

**Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка**

ГОРБЕНКО ВІТАЛІЙ ІВАНОВИЧ

УДК 535.37; 538.911; 538.958; 538.975

**ВИРОЩУВАННЯ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ
МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК ГРАНАТІВ (A=Y, Lu, Tb)**

Спеціальність 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків

**АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Львів 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка

Науковий керівник: доктор фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник
Зоренко Юрій Володимирович,
факультет електроніки Львівського національного
університету імені Івана Франка,
завідувач лабораторією матеріалів для оптоелектроніки

Офіційні опоненти: доктор фіз.-мат. наук, професор
Малюкін Юрій Вікторович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
заступник директора

доктор фіз.-мат. наук, професор
Болеста Іван Михайлович,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
завідувач кафедри радіофізики

Захист відбудеться “__13__” __квітня__ 2011 р. о 15.30 на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за
адресою: 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 5, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені
Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий “_16_” _лютого__ 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Павлик Б.В.

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Монокристалічні плівки (МП) окисних сполук зі структурою гранату $A_3B_5O_{12}$ ($A=Y$ та рідкісноземельні (РЗ) іони; $B = Al, Ga, Sc$), отримані методом рідинно-фазної епітаксії (РФЕ) знаходять своє застосування у різних галузях науки та техніки, зокрема як лазерні середовища [1], сцинтилятори α - і β - частинок [2-6] та екрани-сцинтилятори для візуалізації рентгенівських зображень з високим просторовим розділенням [3-7], катодолюмінесцентні (КЛ) екрани електронно-променевих трубок (ЕПТ) [6, 8, 9] тощо. На даний час за безпосередньої участі автора цієї роботи вже розроблено фізичні основи промислових технологій виготовлення КЛ екранів та сцинтиляторів на основі легованих іонами Se^{3+} МП гранатів $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) та $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) методом РФЕ з розплавів-розчинів (РР) на основі флюсу $PbO-B_2O_3$ на підкладках YAG та організовано їхнє дрібносерійне виробництво в НВО «Карат» [A1,A5] та факультеті електроніки ЛНУ ім. І. Франка [2, 6, 9].

Поряд з широким прикладним застосуванням, МП гранатів також є дуже зручними модельними об'єктами для дослідження процесів випромінювальної релаксації та рекомбінації власних низькоенергетичний збуджень у цих сполуках [6]. Зокрема, внаслідок низької ($\sim 1000^\circ C$) температури росту в кисневмісній атмосфері (повітря) МП гранатів характеризуються відсутністю антивузлових дефектів типу A_B та гранично низькою концентрацією дефектів вакансійного типу як центрів люмінесценції та центрів захоплення [6].

Водночас, не зважаючи на отриманий чималий науковий та прикладний доробок щодо кристалізації МП гранатів і вивчення їх люмінесцентних властивостей [1-9], деякі технологічні та фізичні аспекти створення люмінофорів на основі цих МП і досі не розглянуто. Передусім це стосується встановлення відмінностей в умовах кристалізації на підкладках YAG МП з того ж самого складу гранату (гомоепітаксія) та інших гранатів (гетероепітаксія) за умов значної різниці параметрів ґраток МП та підкладки; визначення коефіцієнтів сегрегації основних типів активаторів (РЗ іонів, ізоелектронних домішок та перехідних металів) та домішок, що гасять люмінесценцію цих активаторів, передусім компонентів флюсу і тигля, зокрема іонів Pb^{2+} , Pb^{4+} , Rt^{4+} , в залежності від співвідношення головних компонентів розплаву-розчину, температури росту, орієнтації підкладки тощо.

Окремим важливим технологічним і науковим завданням є вивчення можливостей ефективної модифікації спектрів люмінесценції МП з метою їх максимального узгодження з областю чутливості напівпровідникових фотоприймачів чи CCD камер, або спектрів збудження люмінесценції МП з областю випромінювання типових LED чи лазерів, шляхом зміни складу (сили кристалічного поля) гранату, застосування подвійного легування РЗ чи перехідними іонами різних типів, або ж комбінації цих методів. Важливою складовою таких досліджень є встановлення умов перенесення енергії збудження від матриці гранату до домішкових центрів люмінесценції різних типів при високоенергетичному збудженні чи умов передавання енергії між різними типами іонів-активаторів при селективному збудженні люмінесценції цих активаторів.

У прикладному аспекті проведення таких досліджень та систематизація їхніх результатів сприятиме оптимізації технології отримання промислових люмінофорів на основі МП гранатів, покращенню їхніх експлуатаційних параметрів та розширенню областей їхнього застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні результати роботи були отримані особисто автором протягом 1986–2010 рр. в Інституті матеріалів НВО Карат та Лабораторії матеріалів для електроніки кафедри електроніки факультету електроніки ЛНУ ім. І. Франка під час виконання **госпдоговірних тем** (вичерпний список подано в дисертації) з розроблення технологій одержання методом РФЕ КЛ екранів ЕПТ з різним кольором випромінювання та сцинтиляторів α - та β - частинок на основі МП гранатів на замовлення СКТБ Кінескоп (згодом ДНДІ ПЕТ Еротрон) (Львів); ІФВЕ (Протвіно), ОЯІД (Дубна) та СНДІП (Москва); **держбюджетних тем**, зокрема СЛ-77Ф "Закономірності люмінесценції і трансферу енергії збудження у фосфорах на основі оксидів і бромідів", № 0106U001317, ДЗ/296-2008 "Скануючий оптичний мікроскоп для біомедицини та нанотехнологій. Розроблення катодо-люмінесцентних екранів", № 0108U007567 та СЛ-28Ф "Природа люмінесценції ртутеподібних (ns^2) іонів в оксидах", № 0109U002082; а також **розділів міжнародних проектів** INTAS № 04-78-7083 і УНТЦ № 2042, присвячених розробленню екранів-сцинтиляторів на основі МП оксидів для візуалізації рентгенівських зображень з високою просторовою роздільною здатністю.

Автор був відповідальним виконавцем технологічних розділів цих робіт.

Метою роботи було встановлення загальних умов кристалізації люмінесцентних матеріалів на основі монокристалічних плівок гранатів $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Y, Lu, Tb$) методом РФЕ на підкладках $Y_3Al_5O_{12}$, встановлення можливості формування заданих люмінесцентних властивостей цих матеріалів шляхом одинарного чи подвійного легування РЗ та перехідними іонами, а також вивчення процесів перенесення енергії збудження у цих люмінофорах.

Досягнення зазначеної мети вимагало розв'язання **головних наукових завдань**:

1. Встановити граничні межі щодо можливості гетероепітаксійної кристалізації МП з структурою гранату на підкладках YAG методом РФЕ за умови значної різниці параметрів ґратки МП і підкладки.
2. Виконати оригінальні роботи з вирощування МП гранатів $A_3Al_5O_{12}$ ($A = Y, Lu, Tb$) методом РФЕ з РР на основі флюсу $PbO-B_2O_3$ на підкладках YAG, легованих різними типами РЗ та перехідних іонів, а також визначити коефіцієнти сегрегації цих іонів. Встановити вплив домішок компонентів флюсу на властивості люмінофорів на основі МП цих гранатів.
3. Детально дослідити оптичні, люмінесцентні та світлотехнічні характеристики МП $A_3Al_5O_{12}$ ($A= Y, Lu, Tb$), легованих різними типами РЗ та перехідних іонів. Встановити можливість ефективної модифікації люмінесцентних властивостей МП шляхом їхнього одинарного чи подвійного легування різними типами домішок.
4. Методами традиційної та часово-роздільної люмінесцентної спектроскопії встановити особливості люмінесценції та перенесення енергії збудження до домішкових центрів свічення різних типів у люмінофорах на основі МП $A_3Al_5O_{12}$ ($A = Y, Lu, Tb$) за умов їхнього одинарного чи подвійного легування РЗ іонами та перехідними металами.
5. Створити серію нових люмінесцентних перетворювачів на основі МП $A_3Al_5O_{12}$ ($A = Y, Lu, Tb$) гранатів, придатних для використання як КЛ екрани, сцинтилятори для візуалізації рентгенівських зображень з високою просторовою роздільною здатністю та люмінесцентні конвертори випромінювання LED.

Об'єктом досліджень були процеси гомо- та гетероепітаксійної кристалізації МП зі структурою гранату з РР, умови формування центрів люмінесценції у цих МП при їх легуванні РЗ та перехідними іонами, а також процеси передачі енергії збудження до центрів люмінесценції при одинарному чи подвійному легуванні МП гранатів різними типами домішок.

Предметом досліджень були технологічні умови кристалізації МП гранатів $A_3Al_5O_{12}$, де $A = Y, Lu, Tb$, методом РФЕ з РР на основі флюсу $PbO-B_2O_3$ на підкладках YAG, та люмінесцентні властивості цих МП, легованих РЗ іонами з 4f-4f переходами ($Nd^{3+}, Pr^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$) та 5d-4f переходами (Ce^{3+}), а також перехідними елементами (Mn^{2+}).

Методи досліджень: 1) аналіз спектрів КЛ та світловиходу КЛ і радіолюмінесценції (РЛ) МП при збудженні, відповідно, електронним променем та α -частинками джерела Pu^{239} (5,15 MeV); 2) вимірювання спектрів поглинання МП в області 180-1200 нм; 3) люмінесцентна спектроскопія МП при збудженні в області оптичних переходів основних активаторів (Ce, Tb, Eu, Mn та ін.); 4) люмінесцентна спектроскопія МП з часовим розділенням при збудженні імпульсним синхротронним випромінюванням (СВ) з енергією $E=3,7-25$ еВ в області екситонного поглинання та в області міжзонних переходів досліджуваних гранатів у температурному інтервалі 8-300 К.

Наукова новизна одержаних результатів. Автором в роботі вперше отримано такі узагальнені наукові результати:

1. Продемонстровано можливість кристалізації нелегованих МП $Tb_3Al_5O_{12}$ (TbAG) та $(Eu-Y)_3Al_5O_{12}$ (EuYAG) на підкладках $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) без будь-якого додаткового легування для зменшення різниці Δa між параметрами ґратки МП і підкладки. Це дозволило встановити більш загальну умову – $0,1 \text{ \AA} < \Delta a < + 0,1 \text{ \AA}$ ($\pm 1 \%$) для кристалізації МП РЗ алюмінієвих гранатів на підкладках YAG. Експериментально підтверджено, що основним механізмом, що сприяє кристалізації МП $A_3Al_5O_{12}$ ($A = Y, Lu, Tb$) на підкладках YAG, є утворення перехідного шару (ПШ) у формі твердого розчину $A_{3-x}Y_xAl_5O_{12}$ на межі поділу МП–підкладка, де x змінюється від 0 в МП до 3 у підкладці. Встановлено наявність двостадійного процесу формування ПШ при кристалізації МП TbAG:Ce, Eu на підкладках YAG.

2. Встановлено оптимальні значення концентрацій легуючих домішок у РР та в складі МП для іонів Nd, Eu, Pr і Tb в МП YAG; Eu і Tb в МП $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) та Ce, Eu і Mn в МП TbAG, при яких досягається максимальний світловихід КЛ цих МП у видимій області спектра, а також коефіцієнти сегрегації цих іонів при кристалізації МП вказаних гранатів методом РФЕ з РР на основі флюсу $PbO-B_2O_3$ на підкладках YAG.

