

# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 544.22.022.342; 535.34; 535.37

Я.А. Жидачевський

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра

Лабораторія фізики оксидних кристалів, Центр “Кристал”

## ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІОНІВ МАРГАНЦЮ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $YAlO_3:Mn$

*Ó Жидачевський Я.А., 2009*

Ya.A. Zhydachevskii

## INFLUENCE OF MANGANESE CONCENTRATION ON THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF $YAlO_3:Mn$ CRYSTALS

*Ó Zhydachevskii Ya.A., 2009*

Наведено результати дослідження люмінесцентних та термолюмінесцентних властивостей кристалів  $YAlO_3:Mn$  із концентрацією іонів марганцю від 0.001 до 1 ат.%. Проведені дослідження дали змогу встановити, що для досягнення максимальної інтенсивності люмінесценції іонів  $Mn^{2+}$  в кристалі  $YAlO_3$  їх концентрація має бути порядку 0.1 ат.%.  
**The work presents results of investigation of luminescence and thermoluminescence properties of  $YAlO_3:Mn$  crystals with concentration of manganese ions from 0.001 to 1 at.%. The presented results allowed to establish that optimal concentration of manganese ions should be about 0.1 at.% in order to achieve a maximal intensity of luminescence of  $Mn^{2+}$  ions in  $YAlO_3$  crystal.**

### Вступ

Монокристали ортоалюмінату ітрію або, як їх ще називають ітрій-алюмінієвого перовскиту ( $YAlO_3$ ), є відомим середовищем сучасних твердотільних лазерів. Проте нещодавно було показано, що монокристали  $YAlO_3$ , леговані марганцем, характеризуються ефективною термостимульованою люмінесценцією (ТЛ) в інтервалі температур 300–650 К [1, 2]. Термолюмінесценція цих кристалів відбувається у двох спектральних ділянках – червоній та жовто-зеленій. За термолюмінісценцію в червоній ділянці спектра (в околі 710 нм) відповідають іони  $Mn^{4+}$ , що займають позиції іонів  $Al^{3+}$  у структурі кристала, тим часом, як за жовто-зелене термосвічення (в околі 530 нм) відповідають іони  $Mn^{2+}$ , що займають позиції іонів  $Y^{3+}$ . Було показано, що іонізуюче опромінення кристалів зумовлює як іонізацію іонів  $Mn^{4+}$  ( $Mn_{Al}^{4+} \rightarrow Mn_{Al}^{5+} + e^-$ ), що відбувається під впливом засвічування видимим світлом, так й іонізації іонів  $Mn^{2+}$  ( $Mn_Y^{2+} \rightarrow Mn_Y^{3+} + e^-$ ). Під час відігрівання опромінених кристалів відбувається звільнення електронів із глибоких пасток та їх рекомбінація на іонах марганцю з утворенням збуджених іонів  $Mn^{4+}$  та  $Mn^{2+}$ , які релаксують шляхом висвічування відповідно у червоній та жовто-зеленій ділянках спектра [1, 2].

Було також показано, що термолюмінесценція іонів  $Mn^{2+}$  в кристалі  $YAlO_3$  може бути успішно використана для детектування та дозиметрії іонізуючого випромінювання термолюмінесцентним методом. Проведені дослідження термолюмінесцентних властивостей кристалів  $YAlO_3:Mn$  [3] порівняно зі стандартним термолюмінесцентним фосфором  $LiF:Mg,Ti$  (TLD-100) показали придатність та перспективність кристалів  $YAlO_3:Mn^{2+}$  для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання у широкому інтервалі поглинутих доз радіації (від  $10^{-4}$  до близько  $10^4$  Гр).

Отже, попередні результати, наведені в роботах [1–3], вказують на актуальність подальших досліджень кристалів  $YAlO_3:Mn$ , що мають за мету детальне вивчення термолюмінесцентних характеристик цього матеріалу, можливостей та принципів обмежень його практичного використання для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання, природи термолюмінесцентних властивостей та ролі у ній власних дефектів кристала. Важливим є пошук технологічних шляхів керування властивостями матеріалу для покращання його експлуатаційних характеристик. Одним із актуальних питань у цьому напрямку є пошук оптимальної концентрації іонів марганцю.

**Мета роботи** – експериментальне дослідження люмінесцентних та термолюмінесцентних властивостей кристалів  $YAlO_3:Mn$  із різною концентрацією іонів марганцю з метою пошуку оптимальної концентрації іонів марганцю.

