

Л.В.Костик¹, Я.М.Захарко¹, О.В.Цветкова¹, А.П.Лучечко¹, М.Р. Панасюк²

Глибокі рівні захоплення в кристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ з домішкою хрому

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки,
вул. Тарнавського, 107, м. Львів, 79017, Україна kostyk@electronics.wups.lviv.ua

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна

В температурному інтервалі 295-600 К досліджено спектри рентгено- (РЛ), фотолюмінесценції (ФЛ), збудження люмінесценції та термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ) полікристалічних зразків гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) при рентгенівському опроміненні. Досліджено спектральний склад ТСЛ, оцінено енергії активації пасток, що відповідають пікам ТСЛ. На основі отриманих результатів зроблено висновок, що пік ТСЛ 384 К зумовлений делокалізацією електронів з пасток Cr^{3+} з енергією активації $\sim 0,96$ eV та обговорюється природа інших піків ТСЛ.

Ключові слова: рентгенолюмінесценція, термостимульована люмінесценція, гадоліній галієвий гранат, енергія активації.

Стаття постуила до редакції 28.08.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

Вступ

Кристали гадоліній-галієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) інтенсивно вивчаються у зв'язку з їх широким використанням в різних областях науки і техніки. Можливість отримання високоякісних монокристалів GGG, які є більш досконаліми в порівнянні з монокристалами $Y_3Al_5O_{12}$, забезпечує їх застосування в якості підкладочних матеріалів для нарощування епітаксціальних плівок. Кристали GGG активовані іонами рідкісноземельних (РЗ) металів відомі як ефективні матеріали для твердотільних лазерів. Крім того кристали GGG, активовані іонами Cr та домішками РЗ іонів розглядаються як ефективні сцинтиляційні та дозиметричні матеріали.

Вихід люмінесценції, ефективність переносу енергії збудження від матриці до центрів люмінесценції, поява повільних компонент, порогова енергія генерації лазерів значною мірою визначаються наявністю глибоких рівнів захоплення та центрів рекомбінації, які проявляються у термостимульованій люмінесценції (ТСЛ). Незважаючи на велику кількість робіт присвячених дослідженню кристалів GGG, активованих іонами перехідних та рідкісноземельних металів, зокрема іонами Cr [1-4], природа рекомбінаційної люмінесценції та механізми термоактиваційних процесів в цих матеріалах вивчені недостатньо.

У даній роботі представлені результати

дослідження глибоких центрів захоплення носіїв заряду полікристалічних зразків GGG, неактивованих та активованих домішками хрому з метою отримання додаткової інформації для встановлення природи локальних рівнів захоплення носіїв заряду і особливостей рекомбінаційних процесів у цих матеріалах.

1. Методика експерименту

Керамічні зразки GGG виготовляли за стандартною керамічною технологією методом високотемпературного твердофазного синтезу з суміші оксидів Gd_2O_3 і Ga_2O_3 марки ОСЧ стехіометричного складу. Домішки вводились в шихту у вигляді відповідних оксидів. Вміст домішки Cr змінювався від 0,01 до 0,1 мол.%. Шихта подрібнювалась до отримання однорідної дрібнодисперсної маси. Із суміші в сталій прес-формі під тиском 150 кГ/см² пресувалися заготовки у вигляді таблеток діаметром 8 мм і висотою 1-1,5 мм, які спікались при температурі $1200^{\circ}C$ протягом 10-12 год.

Для дослідження РЛ і ТСЛ використовувалась установка на основі кварцевого монохроматора СФ-4А. Рентгенівське збудження здійснювалося через берилієве вікно кріостата мікрофокусною рентгенівською трубкою з мідним антикатодом, яка працювала при напрузі 45 кВ та струмі 0,3 мА.

Термовисвічування (ТВ) реєструвалось в лінійному режимі нагріву із швидкістю зміни температури $0,2 \text{ K} \times \text{с}^{-1}$. Криві ТВ записувались як в інтегральному режимі, так і з виділенням різних спектральних ділянок.