3. Визначено характеристики люмінесценції та поглинання іонів Ce^{3+} , що характеризують зміну кристалічного поля в МП на основі гранатів YAG, LuAG і TbAG для потреб можливої трансформації спектральних характеристик цих МП, що використовуються у різних оптико-електронних пристроях. Показано практичну можливість ефективної “інженерії” спектрів свічення МП на основі YAG:Ce і LuAG:Ce шляхом співлегуювання РЗ іонами (Gd, Tb, Pr, Eu) та перехідними металами (Mn) з метою кращого узгодження цих спектрів з областю чутливості напівпровідникових реєструючих пристроїв.

4. Продемонстровано, що в МП YAG:Ce, Tb і LuAG:Ce, Tb при концентраціях активуючої домішки Ce^{3+} 0,15-0,25 ат.% та легуючої домішки Tb^{3+} 0,25-0,5 ат.% при збудженні в області

міжзонних переходів спостерігається одночасна ефективна люмінесценція іонів Ce^{3+} і Tb^{3+} у зеленій області спектра відповідно з випромінювальних рівнів $5d^1$ та $4f(^5D_4)$. При вказаних концентраціях іонів Tb і Ce наявне зростання інтенсивності КЛ та РЛ МП YAG:Ce,Tb і LuAG:Ce,Tb відповідно в $\sim 4,0$ та $\sim 1,5$ раза порівняно із МП YAG:Ce .

5. Встановлено, що в люмінофорах на основі TbAG спостерігається ефективний трансфер енергії збудження до ряду РЗ іонів-активаторів (Ce^{3+} , Eu^{3+}) та перехідних металів (Mn^{2+}). Енергія збудження від матриці TbAG до цих іонів передається через d-f та f-f стани катіонів Tb^{3+} внаслідок як безвипромінювальних переходів з рівнів 5D_0 і 5D_3 , так і випромінювальних переходів із станів 5D_4 . Тому МП на основі TbAG можна використовувати як люмінесцентні конвертори УФ або голубого випромінювання LED при збудженні в d-f смугах поглинання катіонів Tb^{3+} чи в d-f смугах поглинання іонів-активаторів Ce^{3+} .

Достовірність і обґрунтованість одержаних результатів забезпечено: 1) виконанням досліджень на серіях МП $\text{A}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Y, Lu, Tb}$) гранатів, кристалізованих методом РФЕ на серійному ростовому обладнанні на однотипних підкладках YAG з сировини високої (5-6N) чистоти; 2) дослідженням люмінесцентних властивостей МП у широкому діапазоні концентрацій активуючих і співлегуючих домішок; 3) комплексним дослідженням люмінесцентних властивостей МП, в тому числі із застосуванням традиційних та сучасних експериментальних методів, зокрема, люмінесцентної спектроскопії з часовим розділенням при збудженні імпульсним СВ в діапазоні температур 8–300 K; 4) узгодженістю окремих результатів для різних типів досліджуваних МП гранатів.

Практичне значення одержаних у роботі результатів полягає у створенні методом РФЕ нових видів або покращення основних характеристик відомих люмінофорів на основі МП гранатів для таких застосувань: КЛ екранів ЕПТ [A1-A4, A6, A7, A16, A19], екранів-сцинтиляторів для візуалізації рентгенівських зображень з високою просторовою роздільною здатністю [A9-A12, A15], сцинтиляторів для радіаційного моніторингу α - і β -частинок [A5, A8, A10, A13, A16] та тонкоплівкових люмінесцентних конверторів випромінювання LED [A14, A17-A20].

Особливості технології отримання МП та склади сцинтиляторів та екранів, а також оригінальні конструктивні рішення щодо використання МП-люмінофорів захищено чотирма авторськими свідоцтвами (А. с.) [A1-A4].

Особистий внесок автора. Постановку задач роботи здійснено за участю дисертанта, а головні експериментальні результати отримано ним особисто. Зокрема, внесок автора полягає у безпосередньому проведенні всіх технологічних експериментів з вирощування МП гранатів, участі в проведенні досліджень абсорбційних та люмінесцентних властивостей МП, в тому числі на станції Superlumi в DESY (Гамбург, ФРН) із використанням синхротронного випромінювання. Аналіз літературних даних, узагальнення експериментальних результатів і формулювання висновків дисертаційної роботи здійснені особисто здобувачем.

Усі експериментальні дані з вирощування методом РФЕ МП гранатів представлені у роботах [A1-A20], отримані здобувачем. У роботах [A4-A8, A10, A12] дисертантом здійснено вимірювання світлового люмінесценції і досліджено вплив умов росту на світлотехнічні характеристики МП сцинтиляторів. Результати досліджень люмінесцентних властивостей МП з використанням методу часово-роздільної спектроскопії, отримані здобувачем на станції Superlumi в DESY (ФРН),

представлено у роботах [A14-A16]. Дисертант також брав участь у підготовці всіх статей до друку та доповідав особисто про частину наукових результатів на провідних міжнародних конференціях за тематикою роботи.

Апробація результатів дисертації. Про основні результати роботи автор доповідав на: IX Всесоюзній конференції "Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке" (Харьков, 1986); VI Всесоюзній конференції по радіаційній фізиці і хімії іонних кристалів (Рига, 1986); VI Всесоюзному симпозиумі "Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения" (Львів, 1988); VIII Всесоюзній конференції по росту кристалів (Харків, 1992); Міжнародній конференції "Advanced Optical Materials and Devices AOMD'96" (Рига, 1996); Міжнародній конференції "Advanced Materials" (Київ, 1999); VI Міжнародній конференції „Intermolecular Interactions in Matter” (Гданськ, 2001), Російських національних конференціях по росту кристалів (Москва, 2002, 2004); Міжнародних семінарах "Physics and Chemistry of Solids" (Ченстохова, 2003; 2005; Львів, 2000; 2002; 2004); Міжнародному семінарі "Physical aspects of the luminescence of complex oxide dielectrics (LOD)" (Львів, 2002); V Міжнародній конференції „Defects in Insulating Materials (ICDIM)" (Рига, 2004); Міжнародному семінарі „Advanced spectroscopy and optical materials" (Гданськ, 2006; 2008); Міжнародному семінарі "Novel Luminescent and Optical Materials ISLNOM" (Прага, 2006); EMRS Fall Meeting (Варшава, 2003, 2007); Єврофізичних конференціях "Defects in Insulating Materials EURODIM" (Вроцлав, 2002; Мілан, 2006); Міжнародних конференціях "Luminescence detectors and transformers of ionizing radiation LUMDETR" (Рига, 1991; Таллінн, 1994; Устронь, 1997; Рига, 2000; Прага, 2003; Львів, 2006, Краків, 2009); Міжнародних конференціях "Inorganic Scintillators and Their Application SCINT" (Дельфт, 1995; Шанхай, 1997; Москва, 1999; Валенсія, 2003; Алушта, 2005; Вінстон-Салем, 2007, Jeju, 2009).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 16-ти статтях у профільних журналах за тематикою досліджень і 4-х авторських свідоцтвах.

Структура дисертації. Дисертаційна робота містить вступ, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел. Повний обсяг роботи становить 185 с., з яких текстовий матеріал становить 151 с., 90 рис., 19 табл., а також список з 118-ти використаних джерел на 11 с.

Основний зміст роботи

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраного напрямку досліджень, визначено мету і задачі роботи, представлено наукову новизну і практичну цінність роботи.

У **першому розділі** подано короткий огляд існуючих сфер використання МП гранатів, отриманих методом РФЕ, а також вказано інші можливі області їхнього застосування.

З початку 80-х років метод РФЕ застосовується для отримання люмінесцентних матеріалів на основі МП оксидних сполук (гранати, перовськіти, сапфіри, силікати, вольфрамати). Область застосування таких МП включає лазерні середовища, катодолюмінесцентні екрани, сцинтилятори для реєстрації іонізуючих випромінювань, екрани для візуалізації рентгенівських зображень, люмінесцентні конвертори випромінювання світлодіодів [3, 7-11]. На підставі проведеного аналізу наявних літературних джерел по темі дисертаційної роботи автором у першому розділі зроблено такі висновки:

Люмінесцентні матеріали на основі МП YAG:Ce, отримані методом РФЕ на підкладках з нелегованих МК YAG, по сукупності своїх люмінесцентних властивостей (максимум смуги люмінесценції $\lambda=530$ нм, час її загасання $\tau=70$ нс, світловихід $\sim 30-40$ % CsI:Tl) та деяких інших фізичних характеристик, є цілком придатними для створення КЛ екранів ЕПТ з високим просторовим розділенням, тонкоплівкових сцинтиляторів для реєстрації α - та β -частинок, екранів для візуалізації рентгенівських зображень, а також люмінесцентних конверторів у „білих” світлодіодах. Водночас для дещо ширшого застосування люмінофорів на основі МП YAG, зокрема, як КЛ екранів необхідно було виконати комплекс технологічних і експериментальних робіт з встановлення можливостей „інженерії” спектрів люмінесценції цих МП шляхом покращення їхнього світловиходу передусім у голубій та червоній областях спектра.

Певну зміну спектрів люмінесценції МП YAG:Ce можна здійснити шляхом зміни сили кристалічного поля у додекаедричних вузлах ґратки гранату, де локалізуються іони Ce^{3+} , при заміщенні катіонів Y^{3+} та Al^{3+} гранату іонами з іонним радіусом, більшим (Gd^{3+} , Ga^{3+}) чи меншим (Lu^{3+}), за радіуси цих катіонів. Проте до початку дисертаційної роботи не було апробовано належним чином інших методів ефективної модифікації спектрів люмінесценції МП YAG:Ce, таких як легування РЗ домішками, що випромінюють у голубій та червоній області спектра. Водночас, подвійне чи навіть більш комплексне легування РЗ іонами може бути доволі ефективним методом інженерії спектра КЛ екранів на основі МП YAG, наприклад, при створенні „білих” КЛ екранів, чи екранів з наперед замовленим кольором випромінювання. Недостатню увагу також приділено вивченню умов передачі енергії збудження від інших РЗ активаторів до іонів Ce^{3+} , що можна використати для підвищення світловиходу люмінофорів на основі МП YAG:Ce.

МП на основі LuAG:Ce є найбільш придатними щодо використання як ефективні тонкоплівкові сцинтилятори для візуалізації рентгенівських зображень з високою просторовою роздільною здатністю, ніж МП на основі YAG:Ce. МК аналоги МП LuAG:Ce володіють найбільшим для цілого класу алюмінієвих гранатів коефіцієнтом поглинання рентгенівських квантів, достатньою «швидкою» люмінесценцією (50-60 нс) та співмірним з МК YAG:Ce світловиходом сцинтиляцій. Тому дослідження властивостей МП на основі LuAG є актуальним з метою створення екранів-сцинтиляторів для візуалізації рентгенівських зображень з роздільною здатністю навіть у субмікронному діапазоні. Зазначимо, що до початку виконання дисертаційної роботи досліджень з кристалізації МП LuAG методом РФЕ не виконували взагалі. Під час проведення таких робіт дуже важливим був пошук типів активаторів, люмінесценція яких у кристалічній ґратці LuAG є найбільш узгодженою з областю спектральної чутливості типових CCD- камер як реєструючих пристроїв.

Актуальною науковою проблемою для створення ефективних сцинтиляторів на основі МП LuAG та інших гранатів є вивчення процесів передавання енергії збудження від матриць гранатів до активаторів, а також між різними типами активаторів за умов дії високоенергетичного збудження. Це даватиме змогу здійснити дещо ефективнішу модифікацію спектрів люмінесценції МП сцинтиляторів, узгоджених з областю чутливості реєструючих пристроїв, а також здійснити оптимізацію їхнього світловиходу.