### Методика експериментів

Досліджувані полікристалічні зразки номінального складу  $Y_{1-x}Mn_xAl_{1-x}Si_xO_3$  ( $x=0.00001\dots 0.01$ ) були одержані комбінованим методом твердофазового синтезу та дугової плавки. Як вихідні компоненти для синтезу зразків використовувались високочисті оксиди  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO$  та  $SiO_2$ . Додаткова домішка кремнію вводилась з метою стабілізації зарядового стану іонів марганцю у стані 2+. Фазовий склад досліджуваних зразків аналізувався методом рентгенівської порошкової дифракції. Проведений фазовий аналіз підтверджує фактично 100 %-й вміст перовскітної фази в усіх досліджуваних зразках та відсутність паразитних фаз, зокрема вихідних оксидів, що зрозуміло з рис. 1.

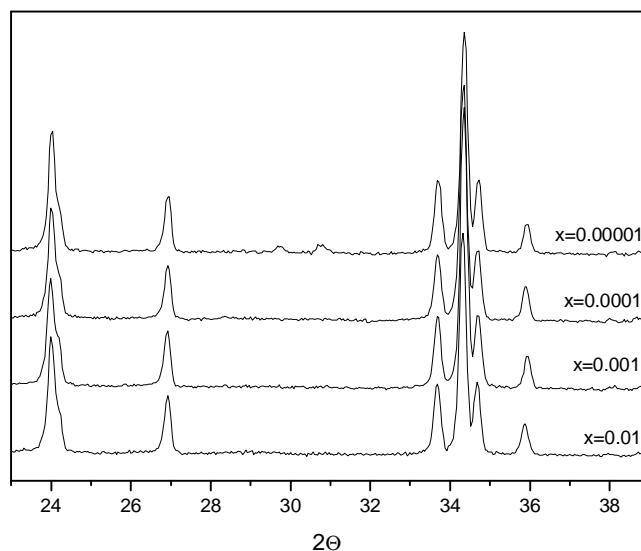


Рис. 1. Дифрактограми кристалів  $YAlO_3:Mn,Si$  із вказаним вмістом домішкових іонів

Опромінення досліджуваних кристалів  $\gamma$ -квантами здійснювалось за кімнатної температури від джерела  $^{60}Co$  з потужністю дози опромінення  $\sim 1.3$  кГр/год.

Вимірювання кривих термосвічення здійснювалось за допомогою установки, що включала в себе компактний нагрівач та монохроматор Triax 320 (Jobin Yvon-Spex), обладнаний CCD-камерою. Зразки нагрівались від кімнатної температури до 650 К із швидкістю 0.4 К/с. Застосування монохроматора із CCD-камерою дало змогу розділити червоне та жовто-зелене термосвічення кристала, а також реєструвати спектри ТЛ в процесі запису кривої термосвічення.

Спектри люмінесценції за кімнатної температури реєструвались за допомогою наносекундного люмінесцентного спектрометра ЕКСPLA. Спектри люмінесценції для різних досліджуваних зразків записувались в однакових експериментальних умовах, що уможливлювало порівняти інтенсивності їхньої люмінесценції.

### Експериментальні результати та їх обговорення

Спектри люмінесценції досліджуваних кристалів при збудженні рентгенівським випромінюванням показані на рис. 2. Як бачимо з рисунка, для кристалів із значенням  $x$  від 0.0002 до 0.002 спектр характеризується двома смугами люмінесценції із максимумами поблизу 530 та 720 нм, що зумовлені, очевидно, іонами  $Mn^{2+}$  та  $Mn^{4+}$  відповідно. Для кристалів із меншою концентрацією іонів марганцю спектр випромінювання істотно відрізняється – він характеризується новою смугою з максимумом поблизу 640 нм та смугами в околі 460 та 800 нм.

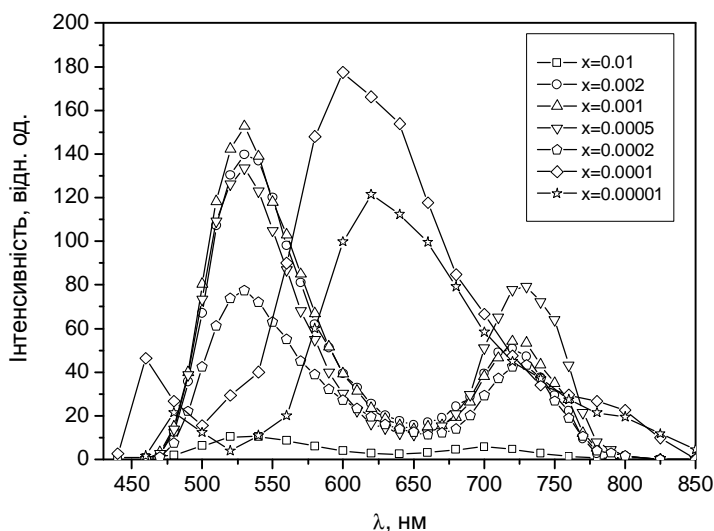


Рис. 2. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів  $YAlO_3:Mn,Si$  із вказаною концентрацією домішкових іонів

На рис. 3 показано концентраційну залежність інтенсивності люмінесценції іонів  $Mn^{2+}$  в околі 530 нм за різних способів його збудження. Як бачимо з рисунка, оптимальною з точки зору інтенсивності люмінесценції іонів  $Mn^{2+}$  є концентрація марганцю, що відповідає значенню  $x$  в околі 0.001. Варто зазначити, що вказана концентрація марганцю являє собою загальний вміст іонів марганцю в кристалі, а як відомо із наших попередніх робіт та зрозуміло з рис. 2, іони  $Mn^{2+}$  становлять лише частину від загального вмісту іонів марганцю.

