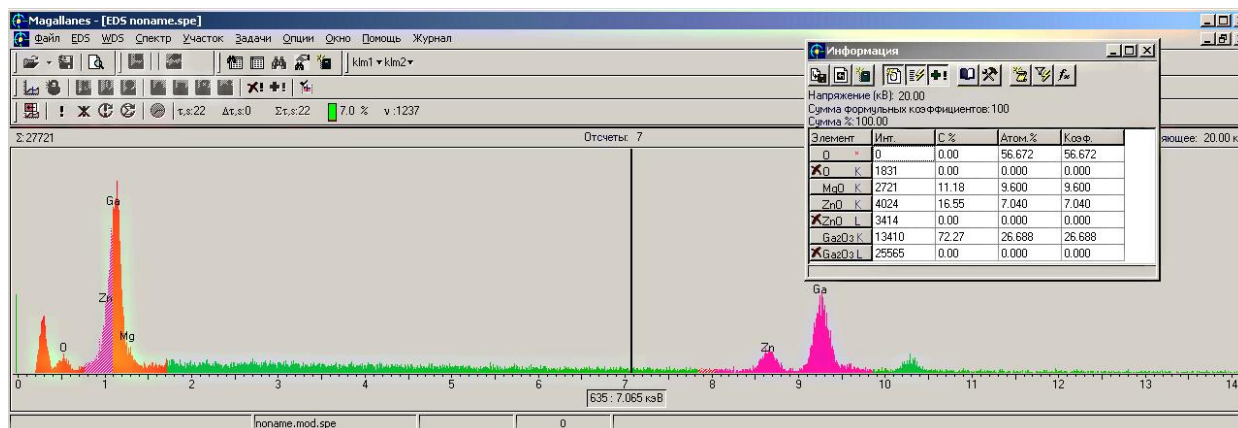


Рис. 3 – Елементний склад керамічного зразка $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$ активованого іонами Mn^{2+}

Інтенсивна смуга свічення іонів Mn^{2+} спостерігається в "синьо-зеленій" області спектра (460-560 нм) з максимумом в околі 505 нм. Свічення іонів Mn^{2+} слабо залежить від температури. У даному випадку спостерігається асиметрія на довгохвильовому краю цієї смуги, яка пояснюється складною природою смуги свічення іонів Mn^{2+} . У роботі [6] смугу свічення іонів Mn^{2+} було розділено на дві підсмуги, що є результатом наявності двох нееквівалентних позицій, котрі можуть бути зайняті іонами активатора. Зміна температури приводить до перерозподілу свічення поміж цими елементарними смугами і, як результат, до появи невеликого зсуву максимуму від 500 нм за кімнатної температури до 505 нм за температури рідкого азоту.

Раніше проведеними дослідженнями спектрів фотолюмінесценції зразків $MgGa_2O_4: Mn$, було встановлено, що збудження іонів Mn^{2+} відбувається у області краю фундаментального поглинання, причому, внутрішньоцентрові переходи збудження цих іонів не спостерігалися [14, 16]. Вище сказане, дає змогу стверджувати, що свічення іонів Mn^{2+} має рекомбінаційну природу. Найінтенсивніше свічення іонів Mn^{2+} спостерігається в зразках галату цинку. В той же час, найменша інтенсивність цієї смуги спостерігається в зразках $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4: Mn$, що може бути результатом перерозподілу енергії між інтенсивним свіченням матриці та люмінесценцією іонів активатора Mn^{2+} .

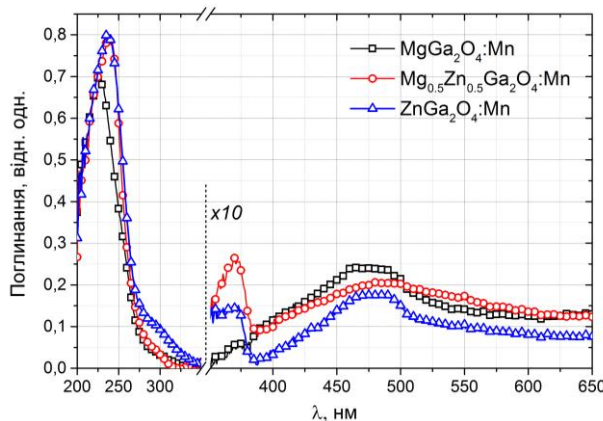


Рис. 4 - Спектри поглинання керамічних зразків $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4: Mn^{2+}$ ($x = 0; 0.5; 1.0$) зі структурою шпінелі