Спектри збудження кристалів реєструвалися за допомогою монохроматора МДР-12 з використанням як джерела збудження галогенної лампи розжарення потужністю 50 Вт в спектральній області 370 - 600 нм. Нормування спектру збудження здійснювалося за допомогою "червоного" люміногена. Спектри люмінесценції при збудженні гелієво - кадмієвим лазером типу ЛГ-70 ($\lambda_{36} = 440 \text{ нм}$) реєструвалися монохроматором МДР-12 з допомогою фотоелектронного помножувача типу ФЭУ-79.

Спектри люмінесценції виправлено на дисперсію монохроматора та спектральну чутливість фотоелектронного помножувача.

II. Експериментальні результати

Спектр РЛ неактивованого зразка при кімнатній температурі характеризується слабким світінням в області 400 - 600 нм, пов'язаним з власними дефектами [5,6], та відносно інтенсивною широкою смугою в „червоній” області з максимумом поблизу 716 нм. Інтенсивність смуги 716 нм корелює з вмістом домішки хрому в кристалах. В зразках, активованих іонами Cr^{3+} в концентрації 0,01 мол.%, інтенсивність цієї смуги зростає, а світіння в області 400 - 600 нм зменшується, тоді як при концентрації $C_{\text{Cr}^{3+}} = 0,1 \text{ мол. \%}$ в спектрах РЛ спостерігається тільки світіння з максимумом при $\lambda_m = 716 \text{ нм}$, інтенсивність якого приблизно на порядок більша порівняно з номінально „чистими” зразками (рис.1). У випадку оптичного збудження спостерігається аналогічна широка смуга люмінесценції в спектральній ділянці 650 - 800 нм з основним максимумом при $\lambda_m = 716 \text{ нм}$ (рис. 1). На короткохвильовій ділянці цієї смуги спостерігається вузька лінія з $\lambda_m = 697 \text{ нм}$. В спектрах збудження зареєстровано широку смугу в області 375 - 500 нм, на якій виділяються максимуми при 445 і 475 нм та більш довгохвильову смугу при 625 нм (рис. 1).

На рис. 2 наведено криві ТВ номінально чистих зразків GGG після рентгенівського опромінення протягом 20 хв при $T = 295 \text{ K}$. При інтегральному режимі реєстрації спостерігаються максимуми поблизу 366 К та слабші за інтенсивністю максимуми 455 і 490 К (рис. 2, крива 1). При реєстрації світіння по смузі на $\lambda_m = 716 \text{ нм}$ на кривих ТВ неактивованих зразків виділяються два основні піки з максимумами ~ 360 і 490 К, а пік при 455 К не спостерігається (рис. 2, крива 2). В зразках з концентрацією домішки 0,01 мол.% на кривій ТВ спостерігається високотемпературний максимум 490 К та виникає додатковий пік з максимумом при 384 К (рис. 3). При реєстрації ТВ по смузі світіння іонів Cr^{3+} форма кривої в області піка з максимумом при 384 К не

змінюється, а в області високотемпературного піка проявляється перегин при 470 К. Із збільшенням концентрації домішки від 0,01 до 0,1 мол. % пропорційно зростає відносна інтенсивність максимуму 384 К у порівнянні з інтенсивністю високотемпературного піка.

Для визначення параметрів локальних рівнів, які проявляються в ТСЛ, проводився розклад кривих ТВ на елементарні складові. Розклад проводився шляхом температурної очистки (послідовного температурного висвічування піків ТВ). Як впливає з рис.4 на ТВ досліджених зразків можна виділити чотири основні елементарні піки в області температур 295-600 К. Зокрема, пік ТВ у температурній області поблизу 500 К складається з двох елементарних піків з максимумами при 488 та 512 К. За методом початкового підйому проведена оцінка енергій термічної активації E_T пасток, що відповідають окремим пікам ТВ. Положення максимумів елементарних піків ТВ та їхні енергії активації приведені в таблиці. Спектральний склад всіх піків ТВ, які спостерігалися як в неактивованих, так і зразках з домішкою хрому представлений