Розроблення люмінесцентних матеріалів як конверторів у твердотільних джерелах білого світла на даний час відбувається за такими головними напрямками:

i) оптимізація властивостей фосфорів на основі легованих іонами Ce^{3+} гранатів, що випромінюють у жовто-зеленій області спектра, шляхом зміни сили їхнього кристалічного поля та легування іншими домішками, що випромінюють у голубій та червоній областях спектра;

ii) розроблення конверторів на основі одного або двох люмінофорів, що випромінюють у видимій області, які можна збудити світлодіодом з максимумом свічення в УФ області спектра;

iii) технологічне виготовлення люмінофора як конвертора у планарній формі якомога ближче до чипа світлодіода, що випромінює в УФ чи видимій області спектра. В ідеальному випадку конвертор та чип світлодіода могли би бути отримані на одній і тій же підкладці для створення „повністю монокристалічного” білого світлодіода.

Серед усієї сукупності люмінесцентних матеріалів, що можуть бути використані як люмінесцентні конвертори у білих світлодіодах та задовільняють більшість з перелічених вище вимог, найцікавішими є МП на основі TbAG, що мають хороше співпадіння смуг поглинання з максимумами свічення багатьох сучасних світлодіодів. У таких МП, як концентрованих системах РЗ елементів, за рахунок абсорбції матриці (катіони Tb^{3+}) можливо забезпечити високі коефіцієнти поглинання збуджуючого випромінювання світлодіодів навіть при малих товщинах МП. Оскільки в TbAG можна очікувати наявність ефективної передачі енергії збудження від матриці до іонів Ce^{3+} та інших типів активаторів, ця матриця є доволі зручною для проведення робіт зі зміни спектрів поглинання та люмінесценції конверторів на основі МП TbAG, які за сукупністю своїх характеристик можуть перевершувати аналоги на основі фосфору YAG:Ce. Зазначимо, що до початку виконання дисертаційної роботи будь-яких досліджень з кристалізації МП на основі TbAG методом РФЕ не здійснювали взагалі.

При розробленні люмінесцентних матеріалів на основі МП різних типів гранатів надзвичайно актуальною є технологічна апробація можливості їхнього отримання методом РФЕ на комерційно більш дешевих підкладках YAG за умов значної різниці у параметрах ґратки МП і підкладки. Це дало б змогу створити сукупність нових типів люмінесцентних матеріалів на основі МП гранатів, які можуть знайти своє застосування у різних областях науки і техніки без суттєвого збільшення витрат передусім на матеріали підкладок. Найактуальнішими у цьому плані є роботи з кристалізації методом РФЕ МП LuAG та TbAG, легованих різними типами РЗ іонів та іонів перехідних металів, на підкладках YAG. Результати цих досліджень викладено у Розділі 2.

У **другому розділі** описано послідовність проведення технологічного процесу з вирощування методом РФЕ МП гранатів. Наведено методику розрахунку компонентів та приготування шихти, спосіб підготовки підкладок до росту, вирощування МП та хімічного відмивання вирощених структур. Зроблено висновок, що вирощування високоякісних МП гранатів методом РФЕ з РР на основі $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ флюсу слід здійснювати при температурах понад 960°C для досягнення мінімального входження іонів свинцю у склад МП; при цьому величина переохолодження РР не повинна перевищувати 30°C . Особливу увагу слід звертати на чистоту вихідної шихти, компоненти якої повинні мати категорію не нижче 5N. Найкращим розчинником для вирощування МП гранатів є флюс на основі $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$; флюс на основі Bi_2O_3 доцільно використовувати лише за необхідності легування МП іонами Bi^{3+} . Використання флюсів на основі ВаО можливе лише для вирощування МП з малою (до 10 мкм) товщиною через низькі швидкості росту (до 0,15 мкм/хв.). Недоліком цього флюсу слід також вважати складність хімічного відмивання вирощених МП.

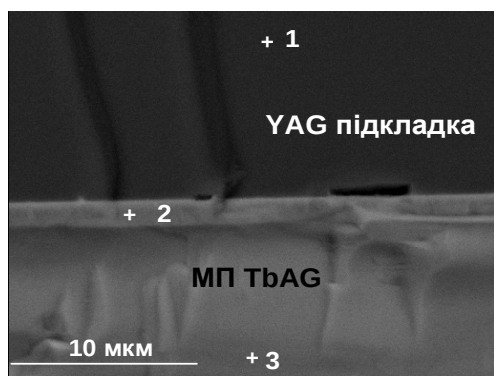


Рис.1 КЛ зображення ПШ на межі МП TbAG і підкладки YAG та його склад. Хрестиками позначені місця, де вимірювався склад епітаксійної структури: 1 – $Y_3Al_5O_{12}$ (підкладка); 2 – $(Tb_{0.7}Y_{0.3})_3Al_5O_{12}$ (ППШ); 3 – $Tb_3Al_5O_{12}$ (МП)

кристалізації МП $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Lu, Tb$) на підкладках YAG є формування ПШ на межі поділу МП-підкладка (рис.1). Зокрема, експериментально підтверджено, що склад ПШ на межі поділу МП-підкладка можна представити у формі твердого розчину $A_{3-x}Y_xAl_5O_{12}$, де x змінюється від 0 в МП до 3 в підкладці (рис.1). Встановлено наявність двостадійного процесу формування ПШ при кристалізації МП TbAG:Ce, Eu на підкладках YAG.

У **Розділі 2** також описані метод визначення товщини МП ваговим методом та методики оптичних досліджень: вимірювання спектрів поглинання, спектрів КЛ, світлового виходу КЛ і РЛ. Особливу увагу приділено дослідженню при 8-300 К люмінесцентних властивостей МП при збудженні СВ з енергією 3,7-25 еВ на станції Superlumi в HASYLAB, DESY (Гамбург, ФРН).

Розділ 3 присвячено дослідженню процесів кристалізації люмінесцентних матеріалів на основі легованих різними типами РЗ іонів МП YAG та дослідження їхніх люмінесцентних властивостей. Зокрема, у цьому розділі автором представлені основи технології отримання методом РФЕ КЛ екранів на основі МП YAG:A ($A=Nd, Eu, Pr$) і YAG:Ce,A ($A=Gd, Pr, Nd$) на підкладках YAG, що випромінюють у видимій області спектра в діапазоні 380-750 нм. Ці основи включають експериментальне визначення таких величин:

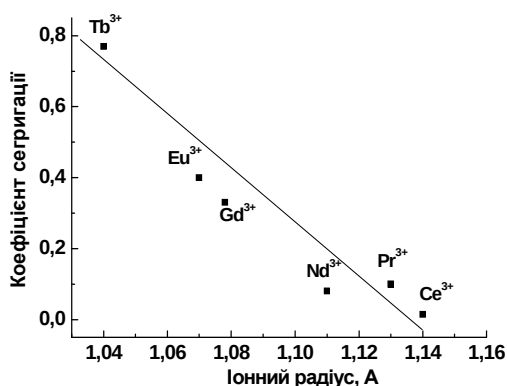


Рис.2. Залежність коефіцієнта сегрегації РЗ іонів від величини їхнього іонного радіуса при вирощуванні МП $Y_3Al_5O_{12}:A$

У **Розділі 2** експериментально показано можливість кристалізації методом РФЕ легованих різними РЗ та перехідними іонами МП $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Lu, Tb, Eu-Y$) на підкладках YAG без будь-якого додаткового легування для зниження значної ($\Delta a = \pm 0,1 \text{ Å}$) різниці у параметрах ґратки МП і підкладки. На основі факту кристалізації цих МП робиться висновок, що існуючу в технології РФЕ граничну умову для вирощування МП гранатів: $\Delta a = \pm 0,02 \text{ Å}$ [8], для випадку кристалізації МП $A_3Al_5O_{12}$ на підкладках YAG, необхідно замінити на суттєво більш ширшу умову $\Delta a = \pm 0,1 \text{ Å}$.

На основі досліджень КЛ сколів цих епітаксійних структур встановлено, що первинною стадією

(і) областей оптимальних концентрацій співвідношень гранат/флюс $R_3=0,023-0,028$ та активатор/гранат R_4 в РР, при яких досягається максимальний світловихід КЛ МП YAG:A ($A=Nd, Eu, Pr$) у видимій області спектра, рівний, відповідно, ~250, 290 та 360 мкВт/ср ($U=15 \text{ кВ}$, $I=10 \text{ мкА}$). Для перелічених МП оптимальні величини R_4 , відповідно, становлять ~0,03, 0,03-0,04 і 0,06-0,07.

(іі) коефіцієнтів сегрегації РЗ іонів $A=Ce, Pr, Nd, Eu, Tb$ і Gd при вирощуванні МП YAG:A на підкладках з цього ж гранату. Продемонстровано, що залежність величини цих коефіцієнтів сегрегації від величини їхніх іонних радіусів є близькою до лінійної (рис.2).

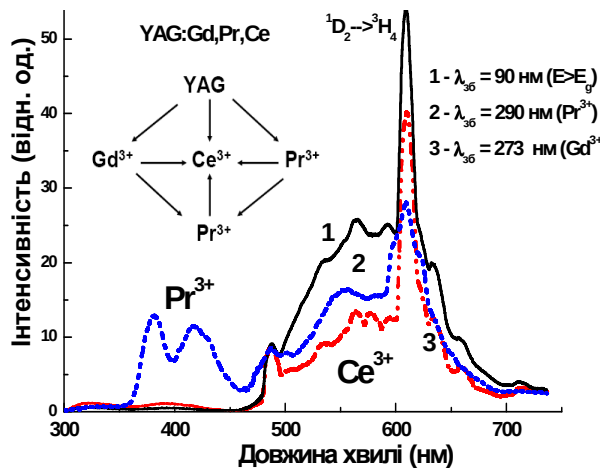


Рис.3. Спектр люмінесценції МП YAG:Ce,Gd,Pr при 300 К при збудженні СВ в області міжзонних переходів матриці YAG (1) та смугах поглинання іонів Pr^{3+} (2) і Gd^{3+} (3)

цих МП та ефективної зміни кольору їхнього свічення у видимій області спектра. Зокрема, встановлено оптимальну концентрацію $x \sim 1,0$ форм. од. (5 ат. %) іонів Gd^{3+} в МП $\text{Y}_3\text{xGd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce,Gd}$, вирощених на підкладках YAG з орієнтацією (111), при якій досягається максимальне збільшення на 50-55 % світловиходу КЛ цих МП порівняно з МП YAG:Ce.

Показано, що в МП YAG:Ce,Pr при співвідношенні концентрацій легуючих іонів Pr/Ce, рівному $\sim 1,3-1,35$, досягається зростання на 20 % їхнього світловиходу КЛ порівняно з МП YAG:Ce. Встановлено, що у випадку подвійного співлегкування МП YAG:Ce іонами Gd^{3+} та Pr^{3+} , в МП YAG:Ce,Gd,Pr реалізується складний каскадний процес передачі енергії збудження від матриці YAG до іонів Ce^{3+} , Pr^{3+} та Gd^{3+} при збудженні в області міжзонних переходів: частина цієї енергії від іонів Pr^{3+} і Gd^{3+} передається до іонів Ce^{3+} ; крім того, частина енергії від іонів Gd^{3+} передається також до іонів Pr^{3+} , а з них знову до іонів Ce^{3+} (рис.3).