Як відомо, ефективність термолюмінесценції певного центра свічення, в нашому випадку іонів  $Mn^{2+}$ , визначається не тільки концентрацією цих центрів, а також концентрацією дефектів – центрів захоплення носіїв заряду, що визначають структуру кривих термосвічення матеріалу. Криві термосвічення досліджуваних кристалів після їх опромінення  $\gamma$ -квантами показано на рис. 4. Структура кривих термосвічення є подібною до тієї, що спостерігалась раніше для монокристалів  $YAlO_3:Mn$ , вирощених методом Чохральського [1–4].

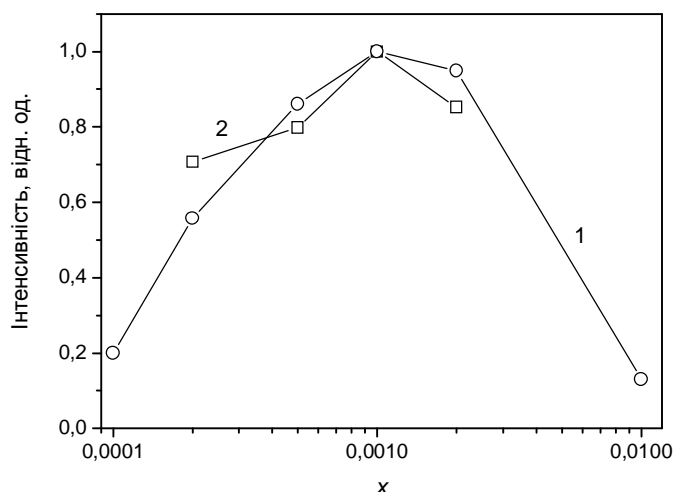


Рис. 3. Залежність інтегральної інтенсивності люмінесценції іонів  $Mn^{2+}$  від концентрації іонів марганцю, визначена за рентгенівського (1) та резонансного ( $\lambda=411.7$  нм) оптичного збудження (2)

Як зрозуміло з рис. 4, найбільша інтенсивність термосвічення в околі 530 нм, що відповідає іонам  $Mn^{2+}$ , спостерігається для кристала із вмістом марганцю  $x=0.0005$ . При цьому було зауважено, що в кристалах із вмістом марганцю  $x \leq 0.0002$  у спектрі термосвічення, крім смуг випромінювання, зумовлених іонами  $Mn^{2+}$  та  $Mn^{4+}$  (спектри 3 та 4 на рис. 5), з'являється нова широка смуга випромінювання з максимумом в околі 640 нм (див. рис. 5), що підтверджує спектри рентгенолюмінесценції, представлені вище. Зважаючи на подібність цієї смуги до смуги випромінювання іонів  $Mn^{3+}$  в октаедричному оточенні, що спостерігається в кристалах гранатів [5], можна припустити, що в нашому випадку смуга в околі 640 нм теж зумовлена іонами  $Mn^{3+}$ . Проте для підтвердження природи цієї смуги необхідні окремі спектроскопічні дослідження.

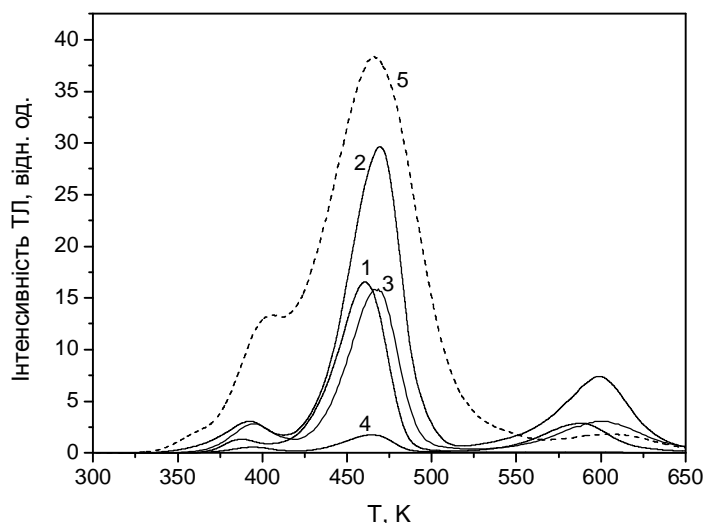


Рис. 4. Криві термосвічення кристалів  $YAlO_3:Mn,Si$ : 1 –  $x=0.0002$ , 2 –  $x=0.0005$ , 3 –  $x=0.001$ , 4 –  $x=0.002$ , зареєстровані у жовто-зеленій області спектра в околі 530 нм, та кристала  $x=0.0001$  (5), зареєстровані в околі 640 нм після  $g$ -опромінення ( $D=1$  кГр)