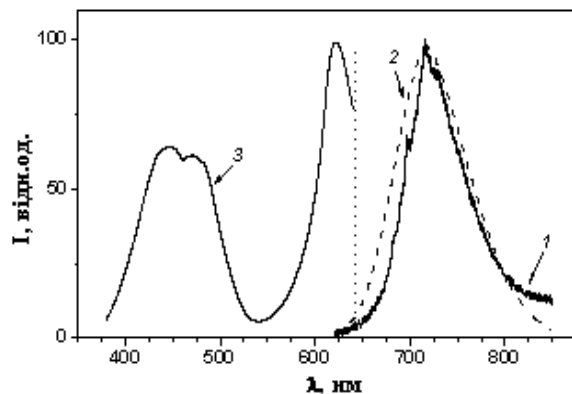


Рис. 1. Спектри фото- (1), рентгенолюмінесценції (2) та спектри збудження (3) полікристалічних зразків GGG активованих іонами Cr (0,1 мол. %) при $T = 295 \text{ K}$.

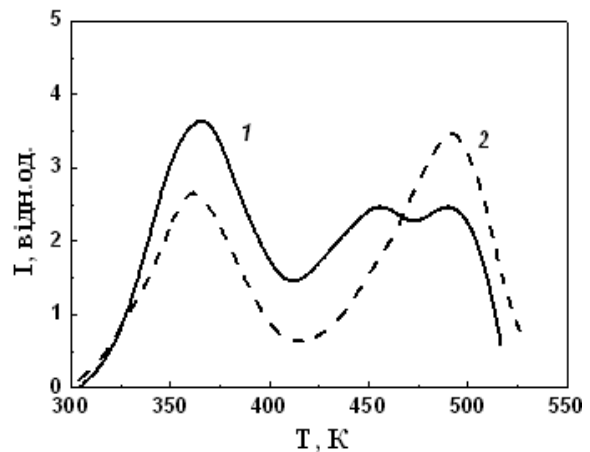


Рис. 2. Криві ТВ неактивованих зразків GGG при інтегральному режимі реєстрації (1) та по смузі світіння іонів Cr^{3+} (2).

смугою свічення в „червоній” області з $\lambda_m = 716$ нм.

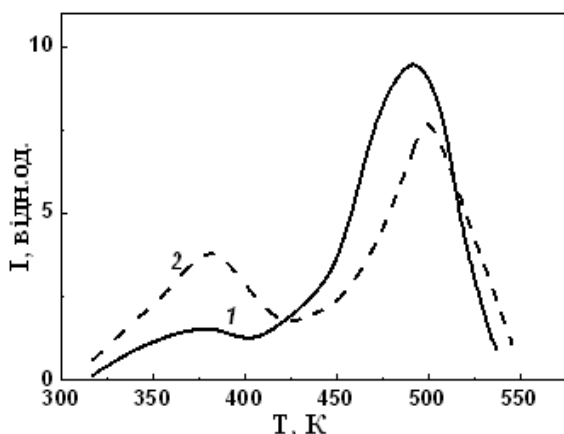


Рис. 3. Криві ТСЛ зразків GGG:0,01 мол. % Cr (1) та GGG:0,1 мол. % Cr (2)

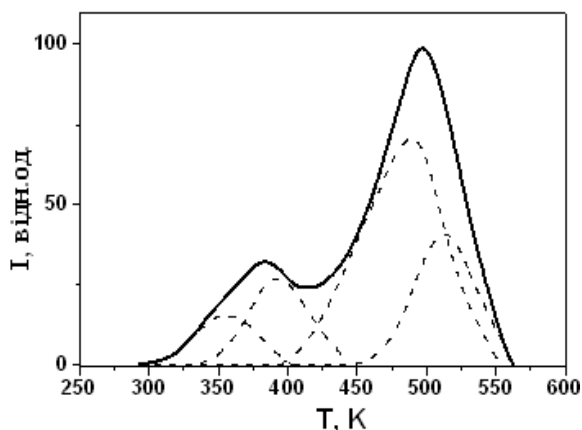


Рис. 4. Розклад кривої ТВ на елементарні складові.