Поряд з власним та активаторним свіченням галатів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4: Mn^{2+}$ виявлено інтенсивну широку смугу свічення у спектральному діапазоні 600-900 нм, яку можна пов'язати з наявністю неконтрольованої домішки хрому Cr^{3+} . При дослідженні елементного складу зразків, наявність іонів Cr^{3+} не було виявлено, що свідчить про їх низьку концентрацію. Авторами роботи [11], свічення в околі 690 нм пов'язано з люмінесценцією іонів Cr^{3+} та виявлено, що ця

смуга містить дві складові, внесок кожної із яких залежить від умов синтезу. У роботі [18] проведено дослідження фотолюмінесценції зразків MgGa_2O_4 : 1% Cr^{3+} за кімнатної температури і температур рідкого азоту та гелію. Ці дослідження показали, що зміна температури приводить до перерозподілу інтенсивності свічення R_1 і R_2 ліній. Також, при зниженні температури спостерігається зростання інтенсивної широкої смуги ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ з максимумом при 745 нм. Відсутність R -ліній у нашому випадку можна пояснити низькою роздільною здатністю обладнання та порушенням стехіометрії досліджуваних полікристалів галатів.

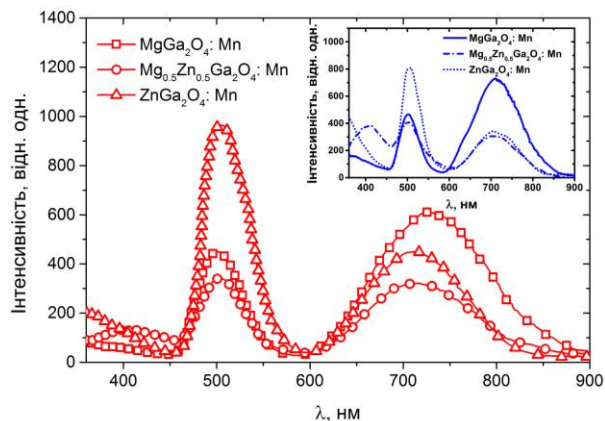


Рис. 5 – Спектри свічення керамік MgGa_2O_4 : Mn, $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_2\text{O}_4$: Mn, ZnGa_2O_4 : Mn при збудженні X-променями за кімнатної температури. На вставці аналогічні спектри за температури рідкого азоту

Зміна інтенсивності свічення неконтрольованої домішки Cr^{3+} у зразках $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ при різних x може бути пов'язана з різною концентрацією хрому у вихідних оксидах. На спектрах люмінесценції усіх зразків, за температури рідкого азоту, спостерігається зсув смуги свічення іонів неконтрольованої домішки в область коротших довжин хвиль.

4. ВИСНОВКИ

Методом високотемпературного твердофазного синтезу за $T = 1200^\circ\text{C}$ отримано керамічні зразки MgGa_2O_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_2\text{O}_4$, ZnGa_2O_4 леговані іонами Mn^{2+} . Дифракційний рентгенівський аналіз підтвердив наявність структури шпінелі в усіх зразках. Виявлено додаткову фазу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ у зразках MgGa_2O_4 :

Mn^{2+} , проте її вміст є нехтуєчо малий і не впливає на результати експерименту. Дослідження поверхні та внутрішньої структури за допомогою РЕМ показали, що отримані зразки є гомогенними кераміками, які складаються з кристалітів різної форми. Згідно РЕМ досліджень та оцінки розміру кристалітів за допомогою формули Шеррера встановлено що, розміри зерен коливаються в межах 0.2–5 мкм. Проведені дослідження елементного складу досліджуваних зразків засвідчили наявність відповідних компонентів (MgO , ZnO , Ga_2O_3) у стехіометричному співвідношенні.

