ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 5, № 1 (2001) с. 85–90

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 5, No. 1 (2001) p. 85–90

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ДОМІШКОВИХ ЙОНІВ Eu^{3+} У КРИСТАЛАХ КАЛЬЦІЙ-ҐАЛІЙ-ҐЕРМАНІЄВОГО ҐРАНАТУ ТА КАЛЬЦІЙ-ҐАЛОҐЕРМАНАТУ

А. Є. Носенко, Л. В. Костик, Р. Є. Лещук
Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики напівпровідників,
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

(отримано 13 березня 2000 р.; в остаточному вигляді — 22 січня 2001 р.)

Досліжено спектрально-люмінесцентні властивості домішкових йонів Eu^{3+} у кристалах кальцій-ґалій-ґерманієвого-ґранату $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ і кальцій-ґалоґерманату $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ в інтервалі температур 80–300 K. Показано, що в ділянці концентрацій домішки 0.1 – 3 ат % у кристалах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ утворюються три типи активаторних центрів Eu^{3+}. У кристалах $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:Eu^{3+} в цьому ж інтервалі концентрацій домішки формується один тип активаторного квазіцентра Eu^{3+}, природа якого пов'язана з композиційним розупорядкуванням октаедричних $1a$ та тетраедричних $3f$ позицій.

Ключові слова: спектри поглинання, люмінесценція, активаторні йони Eu^{3+}, ґранат, тригональний кальцій-ґалоґерманат.

PACS number(s): 78.55.Hx, 71.55.–i, 78.40.–q

I. ВСТУП

Останніми роками велику увагу приділяють вивченню спектроскопічних властивостей йонів Eu^{3+} у кристалах складних оксидів. Інтерес до таких досліджень викликаний практичними потребами пошуку нових ефективних люмінофорів у червоній ділянці спектра. З іншого боку, відносна простота штарківської структури енерґетичних рівнів Eu^{3+}, чутливість люмінесцентних властивостей активаторних центрів Eu^{3+} до найменших змін їхнього локального оточення дозволяє використовувати такі йони як спектроскопічний мікрозонд для встановлення структурних особливостей кристалічних матриць. Ця праця присвячена дослідженню спектрально-люмінесцентних властивостей активаторних йонів Eu^{3+} у кристалах, які мають близький хемічний склад — $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ та $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$, але суттєво відрізняються за кристалічною будовою (структура ґранату та тригонального кальцій-ґалоґерманату відповідно) [1,2].