III. Обговорення результатів

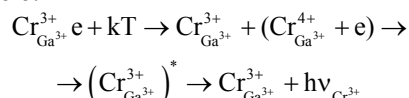
Широкосмугову люмінесценцію з максимумом при $\lambda_m = 716$ нм, яка виникає як при рентгеновському так і при оптичному збудженні, і корелює з вмістом домішки хрому в кристалах GGG, можна віднести до випромінювальних переходів в іонах Cr^{3+} , що входять в GGG, займаючи окта-вузли в кристалічній ґратці. Вузька лінія при $\lambda_m = 697$ нм, яка спостерігається в спектрах полікристалічних зразків GGG:Cr у випадку оптичного збудження при $T = 295$ К, очевидно відповідає нерозділеному R – дублету (перехід ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$), а широка довгохвильова смуга люмінесценції з $\lambda_m = 716$ нм – електронно-коливному переходу ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, що характерно для випадку більш слабого кристалічного поля в GGG в порівнянні з кристалами $Y_3Al_5O_{12}$. Спектри збудження люмінесценції добре узгоджуються з спектрами поглинання іонів Cr в GGG (переходи ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2, {}^4T_1$) [2-4]. Велике значення ефективного коефіцієнта розподілу Cr^{3+} в GGG, який згідно [7], становить 3,3, приводить до входження неконтрольованої домішки Cr^{3+} в неактивовані зразки

і появи люмінесценції в „червоній” ділянці спектру з $\lambda_m = 716$ нм, пов’язаної з наявністю слідів хрому у вихідній сировині.

Як і спектри ФЛ та РЛ, спектри ТСЛ в GGG характеризуються активаторною смугою свічення з $\lambda_m = 716$ нм. Це вказує на те, що випромінювальна рекомбінація при звільненні носіїв з центрів захоплення проходить через ті ж центри Cr^{3+} , що і в режимі стаціонарної рентгено- і фотолюмінесценції.

Іони Cr^{3+} в радіаційно-хімічних процесах в кристалах зі структурою граната можуть бути глибокими акцепторними центрами, утворюючи Cr^{4+} та електронні центри Cr^{3+e} [8-10]. Іони Cr^{4+} виступають центрами рекомбінації для електронів, які вивільнюються з електронних центрів захоплення при нагріванні і рекомбінують на іонах Cr^{4+} , зумовлюючи при цьому виникнення відповідних піків ТВ. Таким чином, вважаємо, що в GGG превалує електронний механізм рекомбінаційної ТСЛ.

Додатковий пік ТВ з максимумом при ~ 391 К, який проявляється в діапазоні концентрацій хрому 0,01 - 0,1 мол.% і амплітуда якого корелює з вмістом хрому може бути пов’язаний з утворенням електронних центрів Cr^{3+e} . Спектральний склад цього піка ТВ відповідає активаторному свіченню Cr^{3+} , а глибина залягання пасток відповідальних за цей пік становить $\sim 0,96$ еВ. Аналогічні піки ТВ, спричинені пастками Cr^{3+e} глибиною 0,9 - 1,0 еВ, спостерігалися в монокристалах та монокристалічних плівках YAG:Cr [11,12]. Електронні пастки Cr^{3+e} з енергією активації ~ 1 еВ беруть участь у валентних перетвореннях домішкових центрів в лазерних гранатах GSGG:Cr,Nd [13]. Враховуючи результати цих робіт, пік ТВ з максимумом при ~ 391 К можна пов’язати з термічним вивільненням електронів з центрів Cr^{3+e} з наступним захопленням їх на рівнях Cr^{4+} . В результаті рекомбінації утворюється збуджений стан іону $(Cr^{3+})^*$, випромінювальна релаксація якого дає характерне свічення іонів Cr^{3+} за схемою:



Інтенсивність піка при 356 К невелика як в номінально чистих зразках, так і в зразках активованих домішкою хрому. На нашу думку, цей пік ТВ, спектральний склад якого відповідає свіченню Cr^{3+} , а енергія залягання відповідних пасток близька до енергії активації пасток Cr^{3+e} ($E_T = 0,84$ еВ) може бути пов’язаний з утворенням складних центрів, які включають власні дефекти та домішкові іони хрому. Для в’яснення природи піка 356 К необхідні додаткові дослідження.