За спектрами оптичного поглинання зразків $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0.5; 1.0$) методом крайового поглинання, оцінено ширину забороненої зони. Встановлено, що ширина забороненої зони зменшується від 4.64 eV до 4.48 eV із заміщенням катіонів Mg^{2+} на Zn^{2+} , відповідно. Інтенсивна смуга поглинання в околі 240 нм, що відповідає поглинанню гратки спостерігається на спектрах усіх зразків. На довгохвильовому краю цієї смуги наявний перегиб, що пов'язаний із смугою перенесення заряду від аніонів O^{2-} до іонів активатора Mn^{2+} .

На спектрах люмінесценції керамік $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$: Mn ($x = 0; 0.5; 1.0$) при збудженні X-променями спостерігається три смуги свічення, які пов'язані з люмінесценцією матриці, іонами активатора Mn^{2+} та неконтрольованою домішкою Cr^{3+} . Наявність структурних дефектів кристалічної гратки приводить до появи свічення матриці в області 360–460 нм. Найбільш інтенсивна люмінесценція матриці спостерігається у зразках $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_2\text{O}_4$: Mn, що викликано великою кількістю структурних дефектів, які є результатом невідповідності іонних радіусів (Mg^{2+} , Zn^{2+}) та періодів елементарних комірок (MgGa_2O_4 , ZnGa_2O_4). При охолодженні до температури рідкого азоту, інтенсивність свічення матриці зростає приблизно удвічі для всіх зразків. Свічення іонів активатора Mn^{2+} з максимумом в околі 505 нм, має рекомбінаційну природу і збуджується в області краю фундаментального поглинання та смуги перенесення заряду. У довгохвильовій області спектра спостерігається інтенсивна, широка смуга свічення з максимумом в околі 700 нм, яка пов'язана з неконтрольованою домішкою іонів Cr^{3+} . Інтенсивність смуг свічення іонів Mn^{2+} та Cr^{3+} практично не залежить від температури.

Структурные и оптико-люминесцентные характеристики керамик $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$: Mn^{2+}

А.П. Лучечко, О.П. Кравець, О.В. Цветкова

Львовский национальный университет имени Ивана Франка, ул. Тарнавського 107, 79017 Львов Украина

Проведено исследование структуры керамических образцов MgGa_2O_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_2\text{O}_4$ и ZnGa_2O_4 , легированных ионами Mn^{2+} , полученных методом твердофазного синтеза при температуре 1200°C . Образцы имеют структуру шпинели с кубической решеткой (пространственная группа $\text{Fd}\bar{3}m$). Полученные значения параметров элементарной ячейки свидетельствуют о росте периода кристаллической решетки по мере увеличения содержания ионов Zn^{2+} . Исследование элементного состава доказали стехиометричность полученных керамик. Приведены изображения механической смеси исходных материалов синтеза, поверхности и внутренней части керамики, полученных с помощью сканирующей

щего электронного микроскопа. Оценка размеров кристаллитов по РЭМ-изображениям хорошо согласуется с результатами расчетов, проведенных с помощью формулы Шеррера. На краю полосы фундаментального поглощения наблюдается перегиб, связанный с поглощением энергии в полосе переноса заряда от анионов O^{2-} к ионам активатора Mn^{2+} . По спектрам оптического поглощения определено ширину запрещенной зоны керамик. Показано, что степень замещения катионов Mg^{2+} катионами Zn^{2+} влияет на ширину запрещенной зоны микрокерамик. Исследование люминесценции при возбуждении X-лучами выявили три полосы свечения, отвечающие за люминесценцию матрицы, свечение ионов активатора Mn^{2+} и свечение неконтролируемой примеси Cr^{3+} . Интенсивность свечения матрицы возрастает почти вдвое при температуре жидкого азота во всех исследуемых образцах. Люминесценция ионов Mn^{2+} и Cr^{3+} носит рекомбинационный характер и слабо зависит от температуры.

Ключевые слова: Галаты $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, Шпинель, Ионы переходных металлов Mn^{2+} , Твердые растворы, Оптическое поглощение, Люминесценция.