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ та $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, активовані йонами Eu^{3+}, вирощували за методом Чохральського на ростовій установці типу "Донець-1". Для синтезу шихти використовували оксиди Ga_2O_3, GeO_2, Eu_2O_3 та карбонат кальцію $CaCO_3$ марки ОСЧ. Активаторні йони Eu^{3+} уводили в шихту у вигляді Eu_2O_3. Концентрація домішки Eu^{3+} у шихті змінювалась від 0.1 до 3 ат%. Зразки для досліджень мали форму плоско-паралельних пластин, вирізаних перпендикулярно до напрямку [0001] у випадку $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ і до напрямку [100] для $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$. Спектри оптичного поглинання та люмінесценції досліджували в неполяризованому світлі. Вивчення спектрів оптичного поглинання проводили на спектрофотометрах Specord M40 та Specord M80. Спектри фотолюмінесценції та збудження люмінесценції реєстрували на спектрально-люмінесцентному комплексі СДЛ-2 в режимі лічби поодиноких фотонів. Усі спектри кореґували з урахуванням спектральної чутливости системи реєстрації та спектрального розподілу інтенсивности збудження. Як джерело збудження використовували ксенонову лампу. Вимірювання проводили в температурному інтервалі 80–300 K.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Ділянка прозорости номінально чистих монокристалів $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ та $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ лежить у межах 0.24–6.0 мкм, що дозволяє аналізувати схему енерґетичних переходів активаторних йонів Eu^{3+} у широкому спектральному діяпазоні. Відомо, що йони европію, залежно від умов росту, можуть входити в кристалічні матриці як у дво-, так і тривалентному станах. В оптичних спектрах сполук, що містять йони Eu^{3+}, спостерігаємо вузькі лінії, зумовлені забороненими f–f переходами, а спектри поглинання активаторних йонів Eu^{2+} характеризуються, в основному, інтенсивними широкими смугами, пов'язаними з дозволеними електродипольними f–d переходами [2]. На рис. 1, 2 наведено спектри оптичного поглинання та ідентифікацію переходів у йонах Eu^{3+} в кристалах $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ та $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ відповідно. У ділянці 350–500 нм спостерігали лінії, пов'язані з f–f переходами в йонах Eu^{3+} та інтенсивне поглинання в ближній УФ-ділянці, зумовлене накладанням смуги переносу заряду $O^{2-} \to Eu^{3+}$ на край фундаментального поглинання матриці. В інфрачервоній ділянці в діяпазоні 3–4 мкм зареєстровано слабкоструктуровані смуги, пов'язані з переходами між мультиплетами основного стану ^7F_j ($^7F_0 \to {}^7F_4$). У спектрі поглинання кристалів $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ перехід $^7F_0 \to {}^5D_0$ виявлено лише в зразках з найбільшою концентрацією активатора ($c = 3$ ат. %) у вигляді перегину при 580.4 нм, як показано на вставці до рис. 2. Положення і відносна інтенсивність груп ліній поглинання Eu^{3+} у кристалах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ та $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ узгоджуються з даними для енерґій штарківських рівнів йонів Eu^{3+} в інших кристалічних матрицях (див., наприклад, [2,3]). У спектрах збудження люмінесценції кристалів $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ (рис. 1) та $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ (рис. 2) спостерігаємо широку смугу переносу заряду $O^{2-} \to Eu^{3+}$ та низку вузьких ліній, пов'язаних із f–f переходами в йонах Eu^{3+}. Як видно з рис. 1, 2, спектри збудження люмінесценції Eu^{3+} у досліджуваних кристалах добре узгоджуються зі спектрами оптичного поглинання.

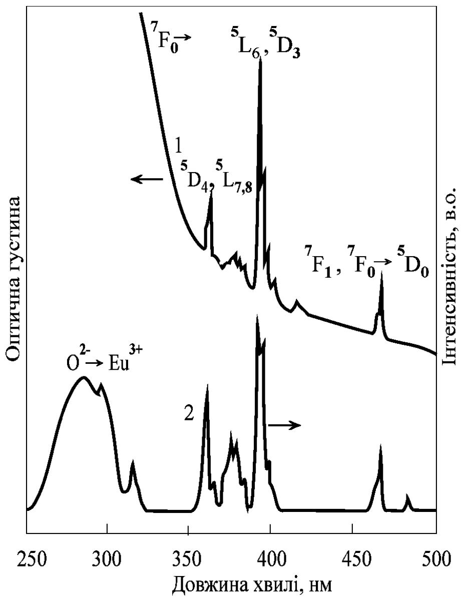

Рис. 1. Спектри оптичного поглинання (1) та збудження люміненсценції ($\lambda_{\text{ем.}} = 612$ нм) йонів Eu^{3+} (2) в кристалах Ca-ґалоґерманату при 300 K ($c_{\text{Eu}} = 3$ ат. %).

Люмінесценція кристалів $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:Eu^{3+} і $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$:Eu^{3+} спостерігається в ділянці 580–730 нм і, в основному, пов'язана з переходами $^5D_0 \to {}^7F_{0-4}$ в йонах Eu^{3+} (рис. 3, 4). Найінтенсивніші лінії відповідають електродипольному переходові $^5D_0 \to {}^7F_2$. Як і в інших ґерманатах, у досліджуваних кристалах відсутня зелена емісія (переходи $^5D_1 \to {}^7F_j$), що може бути пов'язано з ефективною мультифононною релаксацією або з гасінням через кросрелаксацію. Під час охолодження зразків інтенсивність свічення зростає при практично незмінних ширинах ліній.

У спектрах оптичного поглинання та люмінесценції кристалів $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:Eu^{3+} і $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$:Eu^{3+} не спостерігали широких смуг, які можна було б пов'язати з наявністю йонів Eu^{2+}. При УФ-збудженні в спектрах люмінесценції досліджуваних кристалів виявлено свічення лише в червоній ділянці спектра, зумовлене f–f переходами йона Eu^{3+}. Ці результати показують, що йони европію в кристали $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:Eu^{3+} і $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$:Eu^{3+} входять переважно у тривалентному стані.