Встановлено, що в МП YAG:Ce, співактивованих іонами Tb^{3+} , наявна дуже ефективна передача енергії збудження від іонів Tb^{3+} до іонів Ce^{3+} , яка, в залежності від концентрації іонів Tb^{3+} , здійснюється з випромінювальних рівнів $^5\text{D}_3$ чи $^5\text{D}_4$. Показано, що при оптимальних концентраціях

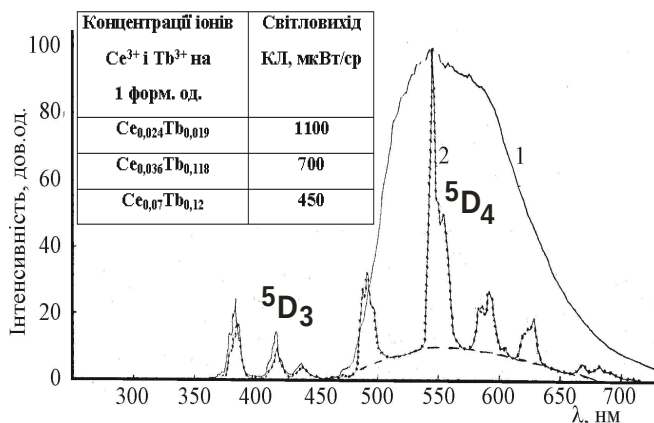


Рис. 4. Спектри КЛ МП YAG:Ce,Tb при вмісті іонів Ce^{3+} та Tb^{3+} , відповідно, 0,12 і 0,1 ат. % (1) та 0,35 і 0,6 ат. % (2). Пунктирною лінією показаний вклад свічення іонів Ce^{3+} у загальному спектрі КЛ МП YAG:Ce(0,35%),Tb(0,65%). В таблиці показано залежність величини світлового виходу КЛ МП YAG:Ce,Tb від концентрації іонів Ce^{3+} і Tb^{3+}

Встановлено, що зміна інтенсивності свічення в МП YAG:Pr у червоній області спектра обумовлена наявністю кооперативних процесів збудження люмінесценції іонів Pr^{3+} ; при цьому енергія кванта, що відповідає випромінювальному переходу $4f^15d^1 \rightarrow ^3\text{H}_6$ іонів Pr^{3+} в області 305-310 нм, ділиться на енергію двох квантів, які відповідають випромінювальним переходам $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ в області 610-620 нм.

У цьому розділі також показано можливість сенсibilізації люмінесценції іонів Ce^{3+} в МП YAG:Ce при їхньому співлегуванні іонами Gd^{3+} , Pr^{3+} та Tb^{3+} з метою збільшення світловиходу КЛ

0,1-0,2 ат. % іонів Ce^{3+} і співвідношенні іонів Tb/Ce ~ 1 у МП YAG:Ce,Tb наявне суттєве (у 4-4,5 раза) зростання інтенсивності КЛ цих МП до значень 1100 мкВт/ср ($U=15$ кВ; $I=10$ мкА) (рис.4). Водночас, основним негативним ефектом сенсibilізації люмінесценції іонів Ce^{3+} МП YAG:Ce іонами Gd^{3+} , Pr^{3+} і Tb^{3+} , є суттєве зростання часу загасання КЛ цих МП та зміна кольору їхнього свічення.

Встановлено принципову можливість створення КЛ екранів з керованим "білим" кольором свічення на основі МП YAG:Nd (0,15-0,2 ат. %) шляхом додаткового легування іонами Ce^{3+} у концентрації $\sim 0,05$ -

Таблиця 1. Частка КЛ МП YAG:Nd та YAG:Nd,Ce у синій (С), зеленій (З) та червоній (Ч) областях спектра. Концентрація іонів Nd^{3+} та Ce^{3+} в МП YAG:Nd,Ce1 та YAG:Nd,Ce2 змінювалась шляхом вибору відповідної температури росту цих МП. Концентрації легуючих окислів у вихідному РР становили, відповідно, 3,0 моль % та 1,0 моль %

Склад	Температура росту МП, °С	Спектральна область, нм	Світловихід КЛ, %	Координати колірності
YAG:Nd	965	400-460 (С) 500-570 (З) 600-750 (Ч)	32,9 35,3 14,3	X = 0,331; Y = 0,445
YAG:Nd1,Ce1	970	С З Ч	19,2 20,2 42,4	X = 0,37; Y = 0,49
YAG:Nd2,Ce2	960	С З Ч	14,8 46,1 19,0	X = 0,365; Y = 0,48

0,1 ат. %, що дозволяє збільшити частку випромінювання екранів у жовто-зеленій та червоній ділянках спектра. Показано, що ефективним методом зміни кольору “білого” випромінювання МП є зміна температури росту кристалізації МП YAG:Nd,Ce, що спричиняє зміну у співвідношенні іонів Nd і Ce у складі зазначених МП. Щодо цього оптимальне співвідношення концентрацій іонів Nd:Ce у МП становить ~ 2-3 : 1 (табл. 1).

Розділ 4 присвячено дослідженню процесів вирощування люмінесцентних матеріалів на основі легованих різними типами РЗ іонів МП LuAG на підкладках YAG та дослідженню їхніх люмінесцентних властивостей. Кристалізація МП на основі LuAG дає змогу створити на їхній основі екрани для візуалізації рентгенівських зображень з суттєво більшим коефіцієнтом поглинання рентгенівських квантів (відповідно, у 7-8 та 2,5-3 рази для діапазонів енергій 5-17 та 18-60 кеВ) порівняно з МП базового складу YAG:Ce. Це дає змогу отримати, при товщинах МП на основі LuAG:Ce ~1,0-2,0 мкм та апертурі оптичної системи ~1,0, просторове розділення рентгенівських детекторів не гірше 0,75-1,0 мкм [7].

Автором вперше встановлена можливість кристалізації нелегованих і легованих іонами Ce^{3+} МП $Lu_2GdAl_5O_{12}$ і $(LuSc)_3(ScAl)_5O_{12}$ на підкладках YAG за відсутності різниці між параметрами ґратки МП та підкладки. Автором також встановлено можливість вирощування МП $(LuLaY)AG$ і LuAG на підкладках YAG при низькому вмісті іонів La^{3+} (>0,25 ат.%) та Y^{3+} (9 ат. %) у складі МП, а також за відсутності будь-якого додаткового легування для узгодження параметрів ґратки МП і підкладки.

Показано, що МП на основі LuAG:Ce, співлеговані іонами Sc^{3+} у концентрації 6-10 ат. %, володіють значно меншим світловиходом при збудженні в області міжзонних переходів цього

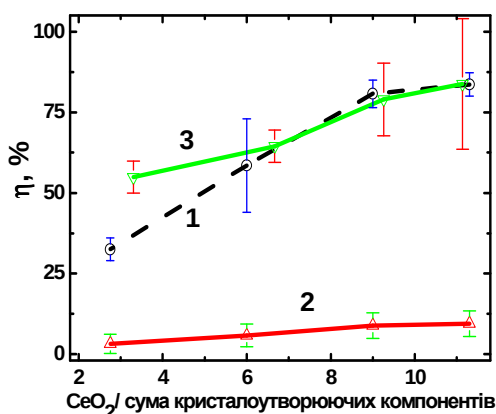


Рис. 5. Залежність світлового виходу у серіях МП $(LuLaY)_3Al_5O_{12}:Ce$ (1), $(LuSc)_3(AlSc)_5O_{12}:Ce$ (2) та YAG:Ce (3) від вмісту CeO_2 в РР (в моль %)

гранату, порівняно з іншими МП на основі LuAG:Ce (рис.5). Зокрема, у цих МП при заміщенні іонами Sc катіонів Lu та Al відповідно у додекаедричних та октаедричних позиціях ґратки гранату, наявне утворення центрів випромінювальної рекомбінації типу Sc_{Lu} і Sc_{Al} , яким відповідають смуги люмінесценції в УФ області спектра, відповідно, з $E_{макс}=4,29$ та 4,0 еВ (рис.6, а).

Показано, що в МП $(LuSc)_3(AlSc)_5O_{12}:Ce$ центри Sc_{Lu} і Sc_{Al} суттєво конкурують з іонами Ce^{3+} у процесах передачі енергії збудження від матриці LuAG до іонів активаторів. Зокрема, в області оптимальної концентрації іонів Ce^{3+} в МП $(LuSc)_3(AlSc)_5O_{12}:Ce$ світловихід люмінесценції іонів

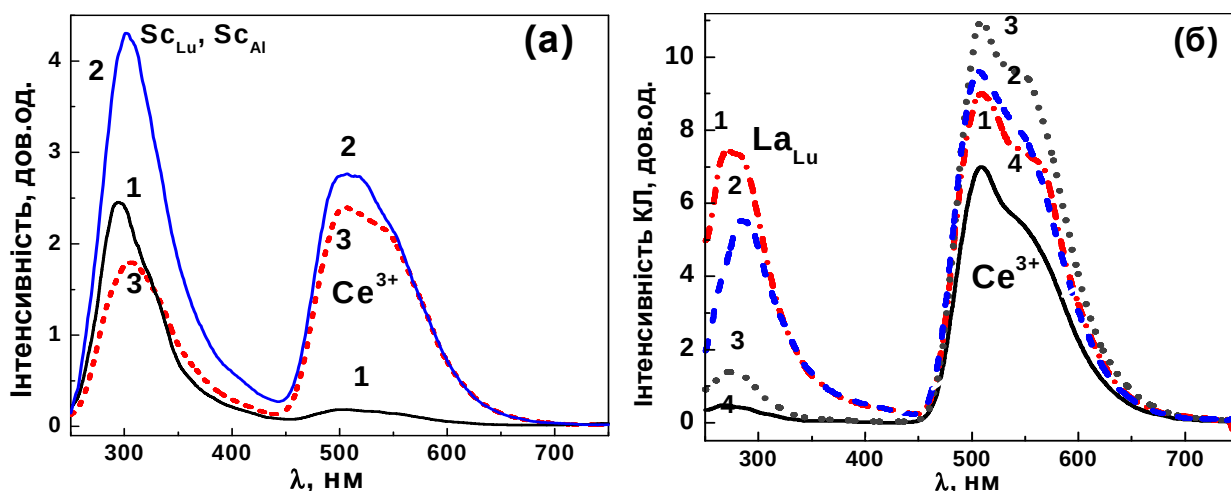


Рис. 6. (а) - спектри КЛ МП LuAG:Ce,Sc при вмісті CeO_2 в РР: 3,15 (1), 7,8 (2) та 13,1 (3) моль %; Концентрація Sc_2O_3 в РР становила 9,8 моль %. (б) – спектри КЛ МП LuAG:Ce,La,Y при вмісті активатора CeO_2 в РР 2,7 (1), 6,0 (2), 9,0 (3) та 11,25 (4) моль %; Концентрація окислів Y_2O_3 та La_2O_3 складала 0,9 та 8,3 моль %;

Ce^{3+} у видимій області спектра та центрів Sc_{Lu} і Sc_{Al} в УФ області спектра є співмірними (рис.6, а), тоді як в МП $(\text{LuLaY})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ зі збільшенням концентрації активатора відносний вклад люмінесценції іонів Ce^{3+} у світловихід МП $(\text{LuLaY})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ зростає при відповідному зменшенні інтенсивності УФ люмінесценції центрів, утворених ІД La^{3+} . Зокрема, в області оптимальних концентрацій CeO_2 в РР (≥ 9 моль %) УФ люмінесценція ІД La^{3+} в МП $(\text{LuLaY})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ вже практично погашена (рис.6, б). Встановлено, що з усіх досліджених автором МП на основі LuAG:Ce найкращими світлотехнічними характеристиками для застосування як екранів для візуалізації рентгенівських зображень володіють МП LuAG:Ce,Tb, $(\text{LuYLa})\text{AG}:\text{Ce}$ та LuAG:Ce, світловихід КЛ яких перевищує в 1,1-1,5 раза світловихід КЛ МП YAG:Ce. При цьому найкращим узгодженням спектрів люмінесценції зі спектральною чутливістю типових CCD-камер, як реєструючих пристроїв, володіють МП LuAG:Ce,Tb (табл.2).