Аналіз експериментальних даних показує, що криві ТВ всіх досліджуваних керамік GGG містять складний двохкомпонентний високотемпературний пік з максимумом поблизу 490 К, незалежно від концентрації домішки Cr (рис. 4.). З літературних даних випливає, що пік ТВ ~ 490 -500 К спостерігався і в зразках GGG, активованих різними

рідкісноземельними домішками [3] та в неактивованих монокристалічних зразках GGG [5]. Можна припустити, що пастки, відповідальні за пік ТСЛ ~ 490 К, які характеризуються близькими енергіями активації (див.табл.), зумовлені локалізацією носіїв заряду на власних структурних дефектах ґратки. Такими глибокими пастками для електронів в GGG можуть служити аніонні вакансії. Це узгоджується з результатами роботи [5], де було показано, що під дією іонізуючого опромінення в кристалах GGG виникають центри захоплення типу F^+ або F -центрів, які спричинені з наявністю в ґратці аніонних вакансій $V_{O^{2-}}$. Складна структура піка ТВ 490 К може бути пов'язана з спотворенням таких центрів близько розміщеними дефектами, наприклад, специфічними для кристалів зі структурою гранату антиструктурними дефектами, а саме, дефектами $Gd_{Ga^{3+}}$ у випадку гадоліній галієвого гранату [14].

Таблиця

Розрахунок енергії активації елементарних піків ТСЛ.

№ п/п	$T_{\text{макс}}, \text{К}$	$E_a, \text{еВ}$
1	356	0,84
2	391	0,96
3	488	1,02
4	512	1,20

Висновки

ТСЛ в полікристалічних зразках GGG виникає при делокалізації електронів з центрів захоплення і їх наступною рекомбінацією з дірками, локалізованих на активаторних центрах Cr^{4+} приводячи до виникнення відповідних піків ТВ. Пік ТВ при 391 К пов'язаний з утворенням в кристалічній ґратці GGG електронних центрів Cr^{3+} . Відносно природи інших піків ТВ можна висловити такі припущення. Пік ТВ при 356 К, який найбільш чітко проявляється в зразках з слідами хрому, може бути зумовлений захопленням електронів на складних центрах, утворених іонами Cr та власними дефектами ґратки. Двохкомпонентний високотемпературний пік при 490 К можна віднести до глибоких електронних пасток пов'язаних з кисневими вакансіями.

Костик Л.В. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри електроніки;

Захарко Я.М. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри електроніки;

Цветкова О.В. – науковий співробітник кафедри електроніки;

Лучечко А.П. – кандидат фіз.-мат. наук, асистент кафедри електроніки;

Панасюк М.Р. – науковий співробітник науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень.