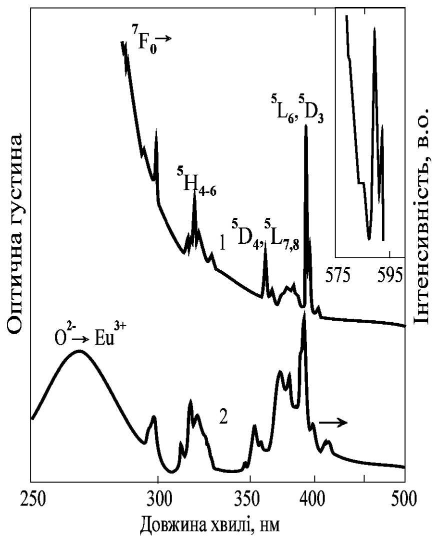

Рис. 2. Спектри оптичного поглинання (1) та збудження люмінесценції ($\lambda_{\text{ем.}} = 590$ нм) йонів Eu^{3+} (2) в кристалах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ при 300 K ($c_{\text{Eu}} = 3$ ат.%). На вставці — збільшений спектр у ділянці переходу ($^7F_{0.1} \to {}^5D_0$) в йонах Eu^{3+}.

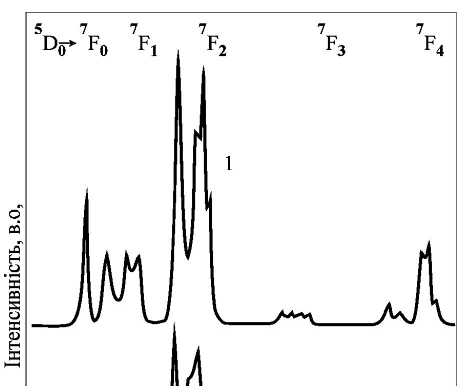

Рис. 3. Спектри люмінесценції кристалів $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:Eu^{3+} ($\lambda_{\text{зб.}} = 305$ нм) при 80 K (1) і 300 K (2).

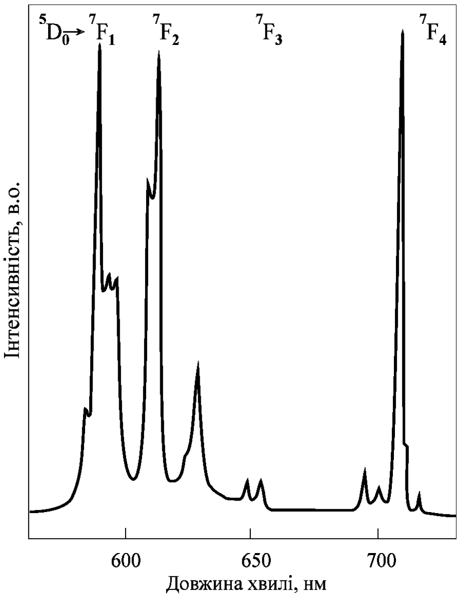

Рис. 4. Спектри люмінесценції кристала $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$:Eu^{3+} ($\lambda_{зб.} = 260$ нм) при 300 K ($c_{Eu} = 3$ ат. %).

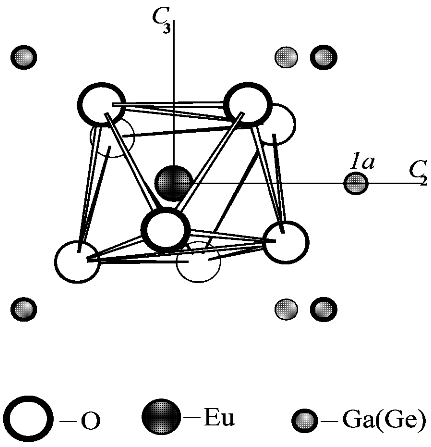

Рис. 5. Кристалографічна модель активаторних центрів Eu^{3+} в Са-ґалоґерманаті ($Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$).