Необхідно також зауважити, що в досліджуваних кристалах із вмістом марганцю  $x < 0.002$  не виявлено характерної фото- чи термолюмінесценції іонів  $Mn^{4+}$ . Це свідчить про ефективність

зарядової компенсації марганцю іонами  $\text{Si}^{4+}$ . Натомість випромінювання цих кристалів у червоній області спектра зумовлене іонами  $\text{Cr}^{3+}$ , про що свідчить спостережуваний характерний спектр випромінювання цих іонів (крива 3 на рис. 5). Іони хрому присутні в досліджуваних зразках імовірно як неконтрольована домішка. Характерним є те, що вони стають помітними у термолюмінесценції лише для кристалів із порівняно малою концентрацією марганцю.

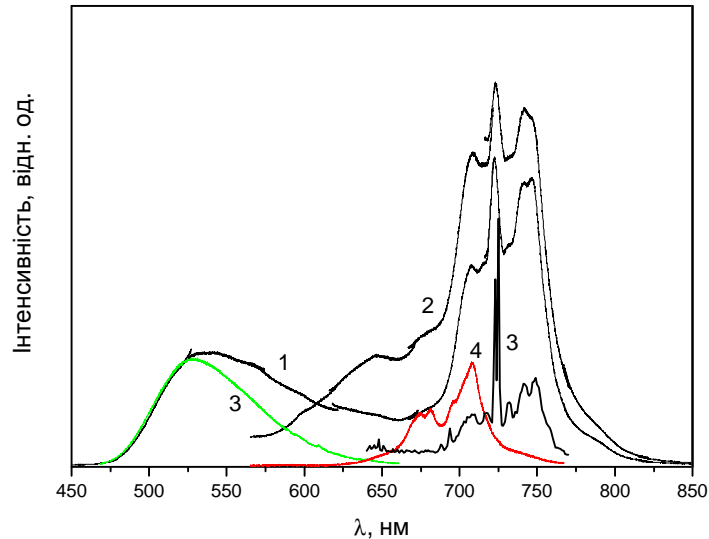


Рис. 5. Спектри термосвічення кристала  $\text{YAlO}_3:\text{Mn,Si}$  ( $x=0.0002$ ), зареєстровані за  $T=450\text{ K}$  (1) та  $T=600\text{ K}$  (2), та спектр люмінесценції цього самого зразка за кімнатної температури за оптичного збудження ( $I=480\text{ нм}$ ) (3). Криві 4 та 5 являють собою спектри термолюмінесценції іонів  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{4+}$  відповідно [3]

### Висновки

В результаті проведених досліджень показано, що оптимальним з точки зору інтенсивності люмінесценції іонів  $\text{Mn}^{2+}$  в досліджуваних кристалах номінального складу  $\text{Y}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$  ( $x=0.00001\dots 0.01$ ) є вміст марганцю в околі  $x=0.001$  (0.1 ат.%). Показано, що зменшення концентрації іонів марганцю ( $\leq 0.02$  ат.%) призводить до виникнення нових центрів свічення, можливо іонів  $\text{Mn}^{3+}$ , з максимумом випромінювання в околі 640 нм.

**Робота виконана за рахунок бюджетних коштів Національного університету „Львівська політехніка” (ДБ/Терн та 2/ГЛП-2009).**

1. Zhdachevskii Ya., Durygin A., Suchocki A., Matkovskii A., Sugak D., Frukacz Z. *Phys. Stat. Sol. (c)* 1. – 2004. – P. 312–316.
2. Zhdachevskii Ya., Durygin A., Suchocki A., Matkovskii A., Sugak D., Loutts G.B., Noginov M.A. // *J. Lumin.* – 2004. – 109. – 39.
3. Zhdachevskii Ya., Durygin A., Suchocki A., Matkovskii A., Sugak D., Bilski P., Warchol S. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (B)*. – 2005. – 227. – 545.
4. Жидачевський Я.А. // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2008. – № 619: Електроніка. – С. 82–86.
5. Kück S., Hartung S., Hurling S., Petermann K., Huber G. *Phys. Rev. B*. – 1998. – 57. – 2203.