- [1] В.С. Grabmaier. Luminescent materials for medical application // *Journal of Luminescence*, **60-61**, pp. 963-966, (1994).
- [2] Е.В. Жариков, В.В. Осико, Л.М. Прохоров, И.А. Щербаков. Кристаллы редкоземельных галлиевых гранатов с хромом как активные среды твердотельных лазеров // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **48**(7), сс. 1330-1342, (1984).
- [3] A. Jahnke, M. Ostertag, M. Ilmer, B. C. Grabmaier. Thermoluminescence of doped $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet ceramics // *Radiation Effects and Defects in Solids*, **135**, pp.401-405 (1995).
- [4] B. Jiang, Z. Zhao, X. Xu, P. Song, X. Wang, J. Xu, P. Deng. Growth of high quality Cr, Yb co-doped gadolinium gallium garnet ($Gd_3Ga_5O_{12}$) crystal and its spectral properties // *Optical Materials*, **29** (9), pp.1188-1191 (2007).
- [5] V.I. Vasiltsiv, Ya.M. Zakharko, A.O. Matkovskii, D.Yu. Sugak, S.B. Ubizskii, Ya.I. Kum and A.Yu.Gavrilyuk. Luminescence and Photoconductivity of Gadolinium Gallium Garnet Single Crystals Irradiated by High-Energy Electrons and Neutrons // *Phys. stat. sol. (a)*, **180**, pp. 253-261 (1993).
- [6] M. Idmer, J. Schneider, M. Ostertay, T. Berthold, L. Bohaty and B.C. Grabmaier. Studies of Structural and Luminescent Properties of $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr$ and Corresponding Solid Solutions // *Material Science Forum Vols.*, **166-169**, pp. 801-806 (1994).
- [7] Е.В. Жириков, В.В. Лонтев, А.А. Майер, В.В.Осико. Конкуренция катионов в октаэдрических положениях галлиевых гранатов // *Препринт Физического института имени Лебедева*, **267**, 17 с.(1985).
- [8] Н.А. Кулагин, Я. Дойчилович. Структурные и радиационные центры окраски и диэлектрические свойства примесных кристаллов алюмоиттриевого граната // *ФТТ*, **49** (2), сс. 234-241 (2007).
- [9] А.Е. Носенко, Л.В. Костик. О валентном состоянии примесных ионов Cr в кристаллах кальций – галлий – германиевых гранатах // *ЖПС*, **58** (5-6), сс. 532-536(1993).
- [10] Х.С. Багдасаров, Л.Б. Пастернак, Б.К. Севастьянов. Радиационные центры окраски в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}:Cr^{3+}$ // *Квантовая электроника*, **4** (8), сс. 1702-1707 (1977).
- [11] Ya.M. Zakharko, A.P. Luchechko, I.M. Syvorotka, I.I. Syvorotka, S.B. Ubizskii, S.S. Melnek. Transformation of valence states and luminescence of chromium ions in the YAG:Cr, Mn and GGG:Cr, Mg single crystalline films. // *Phys.Stat.Sol. (c)*, **2** (1), pp. 551-554 (2005).

- [12] Б.В. Шульгин, О.А. Кеда, М.В. Василенко, В.С. Кортов, В.А. Калентьев, Х.С. Багдасаров, А.М. Кеворков. Термостимулированная люминесценция кристаллов $Y_3Al_5O_{12}: Cr^{3+}$ // *Журн. техн. физ.* **55** (9), сс. 1868-1871 (1981).
- [13] Л.И. Щепина, О.В. Бородин, Л.И. Ружников. Фототропные центры в лазерных системах на основе кристаллов редкоземельных гранатов // *Письма в ЖТФ*, **31** (6), сс. 23-28(2005).
- [14] В.А. Андрийчук, Л.Г. Волженская, Я.М. Захарко, Ю.В. Зоренко. Природа ультрафиолетовой люминесценции монокристаллов гадолиний - галлиевого граната // *Физ. тв. тела*, **29** (1), сс. 232-234 (1987).

L.V. Kostyk¹, Ya.M. Zakharko¹, O.V. Tsvetkova¹, A.P. Luchecko¹, M.R. Panasyuk²

Deep trap Levels in $Gd_3Ga_5O_{12}$ Crystals Doped with Chromium

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Electronics
107, Tarnavskogo Str., Lviv, 79017, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv, Scientific technical educational center
of low temperature studie 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine*

The X-ray luminescence, photoluminescence, luminescence excitation spectra and thermostimulated luminescence (TSL) of $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) polycrystalline samples under X-rays irradiation have been investigated in the temperature region 295-600 K. TSL spectral composition was studied. The activation energy of traps, which corresponds to the TSL peaks, was estimated. It is concluded, that TSL peak at 384 K with activation energy ~0.96 eV, is caused by electron delocalization from Cr^{3+} traps. The nature of other TSL peaks is discussed.

Key words: X-ray luminescence, thermostimulated luminescence, gadolinium gallium garnet, activation energy.