Відомо, що кількість та відносна інтенсивність ліній, зв'язаних з $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ переходами в йонах Eu^{3+} дає інформацію про локальну симетрію та кількість позицій активатора [2,3]. У кристалах з одним типом активаторного центра Eu^{3+} спостерігаємо лише три лінії в ділянці переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [2]. Виродження рівнів і співвідношення між інтенсивностями ліній магнетнодипольного $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та електродипольного $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходів указує на низьку локальну симетрію місць активаторних йонів без центра інверсії в досліджуваних сполуках. Ураховуючи дані про ефективні йонні радіуси активатора й катіонів кристалів ґранату та ґалоґерманату й отримані результати, можна стверджувати, що йони европію в структуру досліджуваних кристалів уходять у тривалентному стані, заміщуючи йони Ca^{2+}. Йони Eu^{3+} займають $3e$ позиції (локальна симетрія C_2) в кристалах $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$, а в кристалах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ — додекаедричні $\{c\}$-позиції (локальна симетрія D_2).

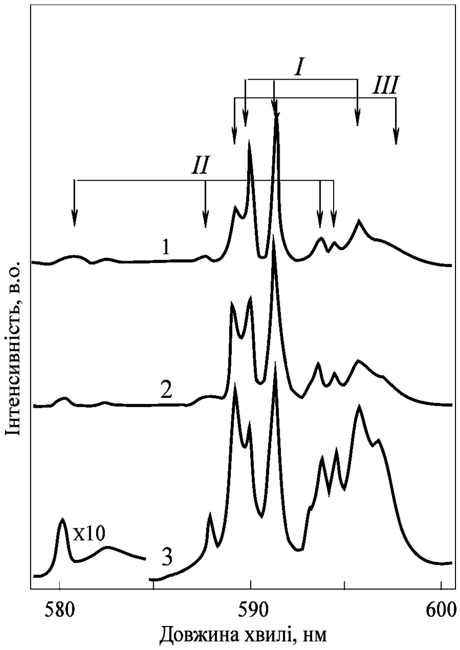

Рис. 6. Спектри люмінесценції кристалів $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$:Eu^{3+} ($\lambda_{зб.} = 395$ нм) при концентрації Eu^{3+}: (1) 0.1 ат.%, (2) 1 ат.%, (3) 3 ат.% в ділянці переходу $^5D_0 \rightarrow ^7 F_1$ (T = 300 K). На кривій 3 наведено збільшений спектр у ділянці 580 нм (перехід $^5D_0 \rightarrow ^7 F_0$). Стрілками позначено лінії трьох активаторних центрів Eu^{3+} (I, II, III).

Компенсація надлишкового позитивного заряду в кристалах $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$, що забезпечує електронейтральність, здійснюється за рахунок перерозподілу йонів Ga^{3+} та Ge^{4+} по $1a$ та $3f$ кристалографічних позиціях. Слід відзначити, що така схема ізоморфізму характерна при активації $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ йонами інших рідкісноземельних елементів [4,5]. Форми контурів та півширини смуг люмінесценції, які відповідають окремим міжмультиплетним переходам активатора при зниженні температури, практично не змінюються, що свідчить про їх неоднорідне уширення. Цей результат легко пояснити в рамках моделі квазіцентра активатора, яка була запропонована в [6] і виправдала себе при дослідженні оптичних спектрів інших РЗ-йонів у кристалах зі структурою тригонального Са-ґалоґерманату [4,5]. Кристалографічна модель активаторних центрів Eu^{3+} у кристалах $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ наведена на рис. 5. Найближчими сусідами йонів Eu^{3+} є зв'язані з ними через спільні йони кисню чотири йони Ca^{2+} в $3e$ позиціях, чотири йони Ge^{4+} в $2d$-тетраедрах, шість катіонів (Ga^{3+}, Ge^{4+}) в $3f$-позиціях та один катіон (Ga^{3+}, Ge^{4+}) в

$1a$-октаедрі. Композиційне розупорядкування катіонної підґратки приводить до часткового розупорядкування мікроструктури кристалів $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$, що в свою чергу викликає флуктуацію кристалічного поля на йонах активатора. Утворення активаторних центрів характеризується набором оптичних центрів, які відрізняються структурою та величиною розщеплення енерґетичних рівнів. Унаслідок цього на експерименті спостерігаємо розширену смугу свічення, форма якої практично не залежить від температури. Кількість ліній для всіх переходів в оптичних спектрах йонів Eu^{3+} не перевищує теоретичної для моноклінного поля, що свідчить про утворення в структурі $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ одного типу активаторного квазіцентра Eu^{3+}.