Визначено спектральні характеристики люмінесценції та поглинання іонів Ce^{3+} , що характеризують зміну кристалічного поля в МП на основі LuAG:Ce при їхньому легуванні іонами La, Y, Sc та Gd з метою можливої трансформації оптичних властивостей цих люмінофорів для

Таблиця 2. Оптичні та світлотехнічні характеристики МП на основі $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

Склад МП	Положення максимуму смуги поглинання, еВ		Положення максимуму смуги люмінесценції, еВ	Світловихід, відн. од.	
	$^2\text{F}_{7/2} \rightarrow 5\text{d}(\text{E}_a^1, \text{E}_a^2)$	ΔE_a		$\mu_{\text{ФД}}$	μ
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	3,618	2,695	0,923	2,32	1,00
$(\text{LuYLa})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	3,60	2,75	0,85	2,43	1,40
$(\text{LuSc})_3(\text{AlSc})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	3,54	2,80	0,74	2,46	0,17
$\text{Lu}_2\text{GdAl}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	3,61	2,73	0,88	2,274	0,78
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	3,56	2,76	0,8	2,435	1,07
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Tb}^{1**}$	3,558	2,747	0,811	2,28	1,32
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Tb}^{2**}$	3,564	2,747	0,817	2,28	1,48
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Tb}^{3**}$	3,567	2,747	0,820	2,28	1,15
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}$	3,569	2,747	0,822		0,37
$\text{Lu}_2\text{GdAl}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Eu}$	3,587	2,731	0,856	2,09	0,285
					0,11

*з урахуванням УФ компоненти.

*Позначення 1, 2, 3 відповідають вмісту окислу Tb_4O_7 в РР, відповідно, 0,165; 0,33 та 0,66 моль %.

μ - інтегральний світловий вихід КЛ МП; $\mu_{\text{ФД}}$ - світловий вихід, виміряний Si-ФД зі спектральною чутливістю, близькою до спектральної чутливості CCD -камер.

використання у різних оптоелектронних пристроях (табл.2). Показано практичну можливість ефективної модифікації спектрів люмінесценції МП на основі LuAG:Ce у жовто-зеленій та червоній областях спектра шляхом співлегуювання іонами Tb³⁺ та Eu³⁺ з метою збільшення узгодження цих спектрів з областю спектральної чутливості напів-провідникових фотоприймачів.

Встановлено, що іони Eu³⁺ ефективно гасять люмінесценції іонів Ce³⁺ і Tb³⁺ в МП на основі LuAG. Зокрема, показано, що світловихід КЛ МП LuAG:Ce зменшується більше, ніж на 45 %, при співлегуюванні іонів Ce³⁺ іонами Eu³⁺ у співвідношенні Ce/Eu=1:1 (див.табл.2).

Встановлено, що легування іонами Tb³⁺ МП LuAG:Ce спричиняє суттєве зростання їхнього світловиходу в ~1,5 раза, порівняно з МП YAG:Ce. Показано також, що в МП LuAG:Ce реалізуються дещо гірші умови для передачі енергії збудження у парі іонів Tb³⁺-Ce³⁺, порівняно з МП YAG:Ce,Tb, що обумовлено зміною взаємного положення 5d^{1,2} рівнів іонів Ce³⁺ та рівнів ⁵D₃ та ⁵D₄ іонів Tb³⁺ у кристалічному полі цих двох гранатів.

Розділ 5 роботи присвячено дослідженню процесів кристалізації методом РФЕ на підкладках YAG люмінесцентних матеріалів на основі легованих РЗ іонами (Ce³⁺, Eu³⁺) та перехідними металами (Mn²⁺) МП TbAG та дослідженню їхніх люмінесцентних властивостей.

Встановлено, що у МП TbAG наявний ефективний трансфер енергії збудження до різних типів активаторів, як при збудженні в області міжзонних переходів матриці TbAG, так і при збудженні підгратки катіонів Tb³⁺ в області f-d (326 нм) та f-f (350-370 нм) переходів цих іонів в УФ області спектра та f-f (480-490 нм) переходів у видимій області спектра. Тому МП на основі TbAG можуть бути використані як КЛ екрани та сцинтиляційні екрани для візуалізації рентгенівських зображень, а також як люмінесцентні конвертори випромінювання УФ і синіх LED у пристроях LUCOLED для створення „білого” кольору їх випромінювання.

Показано, в люмінофорах на основі МП AAG:Ce (A= Lu, Y, Tb) величина сили кристалічного поля гранату, яка є пропорційною до різниці $\Delta E = E^1 - E^2$ між максимумами смуг поглинання, обумовлених 4f⁷→5d^{1,2} переходами іонів Ce³⁺, зростає у серії LuAG:Ce - YAG:Ce - TbAG:Ce гранатів на ~ 20 % у TbAG порівняно з LuAG (табл.3). Відповідно, серед усіх МП зазначених гранатів саме для МП TbAG:Ce притаманне найкраще узгодження спектральних характеристик МП, як екранів для візуалізації рентгенівських зображень, з областю чутливості типових CCD-камер як реєструючих пристроїв (рис.7).

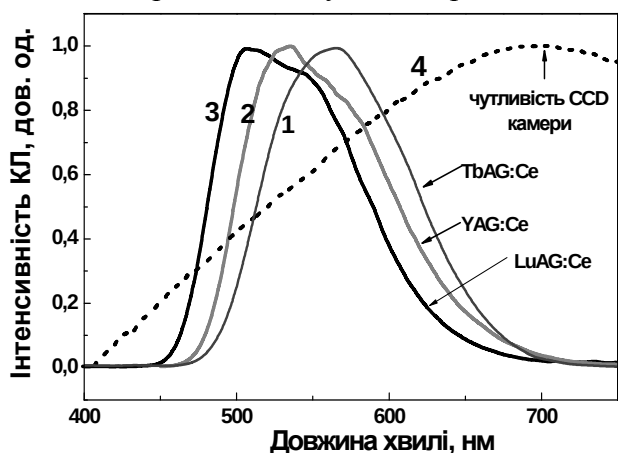


Рис. 7. Спектри КЛ МП TbAG:Ce (1) порівняно зі спектрами КЛ МП YAG:Ce (2) і LuAG:Ce (3). Для порівняння приведена спектральна чутливість типової CCD камери (4)

На основі дослідження спектрів поглинання та збудження люмінесценції МП TbAG та TbAG:Ce оцінені ширина забороненої зони та енергії утворення авто- та локалізованих екситонів в TbAG, а також встановлено детальну схему енергетичних рівнів 5d¹4f⁷ - оболонки катіонів Tb³⁺ та 5d¹ - оболонки іонів Ce³⁺ в матриці TbAG. Показано, що збудження люмінесценції іонів Ce³⁺ у матриці TbAG передусім визначається безвипромінювальною передачею енергії збудження між катіонами Tb³⁺ та іонами Ce³⁺.

Таблиця 3. Різниця між положеннями максимумів смуг поглинання E^1 і E^2 , обумовлених $4f^7 \rightarrow 5d^1$ переходами іонів Ce^{3+} , яка пропорційна до сили кристалічного поля гранатів, та відносний світловихід КЛ і РЛ МП ААG:Ce ($A=Y, \text{Lu}, \text{Tb}$) при збудженні α -частинками джерела Pu^{239}

Гранат	$\Delta E (E^1 - E^2)$, еВ	Світловихід КЛ	Світловихід РЛ
LuAG:Ce	0,811	1,07	1,12-1,24
YAG:Ce	0,964	1,0	1,0
TbAG:Ce	0,989	0,82	0,73

до двох збуджених $5d$ станів ($^2T_{2g}$ та 2E) іонів Ce^{3+} . Показано, що переходам, відповідно, зі станів 5D_0 та 5D_3 на стани 2T_2 та 2E $5d^1$ -оболонки іонів Ce^{3+} відповідають повільні компоненти загасання люмінесценції іонів Ce^{3+} в МП TbAG:Ce з часами загасання $\tau_1=0,56-0,6$ мкс та $\tau_2=3,5-4,9$ мкс.

Встановлено, що величина часу загасання фотолюмінесценції Ce^{3+} в матриці TbAG є суттєво меншою (57 нс), ніж розрахована величина ~ 100 нс, внаслідок зворотної передачі енергії збудження від іонів Ce^{3+} до катіонів Tb^{3+} через перепоглинання люмінесценції іонів Ce^{3+} в області 483-490 нм $4f-4f$ смугами поглинання катіонів Tb^{3+} (переходи $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$).

Для ефективного коригування спектра люмінесценції конверторів на основі МП TbAG:Ce на червоній ділянці спектра розглянуто особливості люмінесценції та передачі енергії збудження в МП TbAG:Ce при їхньому додатковому легуванні іонами Eu^{3+} у концентрації 0,01-0,1 ат. %. Встановлено, що співлегкування іонами Eu^{3+} МП TbAG:Ce у співвідношенні концентрацій іонів $\text{Ce}/\text{Eu}=12:1$ спричиняє зменшення (до 40 %) світлового виходу люмінесценції іонів Ce^{3+} у цих МП при збудженні в області міжзонних переходів матриці цього гранату та зумовлює повне загасання люмінесценції іонів Ce^{3+} при співвідношенні концентрацій іонів $\text{Ce}/\text{Eu}=1:2$.

Встановлено, що в МП TbAG:Ce,Eu при збудженні підґратки катіонів Tb^{3+} реалізуються **каскадні процеси передачі енергії збудження** від катіонів Tb^{3+} до іонів Ce^{3+} та Eu^{3+} , а також від іонів Ce^{3+} до іонів Eu^{3+} (рис.8). Передача енергії збудження у парі іонів $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ відбувається внаслідок диполь-дипольної взаємодії між цими двома іонами, а також додатково через підґратку катіонів Tb^{3+} . Ефективність перенесення енергії збудження у парах іонів $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ та $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ залежить від вмісту іонів Європію: за малих концентрацій ($\sim 0,01$ ат. %) наявна

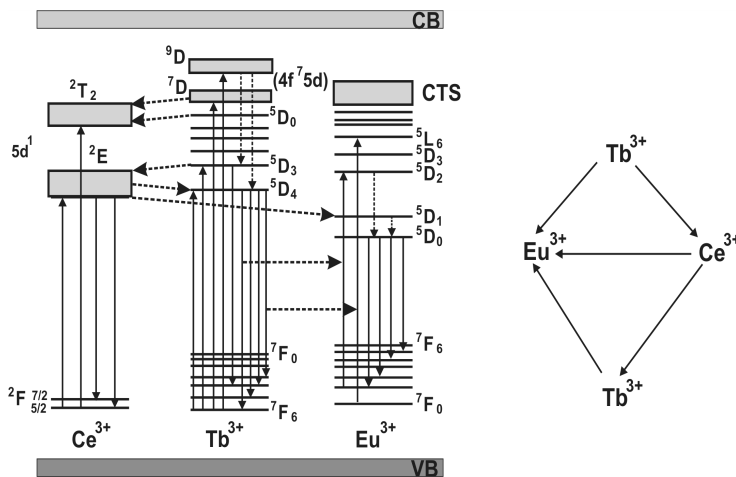


Рис. 8. Схема збудження іонів Ce^{3+} і Eu^{3+} (а) та можливі шляхи (б) трансферу енергії в кристалічній ґратці TbAG

Встановлено, що у люмінофорах на основі МП TbAG:Ce, залежно від механізму збудження, передача енергії до іонів Ce^{3+} відбувається з двох різних збуджених станів катіонів Tb^{3+} . Зокрема, після збудження $5d^1 4f^7$ (sa) та $5d^1 4f^7$ (sf) станів катіонів Tb^{3+} в TbAG:Ce в УФ ділянці спектра та безвипромінювальної її релаксації до станів 5D_0 та 5D_3 , енергія збудження від катіонів Tb^{3+} може передаватися

одночасна передача енергії від катіонів Tb^{3+} до іонів Ce^{3+} і Eu^{3+} ; натомість при вмісті іонів $\text{Eu}^{3+} \sim 0,1$ ат. % перенесення енергії збудження від катіонів Tb^{3+} відбувається здебільшого до іонів Eu^{3+} (рис.9 а).