Structure and Optical-Luminescent Characteristics of $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} Ceramics

A. Luchechko, O. Kravets, O. Tsvetkova

Ivan Franko National University of Lviv, 107, Tarnavskogo st., 79017 Lviv, Ukraine

$MgGa_2O_4$, $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$ ceramics samples doped with Mn^{2+} ions synthesized via high-temperature solid state reaction method at 1200 °C have been investigated. Cubic spinel structure with Fd3m space group has been confirmed by XRD technique in all samples. It was shown that increasing of Zn^{2+} content leads to increasing of lattice parameter. Elements distribution spectra investigation shows that obtained samples are stoichiometric spinel compounds. Scanning electron microscopy investigations were performed for starting materials powder, surface and cloven of ceramic sample. Crystallite size estimation evaluated with Scherrer's formula are in well agreement with results obtained with scanning electron microscopy. A shoulder related with absorption of charge transfer band from O^{2-} to Mn^{2+} was found in the region of fundamental absorption edge. Band gaps of ceramic samples were determined from absorption spectra. It is shown, that a grade of Mg^{2+} cations substitution by Zn^{2+} cations affects band gap of obtained ceramics. X-ray luminescence investigations were carried out at room and liquid nitrogen temperatures. Three luminescence bands ascribed to matrix, Mn^{2+} activator ions and Cr^{3+} uncontrolled impurity were detected. All samples show doubled intensity of matrix luminescence at liquid nitrogen temperature. Luminescence of Mn^{2+} and Cr^{3+} ions has recombination nature and slightly dependent on temperature.

Keywords: Gallates $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$, Spinel, Transition metal ions Mn^{2+} , Solid solution, Optical absorption, Luminescence.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- G.K.B. Costa, S.S. Pedro, I.C.S. Carvalho, L.P. Sosman, *Opt. Mater.* **31**, 1620 (2009).
- B. Qiao, Z.L. Tang, Z.T. Zhang, L. Chen, *Mater. Lett.* **61**, 401 (2007).
- R.J. Wignusz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1090 (2014).
- S.S. Yi, I.W. Kim, J.S. Bae, B.K. Moon, S.B. Kim, J.H. Jeong, *Mater. Lett.* **57**, 904 (2002).
- T. Minami, Sh. Takata, Y. Kuroi, T. Maeno. *J. SID* **4**, 53 (1996).
- Yu.G. Kazarinov, V.T. Gritsyna, V.A. Kobayakov, K.Ye. Sikkafus, *Problem. At. Sci. Technol.* **3**, 53 (2002).
- H. Aizawa, N. Ohoshi, S. Ogawa, E. Watanabe, T. Katsumata, S. Kumoro, T. Morikava, E. Toba. *Rev. Sci. Instr.* **73**, 3089 (2002).
- K.V. Yumashev, I.A. Denisov, N.N. Posnov, P.V. Prokoshin, V.P. Mikhailov. *Appl. Phys. B* **70**, 179 (2000).
- Z. Jiao, G. Ye, F. Chen, M. Li, J. Liu. *Sensors* **2**, 71 (2002).
- I.V. Afanasyev-Charikin, D. Wayne Cooke, V.T. Gritsyna, M. Ishimaru, K.E. Sikkafus, *Vacuum* **58**, 2 (2000).
- V.T. Gritsyna, Yu.G. Kazarinov, V.A. Kobayakov, I.E. Reimanis, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **250**, 342 (2006).
- Bin-Siang Tsai, Yen-Hwei Chang, Yu-Chung Chen, *J. Alloy. Compnd.* **407**, 289 (2006).
- Young-Min Moon, Sungho Choi, Ha-Kyun Jung Sang Ho Lim, *J. Lumin.* **128**, 1491 (2008).
- A. Luchechko, O. Kravets, *phys. status solidi c* **14** No 1-2, 1600146 (2016).
- H. Matsui, Chao-Nan Xu, Morito Akiyama, T. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 6582 (2000).
- A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova, *Radiation Measurement.* **90**, 47 (2016).
- Y. Zhang, Z. Wu, D. Geng, X. Kang, M. Shang, X. Li, H. Lian, Z. Cheng, J. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 6581 (2014).
- L.P. Sosman, T. Abritta, O. Nakamura, M.M.F. D'Aguiar Netto, *phys. status solidi a* **147**, K107 (1995).