У кристалах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, активованих йонами Eu^{3+}, компенсація ефективного додаткового заряду найімовірніше здійснюється за рахунок входження надлишкових йонів Ga^{3+} на місця йонів Ge^{4+} згідно зі схемою: $\{Ca_{1-x}Eu_x\}_3[Ga]_2(Ge_{1-x}Ga_x)_3O_{12}$, тобто за рахунок утворення так званих "антиструктурних дефектів" Ga^{3+}_{Ge}. Різнойменно заряджені дефекти Eu^{3+}_{Ca} і Ga^{3+}_{Ge}, взаємодіючи, можуть утворювати різні типи парних центрів. У [7] на основі термодинамічного підходу показано можливість утворення шести типів оптичних центрів у кристалах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, активованих рідкісноземельними йонами Nd^{3+}. Таким чином, у кристалі, крім одиничних центрів Eu^{3+}, можуть утворюватися різні типи асоціятів (Eu^{3+}_{Ca} + Ga^{3+}_{Ge}), які відрізняються взаємним розміщенням компенсуючих дефектів й активаторних центрів Eu^{3+}. Висока леткість діоксиду ґерманію при вирощуванні кристалів $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ сприяє появі антиструктурних дефектів. Прямі дослідження за допомогою нейтронноґрафічного аналізу підтвердили наявність такого типу дефектів у кристалах кальцієвого ґранату. Детальний аналіз спектрів люмінесценції для концентраційної серії кристалів ($c = 0.1 - 3$ ат. %) у спектральній ділянці 570–600 нм ($^5D_0 \to {}^7F_{0.1}$) (рис. 6) дозволив зробити такі висновки:

– смуги люмінесценції йонів Eu^{3+} неоднорідно розщеплені й розширені;

– перехід $^5D_0 \to {}^7F_1$ включає в себе як мінімум вісім окремих ліній;

– відносна інтенсивність ліній люмінесценції та їхня кількість змінюється з концентрацією активатора.

Це може означати, що в кристалах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ у досліджуваному концентраційному інтервалі формується декілька типів активаторних центрів Eu^{3+}. Зміну відносної інтенсивности окремих ліній люмінесценції при різних концентраціях активатора можна пояснити зміною концентрації різних типів центрів Eu^{3+} залежно від загальної концентрації активатора в сполуці. Таким чином, дослідження спектрів люмінесценції вказують на те, що йони Eu^{3+} утворюють декілька типів активаторних центрів у кристалах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$. За допомогою методу концентраційних серій, запропонованого в [8], був проведений аналіз спектра поглинання групи ліній у спектральній ділянці 315–325 нм, пов'язаних із переходами $^7F_0 \to {}^5H_{4-6}$ при 80 К. Концентраційна залежність коефіцієнтів поглинання піків цих ліній розпадається на три системи паралельних кривих, які відображають концентраційну залежність відповідних центрів. Це дозволило стверджувати, що в ділянці концентрацій активатора Eu^{3+} $c = 0.1 - 3$ ат% проявляються три типи активаторних центрів. Це припущення узгоджується з даними, отриманими в праці [7,9]. На підставі одержаних експериментальних результатів та врахування даних праць [7,9] побудовано кристалографічні моделі активаторних центрів Eu^{3+} у ґранаті $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ (рис. 7):