Встановлено, що для ефективного керування спектром свічення люмінофорів на основі TbAG:Ce,Eu, легування іонами Eu^{3+} слід проводити у діапазоні концентрацій 0,05-0,1 ат. %. Показано, що в результаті відповідного вибору типу LED з максимумом свічення в інтервалі

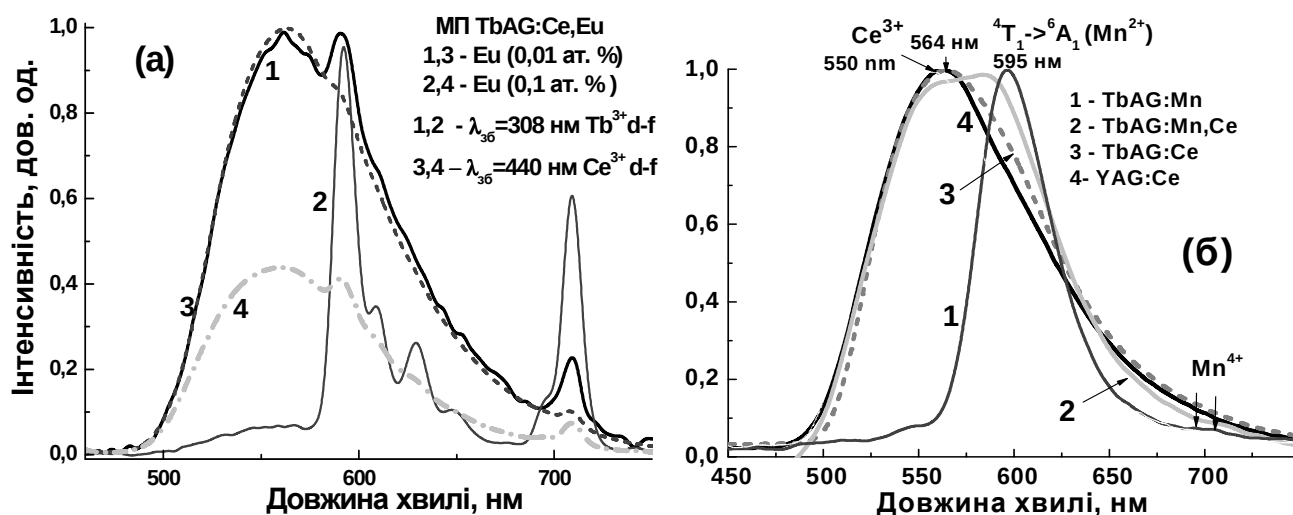


Рис. 9. (а) - спектри ФЛ МП TbAG:Ce за їхнього співлегвання іонами Eu³⁺ у концентрації 0,01 і 0,1 ат. % при збудженні світлом з довжинами хвиль, вказаними на вставці, в області f-d- переходів катіонів Tb³⁺ (1, 2) та іонів Ce³⁺ (3, 4); (б) - нормовані (по максимуму інтенсивності) спектри ФЛ МП TbAG:Mn(0,019 ат.%(1), TbAG:Mn(0,07 ат.%),Ce(0,041 ат. %) (2) і TbAG:Ce (3) при 300 К порівняно зі спектром ФЛ МП YAG:Ce (4) при збудженні на довжині хвилі 326 нм в f-d смузі поглинання катіонів Tb³⁺.

464-475 нм для одночасного збудження люмінесценції іонів Ce³⁺ і Tb³⁺ в області переходів $^7F_j \rightarrow ^5D_4$ цих катіонів та вказаної вище концентрації іонів Eu³⁺ можливо суттєво збільшити інтенсивність свічення люмінесцентних перетворювачів на основі TbAG:Ce,Eu у червоній ділянці спектру порівняно з аналогами на основі TbAG:Ce.

З метою розроблення нових типів люмінесцентних конверторів LED на основі МП TbAG у **Розділі 5** також вивчено процеси кристалізації та люмінесцентні властивості МП TbAG:Mn у діапазоні концентрацій домішки 0,019-0,07 ат. %. Встановлено, що при вирощуванні даних МП методом РФЕ з флюсів на основі оксидів PbO-B₂O₃ іони марганцю впроваджуються переважно у валентному стані Mn²⁺ у додекаедричні позиції ґратки цього гранату.

Встановлено, що в МП TbAG:Mn наявна ефективна передача енергії збудження від матриці TbAG до іонів Mn²⁺, що спричиняє інтенсивну люмінесценцію іонів Mn²⁺ у смузі з $\lambda_{\text{макс}} = 595$ нм з часом загасання 0,64 мс, яка обумовлена переходами $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ цих іонів (рис.9, б). Енергія збудження від матриці TbAG до іонів Mn²⁺ передається через d-f та f-f стани катіонів Tb³⁺ внаслідок безвипромінювальних переходів з рівнів 5D_0 та 5D_3 та випромінювальних переходів з рівнів 5D_4 . Завдяки цьому люмінофори на основі TbAG:Mn також можна застосовувати як люмінесцентні конвертори випромінювання УФ та голубих LED.

Встановлено, що в МП TbAG:Mn,Ce відбувається одночасна передача енергії збудження від катіонів Tb³⁺ до іонів Ce³⁺ та Mn²⁺. Перенесення енергії збудження в парах іонів Ce³⁺ $\rightarrow$ Tb³⁺ та Ce³⁺ $\rightarrow$ Mn²⁺ може слугувати додатковими каналами збудження люмінесценції іонів Mn²⁺. Внаслідок збудження люмінесценції іонів Mn²⁺ люмінофори на основі TbAG:Mn,Ce володіють дещо вищою інтенсивністю КЛ та ФЛ в оранжевій та червоній областях спектра, порівняно з аналогами на основі TbAG:Ce (рис.9, б).

Основні висновки роботи

У роботі подано розв'язання наукової проблеми кристалізації методом РФЕ люмінесцентних матеріалів на основі МП РЗ гранатів за умови значної різниці (до ± 1 %) параметрів ґраток МП та підкладки YAG. Автором також показано можливість ефективної

модифікації та покращення властивостей люмінофорів на основі легованих іонами Ce^{3+} МП $\text{A}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Y}, \text{Lu}, \text{Tb}$), отриманих методом РФЕ, шляхом зміни катіонного складу гранату, застосування подвійного легування РЗ іонами інших типів чи перехідними металами, або комбінації цих методів. У цьому аспекті дисертаційна робота є логічним продовженням нового напрямку фізики та технології люмінесцентних матеріалів, кристалізованих методом РФЕ [2, 6].

На підставі узагальнення результатів виконаних досліджень можна сформулювати такі **основні висновки цієї роботи:**

1. Уперше продемонстровано можливість кристалізації нелегованих МП $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TbAG), $(\text{Eu}-\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (EuYAG) та $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) на підкладках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) без будь-якого додаткового легування для зниження різниці Δa між параметрами ґратки МП і підкладки. Це дало змогу встановити більш загальну умову – $0,1 \text{ \AA} < \Delta a < + 0,1 \text{ \AA}$ ($\pm 1 \%$) для кристалізації МП РЗ алюмінієвих гранатів на підкладках YAG і тим самим суттєво розширити клас люмінофорів на основі МП гранатів та сферу їхнього застосування.

2. Експериментально підтверджено, що основним механізмом, що сприяє кристалізації МП $\text{A}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Y}, \text{Lu}, \text{Tb}$) на підкладках YAG, є утворення перехідного шару у формі твердого розчину $\text{A}_{3-x}\text{Y}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ на межі поділу МП–підкладка, де x змінюється від 0 в МП до 3 в підкладці. Встановлено наявність двостадійного процесу формування перехідного шару при кристалізації МП $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Eu}$ (TbAG:Ce, Eu) на підкладках YAG.

3. Встановлено оптимальні значення концентрацій легуючих домішок в РР та у складі МП для іонів Nd, Eu, Pr і Tb в МП YAG; Eu і Tb в МП LuAG та Ce, Eu і Mn в МП TbAG, за яких досягається максимальний світловихід цих МП на видимій ділянці спектра при збудженні в області міжзонних переходів зазначених гранатів, а також коефіцієнти сегрегації цих іонів при кристалізації МП вказаних гранатів на підкладках YAG методом РФЕ з РР на основі флюсу $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$.

4. Розроблено технологію вирощування екранів для візуалізації рентгенівських зображень на основі співлегованих РЗ іонами та ізоелектронними домішками МП LuAG:Ce на підкладках YAG. Встановлено, що найкращими світлотехнічними характеристиками для такого застосування володіють МП (LuLaY)AG:Ce:Ce; LuAG:Ce,Tb та LuAG:Ce, світловихід яких перевищує в 1,1-1,5 раза світловихід МП YAG:Ce.

5. Встановлено, що в МП LuAG:Ce, співлегованих ізоелектронними домішками La^{3+} та Sc^{3+} , наявне утворення центрів люмінесценції типу La_{Lu} , Sc_{Y} і Sc_{Al} , яким відповідають смуги свічення в УФ області спектра, відповідно, з $E_{\text{макс}}=4,37, 4,29$ та $4,0$ еВ. Показано, що центри люмінесценції, утворені домішками La^{3+} та Sc^{3+} в МП LuAG:Ce, помітно конкурують з іонами Ce^{3+} в процесах випромінювальної релаксації високоенергетичних ($E > E_g$) збуджень у цих МП.

6. Встановлено, що при кристалізації МП на основі TbAG:Mn методом РФЕ з флюсу $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ внаслідок існування частини катіонів матриці у валентному стані Tb^{4+} іони марганцю впроваджуються у додекаедричні позиції ґратки цього гранату переважно у валентному стані Mn^{2+} .

7. Визначено спектральні характеристики поглинання та люмінесценції іонів Ce^{3+} , що характеризують зміну кристалічного поля у додекаедричних позиціях ґратки гранатів YAG, LuAG і TbAG, для потреб ефективної трансформації спектральних характеристик даних МП з метою їхнього використання у різних оптоелектронних пристроях.

8. Показано практичну можливість ефективної модифікації спектрів свічення люмінофорів на основі легованих іонами Ce^{3+} МП YAG, LuAG та TbAG шляхом: 1) додаткового легування

іншими РЗ іонами (Tb^{3+} , Nd^{3+}); 2) передачі енергії збудження між різними типами активаторів ($\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, Eu^{3+} , Mn^{2+}).

8.1. Показано принципову можливість створення катодолюмінофорів з керованим “білим” кольором свічення на основі МП YAG:Nd (0,15-0,2 ат. %) шляхом їх додаткового легування іонами Ce^{3+} у концентрації $\sim 0,05$ -0,1 ат. %.