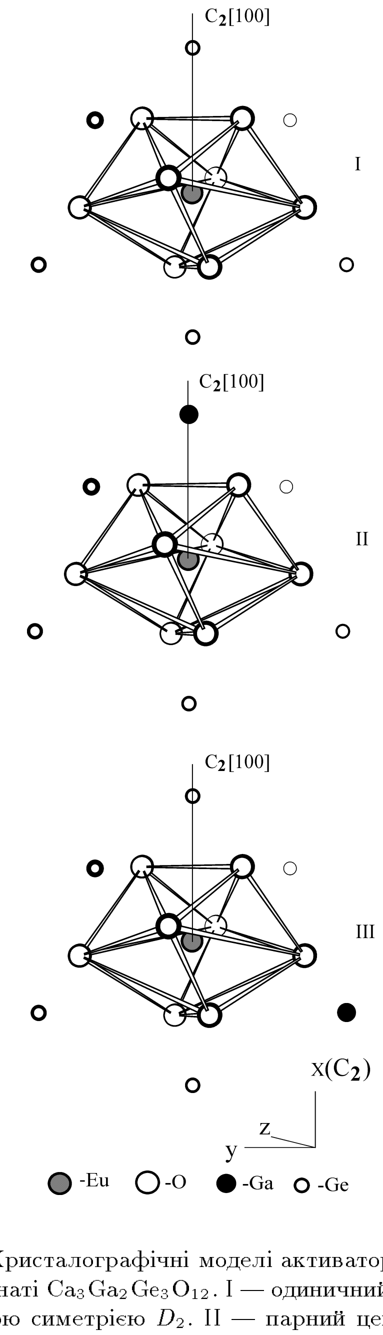

Рис. 7. Кристалографічні моделі активаторних центрів Eu^{3+} у ґранаті $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$. I — одиничний центр Eu^{3+}_{Ca} з локальною симетрією D_2. II — парний центр (Eu^{3+}_{Ca} + Ga^{3+}_{Ge}) з локальною симетрією C_2. III — парний центр (Eu^{3+}_{Ca} + Ga^{3+}_{Ge}) з локальною симетрією C_1.

I — одиничний центр Eu^{3+} з локальною симетрією D_2. Йон Eu^{3+} розміщений у c-позиції ґратки, локальна структура цього центра не здеформована компенсуючим дефектом принаймі в найближчих двох координаційних сферах;

II — парний центр (Eu^{3+}_{Ga}+ Ga^{3+}_{Ge}) з локальною симетрією C_2. Цей центр утворений йоном Eu^{3+} та йоном Ga^{3+}, який заміщує Ge^{4+} у першій координаційній сфері c-вузла. При цьому йон Ga^{3+} попадає на вісь C_2, яка орієнтована по C_4-осі елементарної ґратки ґранату. Замість трьох C_2-осей, які характерні для симетрії D_2, залишається лише одна C_2-вісь, і симетрія центра знижується до C_2;

III — парний центр (Eu^{3+}_{Ga}+ Ga^{3+}_{Ge}) з локальною симетрією C_1. Цей центр утворений йоном Eu^{3+} та йоном Ga^{3+}, який заміщує Ge^{4+} у другій координаційній сфері Eu^{3+}. У цьому випадку йон Ga^{3+} не попадає ні на один з елементів симетрії вихідного центра D_2. Симетрія центра III знижується до C_1.

На рис. 6 позначено окремі лінії активаторних центрів типу I, II, III. Слід відзначити, що, згідно з запропонованими кристалографічними моделями (рис. 7), подібними мали б бути спектри фотолюмінесценції парних центрів II (локальна симетрія C_2) і III (локальна симетрія C_1). Однак, як видно з рис. 6, характер штарківського розщеплення спектра фотолюмінесценції центра типу III ближчий до розщеплення спектра фотолюмінесценції незбуреного центра I (локальна симетрія D_2). Це може бути зумовлено як ефектами екранування компенсуючого дефекту Ga^{3+}_{Ge}, так і порівняно більшою віддаленістю його від c-вузла, ніж у випадку активаторного центра II. Тому можна вважати, що компенсуючий дефект Ga^{3+}_{Ge} не приводить до суттєвої зміни симетрії локального оточення c-вузла.

У спектрі люмінесценції при $c = 0.1$ ат. % домінують лінії одиничного центра I. З ростом концентрації збільшується кількість центрів II. Кількість одиничних центрів I помітно зменшується щодо ліній активаторних центрів типу II–III при концентрації активатора $c = 3$ ат. %. Таким чином, концентрація різних типів активаторних центрів Eu^{3+} залежить від загальної концентрації активатора. Слабкі за інтенсивністю лінії в ділянці 580 нм (перехід $^5D_0 \to {}^7F_0$) у спектрах люмінесценції (рис. 6) можна пов'язати із центрами типу II і III, оскільки через їхню низьку симетрію послаблюється заборона по кристалічному полі на переходи $^5D_0 \to {}^7F_0$. Причому перехід $^5D_0 \to {}^7F_0$ спостерігається тільки в зразках з максимальною концентрацією цих центрів. Слід відзначити, що ефективність збудження в смузі переносу заряду є вищою при більших концентраціях активатора. Безвипромінювальні втрати більші для зразків, у яких переважають одиничні центри із симетрією D_2. У зразках, де переважають парні активаторні центри, втрати при збудженні в смузі переносу заряду менші. Це можна пояснити зменшенням ефективного позитивного заряду для парних центрів.

IV. ВИСНОВКИ

На підставі проведених досліджень установлено, що йони Eu^{3+} входять у структуру $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ у $3e$ позиції згідно з механізмом гетеровалентного заміщення Ca^{2+} + Ge^{4+} $\to Eu^{3+}$ + Ga^{3+} з одночасним перерозподілом Ga^{3+} та Ge^{4+} за $1a$ та $3f$ кристалографічними позиціями. Оптичні спектри активаторних йонів добре описуються в рамках моделі "квазіцентра", природа якого пов'язана з розупорядкуванням катіонної підґратки монокристалів $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$. У кристалах $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, де реалізується механізм гетеровалентного заміщення, формуються три типи активаторних центрів Eu^{3+}, які відрізняються різним положенням компенсуючого дефекту щодо активаторного йона: одиничний центр Eu^{3+}_{Ga} з локальною симетрією D_2 та два парних центри (Eu^{3+}_{Ga}+ Ga^{3+}_{Ge}) з локальною симетрією C_2 (компенсуючий дефект Ga^{3+}_{Ge} розміщений у першій координаційній сфері Eu^{3+}) та C_1 (компенсуючий дефект Ga^{3+}_{Ge} розміщений у другій координаційній сфері Eu^{3+}).

Таким чином, можна стверджувати, що структурні особливості кристалів ґранату $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ та ґалоґерманату $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ значною мірою впливають на формування активаторних центрів рідкісноземельних йонів Eu^{3+} у цих сполуках.

[1] A. E. Nosenko, A. I. Otko, V. V. Kravchishin, Phys. Stat. Sol. A **80**, 377 (1983).

[2] М. И. Гайдук В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова, *Спектры люминесценции европия* (Наука, Москва, 1974).

[3] Д. Т. Свиридов, Р. Л. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов, *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах* (Наука, Москва,1976).

[4] А. Є. Носенко, Р. Є. Лещук, В. В. Кравчишин, Укр. фіз. журн. **43**, 279 (1998).

[5] Р. Е. Лещук, А. Е. Носенко, В. В. Кравчишин, Журн. прикл. спектроскоп. **65**, 297 (1998).

[6] А. А. Каминский. Журн. эксп. теор. физ. **58**, 407 (1970).

[7] Ю. К. Воронько, С. Б. Гессен, И. А. Е. Еськов и др., Изв. Акад. Наук СССР, неорг. мат. **24**, 818 (1988).

[8] Ю. К. Воронько, А. А. Каминский, В. В. Осико. Журн. эксп. теор. физ. **49**, 724 (1965).

[9] Ю. К. Воронько, Н. А. Еськов, Л. М. Ершова и др., Опт. спектроскоп. **70**, 1038 (1991).

А. Є. НОСЕНКО, Л. В. КОСТИК, Р. Є. ЛЕЩУК

LUMINESCENCE OF THE EU^{3+} IMPURITY IONS IN CALCIUM-GALLIUM-GERMANIUM AND CALCIUM-GALLOGERMANATE CRYSTALS

A. E. Nosenko, L. V. Kostyk, R. Ye. Leshchuk
Ivan Franko National University of Lviv, Chair of Physics of Semiconductors,
50 Dragomanov Str., Lviv, UA–79005, Ukraine

Optical-luminescence properties of Eu^{3+} impurity ions in calcium gallium germanium garnet ($Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$) and trigonal Ca-gallogermanate ($Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$) crystals in the temperature range of 80–300 K have been investigated. It was shown that in the concentration range of $0.1 - 3$ at. % three types of Eu^{3+} activator centers are formed in $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ crystals. One type of the Eu^{3+} activator quasicenter is formed in this concentration range in the $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:Eu^{3+} crystals. The nature of this quasicenter is caused by the disordering of $1a$ octahedral and $3f$ tetrahedral positions.