8.2. Встановлено, що в МП YAG:Ce,Tb і LuAG:Ce,Tb при збудженні в області міжзонних переходів перелічених гранатів наявна одночасна ефективна передача енергії збудження: 1) від матриць гранатів до іонів Ce^{3+} і Tb^{3+} ; 2) між іонами Ce^{3+} та Tb^{3+} . Внаслідок наявності цих каналів передачі енергії збудження, при концентраціях активуючої домішки Ce^{3+} 0,15-0,25 ат. % та легуючої домішки Tb^{3+} 0,25-0,5 ат. %, в МП YAG:Ce,Tb і LuAG:Ce,Tb досягається зростання інтенсивності КЛ та РЛ відповідно в 4 та 1,5 раза порівняно з МП YAG:Ce . Краще перенесення енергії збудження в МП YAG:Ce,Tb порівняно з LuAG:Ce,Tb обумовлене кращим узгодженням випромінювальних переходів іонів Tb^{3+} з рівнів $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_3$ та $^5\text{D}_4$ та відповідних $5d^{1,2}$ смуг поглинання іонів Ce^{3+} у кристалічній матриці YAG , ніж у матриці LuAG .

8.3. Встановлено, що в люмінофорах на основі МП TbAG існує ефективне перенесення енергії збудження від матриці TbAG до РЗ іонів (Ce^{3+} і Eu^{3+}) та перехідних металів (Mn^{2+}). Енергія збудження від матриці TbAG до цих іонів-активаторів передається через d-f та f-f стани катіонів Tb^{3+} внаслідок як безвипромінювальних переходів з рівнів $^5\text{D}_0$ і $^5\text{D}_3$, так і випромінювальних переходів зі станів $^5\text{D}_4$. Тому МП на основі TbAG можна використовувати як люмінесцентні конвертори випромінювання УФ чи голубих LED при абсорбції цього випромінювання, відповідно, d-f та f-f смугами поглинання катіонів Tb^{3+} .

8.4. Встановлено, що в МП TbAG:Ce,Eu наявний ефективний каскадний трансфер енергії збудження від матриці до іонів Ce^{3+} і Eu^{3+} та між іонами Ce^{3+} і Eu^{3+} . Показано, що ефективність передачі енергії у парах іонів $\text{Tb}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ і $\text{Ce}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ в МП TbAG:Ce,Eu суттєво залежить від вмісту Європію: за незначної ($\sim 0,01$ -0,05 ат. %) концентрації цієї домішки відбувається одночасне перенесення енергії збудження від катіонів Tb^{3+} до іонів Ce^{3+} і Eu^{3+} , а при вмісті $\text{Eu} \sim 0,1$ ат. % енергія збудження від катіонів Tb^{3+} переважно передається до іонів Eu^{3+} . Встановлено оптимальну концентрацію 0,05-0,1 ат. % іонів Eu^{3+} для ефективної модифікації спектрів свічення люмінофорів на основі МП TbAG:Ce,Eu у червоній ділянці спектру.

8.5. Показано, що в МП TbAG:Mn,Ce наявна одночасна ефективна передача енергії збудження від катіонів Tb^{3+} до іонів Ce^{3+} і Mn^{2+} . Передача енергії збудження у парах іонів $\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ та $\text{Ce}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ слугує додатковими каналами збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} . Внаслідок цих процесів люмінофори на основі TbAG:Mn,Ce мають дещо вищу інтенсивність люмінесценції в оранжевій та червоній областях спектра, порівняно з TbAG:Ce .

Основні результати дисертації опубліковано у працях:

A1. А.с. по заявке № 4433045 МКИ С30В29/28. Способ выращивания эпитаксиальных плёнок люминофоров / Гаврилюк Ю.Н., Шевчук П.И., Малютенков П.С., Волженская Л.Г., Зоренко Ю.В., Пацаган Н.И., Горбенко В.И., Кознарский Я.П., Назар И.В., Савицкий В.Г., Пашковский М.В., Батенчук М.М. – Заявка № 4433045; заявлено 30.05.1988; зарегистр. 29.05.1989. – 4 с.

A2. А.с. №1389592. МКИ Н01J 29/18, 29/20. Способ получения монокристаллического плёночного катодолюминесцентного покрытия на основе иттрий-алюминиевого граната / Л.Г. Волженская,

- Ю.В. Зоренко, Ю.Г. Дубов, Е.В. Дорожко, Н.И. Пацаган, В.И. Горбенко, И.В. Назар // Заявка №4084922; заявлено 10.07.1986; зарегистр. 15.12.1987. – 4 с.
- A3. А.с. №1422948. МКИ С30В19/02, 29/28. Способ выращивания эпитаксиальных плёнок для катодолюминофоров (YAG:Eu) / Л.Г. Волженская, Ю.В. Зоренко, Н.И. Пацаган, В.И. Горбенко, И.Н. Кучма // Заявка №4223062; заявлено 3.02.1987; зарегистр. 8.05.1988. – 4 с.
- A4. А.с. №1476972. МКИ С30В19/02, 29/28. Способ выращивания эпитаксиальных плёнок для катодолюминофоров / Л.Г. Волженская, Ю.В. Зоренко, Н.И. Пацаган, В.И. Горбенко, И.Н. Кучма // Заявка № 4250375; заявлено 9.04.1987; зарегистр. 3.01.1989. – 4 с.
- A5. Эпитаксиальные структуры гранатов как сцинтилляционные детекторы ионизирующих излучений / Ю.В. Зоренко, В. И. Горбенко, Н.И. Пацаган, И.В. Назар, А.Б. Лыскович, С.С. Новосад, М.М. Батенчук, В.Г. Савицкий, М.В. Пашковский, П.С. Малютенков // ЖПС. – 1990. – Т. 52, № 6. – С.967–972.
- A6. The peculiarities of receiving of thin films single crystal oxide luminophores / Yu. Zorenko, P. Malutenkov, N. Patsagan, I. Nazar, V. Gorbenko, M. Batenchuk, M. Pashkovsky // Crystal Properties and Preparation. – 1991. – V. 36-38. –P. 226–233.
- A7. Single crystalline thin film screen for cathode-ray tubes: possibility of application, peculiarities of preparing and light characteristics / Yu. Zorenko, M. Pashkovsky, I. Konstankevych, V. Gorbenko, P. Yurchyshyn, V. Martynova, T. Duziy // Proc.SPIE. – 1998. – Vol. 3359. – P. 256–259.
- A8. Факторы, определяющие энергетический выход люминофоров на основе монокристаллических пленок оксидов Al_2O_3 – Y_2O_3 – R_2O_3 / Ю.В. Зоренко, М.М. Батенчук, В.И. Горбенко, М.В. Пашковский, И.В. Констанкевич // ЖПС. – 1999. – Т. 66, № 6. – С. 819–823.
- A9. Scintillators with high Z_{eff} on the base of $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ single crystalline films: growth, properties and applications / Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, M. Batentschuk // in: Proc. SCINT 1999. – М.: Moscow State University. – 2000. – P.532–537.
- A10. Application of the scintillators on the base of single crystalline films $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ for monitoring of radiation in biology and medicine / Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, B. Grinev, M. Globus, M. Thorns, M. Batentschuk // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2000. – V.3, № 2. – P. 213-218.
- A11. Получение, люминесцентные свойства и применение сцинтилляторов на основе монокристаллических пленок $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ / Ю.В. Зоренко, И.В. Констанкевич, В.И. Горбенко, П.И. Юрчишин // ЖПС. – 2002. –Т. 69, № 5. – С. 665-670.
- A12. Scintillation properties of $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ single crystalline films / Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, B. Grinev, M. Globus // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A. – 2002. – V. A486. – P.309-314.
- A13. Зоренко Ю.В. Особенности получения кристаллофосфоров на основе монокристаллических пленок гранатов методом жидкофазной эпитаксии / Ю.В. Зоренко, В. И. Горбенко, И.В. Констанкевич // Поверхность. – 2003. – № 5. – С. 83–90.
- A14. Growth and scintillation properties of single crystalline films of $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ garnet / Y. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, V. Savchyn, T. Zorenko, S. Nedilko, M. Batenchuk, A. Osvet, A. Winnacker, G. Zimmerer // Proc. of the 8 Inter. Conf. on Inorganic Scintillators and their use in Science and Industrial Applications. Alusta, Crymea, Ukraine, 19-23.09.2005. Ed.: A. Gektin and B. Grinyov. – P. 219-222.

- A15. Zorenko Y. Growth peculiarities of the $R_3Al_5O_{12}$ ($R = Lu, Yb, Tb, Eu-Y$) single crystalline film phosphors by Liquid Phase Epitaxy / Y. Zorenko, V. Gorbenko // *Radiation Measurements*. – 2007. – Vol. 42, № 4–5. – P. 907–910.
- A16. Single crystalline film scintillators based on Ce- and Pr-doped aluminium garnets / Y. Zorenko, V. Gorbenko, E. Mihokova, M. Nikl, K. Nejezchleb, A. Vedda, V. Kolobanov, D. Spassky // *Radiation Measurements*. – 2007. – Vol. 42, № 4–5. – P. 521–527.
- A17. Luminescence and Tb^{3+} – Ce^{3+} – Eu^{3+} ion energy transfer in single-crystalline films of $Tb_3Al_5O_{12}:Ce, Eu$ garnet / Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker // *Journal of Luminescence*. – 2008. – V.128, No 4. – P. 652–660.
- A18. Luminescent spectroscopy of phosphors based on $Tb_3Al_5O_{12}$ garnet / Yu. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, T. Zorenko, B. Kuklinski, R. Turos-Martysiak, M. Grinberg // *Optics and spectroscopy*. – 2009. – V. 106, No 3. – P. 414–424.
- A19. Luminescence characteristics of LuAG:Pr and YAG:Pr single crystalline films / V. Gorbenko, A. Krasnikov, M. Nikl, S. Zazubovich, Yu. Zorenko // *Optical materials*. – 2009. – V.31. – P.1805–1807.
- A20. Luminescence of Mn^{2+} ions in single-crystalline films of $Tb_3Al_5O_{12}:Mn$ garnet / Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker // *Journal of Luminescence*. – 2010. – V.130. – P.380–386.

Література

1. Ferrand B. Liquid phase epitaxy: a versatile technique for the development of miniature optical components in single crystal dielectric media / B. Ferrand, B. Chambaz, M. Couchaud // *Optical Materials*. – 1999. – V.11. – P.101–114.
2. Molva E. Microchip lasers and their applications in optical microsystems // *Optical Materials*. – 1999. – V.11. – P.289–299.
3. Scintillators on the base of single crystalline films of Al_2O_3 – Y_2O_3 system oxides / Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, M. Pashkovsky, M. Globus, B. Grinyov, V. Tarasov, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, Edgar van Loef // In: *Proceedings of the Fifth Intern. Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*. August 16–20, 1999. Editor: V.V. Mikhailin, Moscow, Faculty of Physics, M.V.Lomonosov Moscow State University. – 2000. – P.476–481.
4. Глобус М.Е. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы / М.Е. Глобус, Б.Б. Гринев // *Х: Акта*. – 2001. – 408 с.
5. New scintillation materials and new trends in their applications (a review) / M. Globus, B. Grinyov, V. Lubinskiy, M. Ratner, Yu. Zorenko // *Functional Materials*. – 2002. – V.9, № 1. – P.1–6.
6. Зоренко Ю.В. Закономірності свічення дефектів та домішок в кристалофосфорах на основі монокристалів і монокристалічних плівок окисних сполук: Автореф. дис... д-ра. фіз.-мат. наук, Львів, 2008. – 34 с.
7. Martin T. Recent development in X-ray imaging with micrometer spatial resolution / T. Martin, A. Koch // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2006. – Vol. 13. – P.180–194.
8. Robertson J.M. Cathodoluminescent garnet layers / J.M. Robertson, van M.V. Tol // *Thin Solid Films*. – 1984. – V.114, № 1–2. – P.221–240.
9. Single crystalline film screens for cathode-ray tubes: New life of television scanning optical microscopy / Z.D. Hrytskiv, Y. Zorenko, V. Gorbenko, A.D. Pedan and W.I. Shkliarskyi // *Radiation Measurements*. – 2007. – Vol. 42, № 4–5. – P. 933–936.

Анотація

Горбенко В.І. Вирощування та люмінесцентні властивості монокристалічних плівок гранатів $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Y, Lu, Tb$) . Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків.- ДВНЗ "Львівський національний університет імені Івана Франка", Львів, 2011.

Робота присвячена дослідженню процесів кристалізації люмінесцентних матеріалів на основі монокристалічних плівок (МП) гранатів $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Y, Lu, Tb$) методом рідинно-фазної епітаксії (РФЕ) з розплавів-розчинів (РР) на основі флюсів $PbO-B_2O_3$ на підкладках $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), вивченню можливості формування заданих люмінесцентних властивостей цих матеріалів шляхом одинарного чи подвійного легування рідкісноземельними (РЗ) та перехідними іонами, а також дослідженню процесів перенесення енергії збудження у цих люмінофорах.

Продемонстровано можливість кристалізації нелегованих МП $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG), $Tb_3Al_5O_{12}$ (TbAG) та $(Eu-Y)_3Al_5O_{12}$ (EuYAG) на підкладках $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) без будь-якого додаткового легування для зниження різниці Δa між параметрами ґратки МП і підкладки. Тим самим встановлено більш загальну умову – $0,1 \text{ \AA} < \Delta a < + 0,1 \text{ \AA}$ ($\pm 1 \%$) для кристалізації МП РЗ алюмінієвих гранатів на підкладках YAG. Встановлено оптимальні значення концентрацій легуючих домішок у РР та в складі МП для іонів Nd, Eu, Pr і Tb в МП YAG; Eu і Tb в МП LuAG та Ce, Eu і Mn в МП TbAG, при яких досягається максимальний світловихід КЛ цих МП у видимій області спектра, а також коефіцієнти сегрегації цих іонів.

Показана можливість ефективної модифікації спектрів свічення люмінофорів на основі легованих іонами Ce^{3+} МП YAG, LuAG та TbAG для використання у різних оптоелектронних пристроях шляхом: 1) зміни кристалічного поля у додекаедричних позиціях ґратки гранатів; 2) додаткового легування іншими РЗ іонами (Tb^{3+} , Nd^{3+}); 3) передачі енергії збудження між різними типами активаторів ($Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$, Eu^{3+} , Mn^{2+}).

Встановлена принципова можливість створення катодолюмінофорів з керованим "білим" кольором свічення на основі МП YAG:Nd шляхом додаткового легування іонами Ce^{3+} . Показано, що в МП YAG:Ce,Tb і LuAG:Ce,Tb при збудженні в області міжзонних переходів спостерігається одночасна ефективна люмінесценція іонів Ce^{3+} і Tb^{3+} відповідно з рівнів $5d^1$ та $4f(^5D_4)$, що спричиняє зростання світловиходу катодолюмінесценції МП YAG:Ce,Tb і LuAG:Ce,Tb, відповідно, в $\sim 4,0$ та $\sim 1,3$ рази, порівняно з МП YAG:Ce. Встановлено, що в люмінофорах на основі МП TbAG спостерігається ефективно перенесення енергії збудження до ряду РЗ іонів-активаторів (Ce^{3+} , Eu^{3+}) та перехідних металів (Mn^{2+}). Енергія збудження від матриці TbAG до цих іонів передається через d-f та f-f стани катіонів Tb^{3+} внаслідок безвипромінювальних переходів з рівнів 5D_0 і 5D_3 і випромінювальних переходів із станів 5D_4 .

Показана можливість практичного використання розроблених люмінесцентних матеріалів на основі МП YAG, LuAG і TbAG як катодолюмінофорів, екранів-сцинтиляторів для візуалізації рентгенівських зображень та люмінесцентних конверторів випромінювання LED.

Ключові слова: рідиннофазна епітаксія, монокристалічні плівки, гранати, люмінесценція, домішки

Аннотация

Горбенко В.И. Выращивание и люминесцентные свойства монокристаллических пленок гранатов $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Y, Lu, Tb$). Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. - ГВУЗ "Львовский национальный университет имени Ивана Франко", Львов, 2011.

Работа посвящена исследованию процессов кристаллизации люминесцентных материалов на основе монокристаллических пленок (МП) гранатов $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Y, Lu, Tb$) методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из расплавов-растворов (РР) на основе флюсов $PbO-B_2O_3$ на подложках $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), изучению возможности формирования заданных люминесцентных свойств данных материалов путем одинарного или двойного легирования редкоземельными (РЗ) и переходными ионами, а также исследованию процессов переноса энергии возбуждения в этих люминофорах.

Показана возможность кристаллизации МП $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG), $Tb_3Al_5O_{12}$ (TbAG) и $(Eu-Y)_3Al_5O_{12}$ (EuYAG) на подложках $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) без какого-либо дополнительного легирования для уменьшения разницы Δa между параметрами решетки МП и подложки. В результате установлено более общее условие – $0,1 \text{ \AA} < \Delta a < + 0,1 \text{ \AA}$ ($\pm 1 \%$) для кристаллизации МП РЗ алюминиевых гранатов на подложках YAG. Определены оптимальные значения концентраций легирующих примесей в РР и в составе МП для ионов Nd, Eu, Pr и Tb в МП YAG; Eu и Tb в МП LuAG, а также Ce, Eu и Mn в МП TbAG, при которых достигается максимальный световой выход КЛ в видимой области спектра, а также коэффициенты сегрегации этих ионов.

Показана возможность эффективной модификации спектров свечения люминофоров на основе легированных ионами Ce^{3+} МП YAG, LuAG и TbAG с целью их использования в различных оптоэлектронных устройствах путём: 1) изменения кристаллического поля в додекаэдрических позициях решетки гранатов; 2) дополнительного легирования другими РЗ ионами (Tb^{3+} , Nd^{3+}); 3) передачи энергии возбуждения между различными типами активаторов ($Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$, Eu^{3+} , Mn^{2+}), а также возможность создания катодолюминофоров с управляемым "белым" цветом свечения на основе МП YAG:Nd путем дополнительного легирования ионами Ce^{3+} . Показано, что в МП YAG:Ce,Tb и LuAG:Ce,Tb при возбуждении в области межзонных переходов наблюдается одновременная эффективная люминесценция ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} соответственно с уровней $5d^1$ и $4f(^5D_4)$, что вызывает увеличение светового выхода катодолюминесценции МП YAG:Ce,Tb и LuAG:Ce,Tb соответственно в $\sim 4,0$ и $\sim 1,3$ раза по сравнению с МП YAG:Ce. Установлено, что в люминофорах на основе МП TbAG наблюдается эффективный перенос энергии возбуждения к ряду РЗ ионов-активаторов (Ce^{3+} , Eu^{3+}) и переходных металлов (Mn^{2+}). Энергия возбуждения от матрицы TbAG к этим ионам передается через d-f и f-f состояния катионов Tb^{3+} путем безизлучательных переходов с уровней 5D_0 и 5D_3 и излучательных переходов из уровня 5D_4 .

Показана возможность практического использования разработанных люминесцентных материалов на основе МП YAG, LuAG и TbAG в качестве катодолюминофоров, экранов-сцинтилляторов для визуализации рентгеновских изображений и люминесцентных конверторов излучения LED.

Ключевые слова: жидкофазная эпитаксия, монокристаллические пленки, гранаты, люминесценция, примеси.

Abstract

Gorbenko V. I. Growth and luminescent properties of single crystalline films of $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Y, Lu, Tb$) garnets. Manuscript.

Thesis for PhD degree in physical and mathematical sciences in specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics - Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2011.

The dissertation is devoted to: (i) investigating the crystallization processes of luminescent materials based on the single crystalline films (SCF) of $A_3Al_5O_{12}$ ($A=Y, Lu, Tb$) garnets by the liquid-phase epitaxy (LPE) method onto $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) substrates from melts-solutions (MS) on the basis of $PbO-B_2O_3$ fluxes; (ii) studying the possibility of forming the given luminescent properties in these materials by means of single or double doping with different types of rare-earth (RE) ions; (iii) establishing the features of the excitation energy transfer processes in these luminescent materials.

The possibility of SCF crystallization of $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG), $Tb_3Al_5O_{12}$ (TbAG) and $(Eu-Y)_3Al_5O_{12}$ (EuYAG) garnets onto YAG substrates is proved to be realized without any additional doping for reducing the mismatch Δa between the lattice constant of SCF and substrate. That allowed to establish more general condition – $0.1 \text{ \AA} < \Delta a < + 0.1 \text{ \AA} (\pm 1 \%)$ for SCF crystallization of RE-aluminum garnets onto YAG substrates. The segregation coefficients and optimum values of dopant concentrations in MS and in SCF are determined for Nd, Eu, Pr and Tb ions in YAG SCF; Eu and Tb ions in LuAG SCF and Ce, Eu ions in TbAG SCF, for which maximal light yield of the cathodoluminescence in the visible spectral range is reached in the mentioned SCF.

The possibility of effective modification of Ce^{3+} emission spectra in phosphors based on Ce-doped YAG, LuAG and TbAG SCFs for application in various optoelectronic devices is shown by means of: 1) change of the crystal field strength in the dodecahedral sites of garnet lattice; 2) additional doping with other RE ions (Tb^{3+} , Nd^{3+}); 3) energy transfer between different types of activators ($Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$, Eu^{3+} , Mn^{2+}).

A principal possibility of creation of cathodoluminescence screens with controlled “white” colour of emission on the basis of YAG:Nd SCF is established by additional doping of the mentioned SCF with Ce^{3+} ions. It is shown that the simultaneous Ce^{3+} and Tb^{3+} luminescence from $5d^1$ and $4f(^5D_4)$ state, respectively, and effective Tb→Ce energy transfer are realized in YAG:Ce,Tb and LuAG:Ce,Tb SCF phosphors under excitation in the range of interband transitions; both of these processes contribute to a significant increase of the light yield of the cathodoluminescence of YAG:Ce,Tb and LuAG:Ce,Tb SCF phosphors in comparison with YAG:Ce and LuAG:Ce SCF analogues. Effective energy transfer from TbAG host to the RE ions (Ce^{3+} , Eu^{3+}) and transition metals (Mn^{2+}) is found in TbAG-based SCF phosphors. Excitation energy from TbAG host to the mentioned activators is transferred both from the d-f and f-f states of Tb^{3+} cations due to the non-radiative transitions from the 5D_0 and 5D_3 states and the radiative transitions from the 5D_4 states of Tb^{3+} ions.

It is shown the possibility of practical application of the developed luminescent materials based on RE doped YAG, LuAG and TbAG SCFs as cathodoluminophors, scintillating screens for visualization of X-ray images as well as luminescent converters of LED radiation.

Keywords: liquid -phase epitaxy, single crystalline films, garnets, luminescence, dopants