

УДК 535. 37: 548

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КАЛЬЦІЙ-ГАЛІЙ-GERMANIЄВОГО ГРАНАТУ, ЛЕГОВАНОГО ЄВРОПІЄМ

Л. Костик, О. Цветкова, С.Новосад

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна.  
kostyk@electronics.wups.lviv.ua*

Досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики кальцій-галій-германієвого гранату з домішкою європію в температурному інтервалі 85 – 295 К. Виконано порівняльний аналіз спектральних характеристик люмінесценції цих матеріалів у вигляді полікристалічних керамік і монокристалів. З'ясовано, що в кераміках, на відміну від монокристалів, формується один тип активаторного центра  $\text{Eu}^{3+}$ . Доведено, що полікристали  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  інтенсивно люмінесціюють у червоній ділянці спектра (переходи  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ). Проаналізовано можливість використання цих матеріалів як фосфорів для світлодіодів білого світла.

*Ключові слова:* гранат  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , люмінесценція, спектри збудження, активаторні центри свічення  $\text{Eu}^{3+}$ .

Оксидні матеріали, леговані домішкою європію, є ефективними люмінофорами і сцинтиляторами у вигляді порошків, керамік, а також плівкових та монолітних (кристалічних і аморфних) матриць. Особливу увагу останнім часом привертають керамічні фосфори, які є більш технологічними, дешевшими та мають поліпшені фізико-хімічні властивості [1,2]. Люмінесцентні властивості європію, який може входити в кисневмісні сполуки як три- або двовалентний йон, інтенсивно досліджуються з огляду на перспективу використання їх як люмінофорів червоного ( $\text{Eu}^{3+}$ ) та синього ( $\text{Eu}^{2+}$ ) свічення для створення світлодіодів білого світла. Серед цих матеріалів особливе місце посідають оксидні сполуки зі структурою гранату, які мають високу квантову ефективність у разі збудження УФ радіацією та хімічну і термохімічну стабільність [3]. Поряд з прикладним застосуванням рідкісноземельні йони  $\text{Eu}^{3+}$  широко використовують для вивчення будови їхнього оточення методом спектроскопічного зондування [4].

З'ясовано [5], що легування монокристалів кальцій-галій-германієвого гранату йонами  $\text{Eu}^{3+}$  приводить до появи інтенсивної люмінесценції активаторних центрів у червоній ділянці спектра. Люмінесцентні властивості домішок європію у полікристалічних кераміках  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (КГГГ) практично не досліджували. Про результати вивчення люмінесценції монокристалів  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  (КГГГ: $\text{Eu}^{3+}$ ) під дією рентгенівського збудження ми вперше повідомляли у [6]. У цій праці узагальнено результати спектральних досліджень фотолюмінесценції монокристалів, описаних у [5–7], і нові експеримен-

тальні результати, отримані як для моно-, так і для полікристалічних зразків  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  у температурному інтервалі 85 – 295 К та виконано порівняльний аналіз спектральних характеристик люмінесценції цих матеріалів у вигляді керамік і монокристалів.

Для дослідження ми синтезували полікристалічні кераміки, отримані за стандартною технологією високотемпературного твердофазного синтезу з суміші оксидів  $\text{CaO}$ ,  $\text{GeO}_2$  і  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (марки ОСЧ). Домішку вводили у вигляді оксиду  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99,999 %). Вміст домішки  $\text{Eu}$  змінювали від 0,1 до 1 мол. %. Шихту перемішували і подрібнювали до отримання однорідної дрібнодисперсної маси. Із суміші оксидів у сталевій прес-формі під тиском  $150 \text{ кГ/см}^2$  пресували заготовки у вигляді таблеток діаметром 8 мм і висотою 1,0 – 1,5 мм, які спікали за температури  $1150^\circ\text{C}$  протягом 10 – 12 год. на повітрі. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив наявність гранатової фази. Розмір зерна полікристалів становив  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Монокристали  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  отримано методом Чохральського. Монокристалічні зразки достатньо високої оптичної якості вирізали алмазним диском у вигляді плоско паралельних пластин розміром  $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}$ , перпендикулярно до напрямку  $[100]$  з центральної частини кристалічних буль.

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ), її збудження та кінетику загасання люмінесценції досліджували в неполяризованому світлі в температурному діапазоні 85 – 295 К. Люмінесценцію вивчали на установці на базі лазерної системи PL 2143 A/SS фірми “Ekspla” (Литва) в спектральному діапазоні від 210 до 2700 нм. Спектрометр складається з джерела оптичного збудження – наносекундної переналаштовуваної YAG:Nd лазерної системи PL 2143 A/SS, спектрографа 2501I, модуля опрацювання даних, цифрового перетворювача, детекторів оптичного сигналу. Спектри збудження ФЛ нормувалися на рівну кількість падаючих на зразок фотонів.

У спектрах збудження ФЛ як монокристалічних зразків, так і полікристалічних керамік спостерігали широку смугу перенесення заряду  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  з максимумом близько 250 нм (перехід електрона з 2p орбіталі кисню на незаповнену 4f орбіталь Європію) та групи ліній, зумовлених 4f–4f переходами в йонах  $\text{Eu}^{3+}$ , найінтенсивніша з яких із максимумом 395 нм відповідає переходу  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ . У спектрах збудження керамічних зразків КГГГ: $\text{Eu}^{3+}$  інтенсивність групи ліній на ділянці спектра поблизу 395 нм дещо зростає порівняно з монокристалічними зразками. Загалом характер спектра збудження люмінесценції керамік практично однаковий порівняно з монокристалічними зразками і добре узгоджується зі спектром поглинання, описаним у [5].

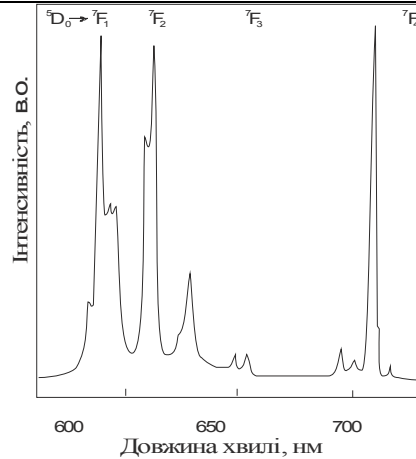


Рис. 1. Спектр ФЛ монокристалів  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  за температури 295 К

На рис. 1 показано спектр ФЛ монокристала  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  за кімнатної температури у разі збудження на довжині хвилі 395 нм (перехід  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Спектр ФЛ представлений низкою вузьких ліній у спектральній ділянці 580 – 730 нм, зумовлених 4f-4f переходами в домішкових іонах  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  (див. рис. 1). З рис. 1 бачимо, що інтенсивність ліній мультиплетів домішкової люмінесценції (переходи  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2,4}$ ) практично однакова. Характерною властивістю  $\text{Eu}^{3+}$  в керамічних зразках є висока інтенсивність свічення в червоній ділянці спектра за температури 295 К у разі збудження на довжині хвилі 395 нм (4f-4f перехід) або 250 нм (смуга перенесення заряду). Спектр ФЛ домішки  $\text{Eu}^{3+}$  загалом не змінюється порівняно з монокристалічними зразками (рис. 2). Водночас характер розщеплення рівнів та співвідношення між інтенсивностями ліній, пов'язаних з  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_i$  переходами, дещо відрізняється (див. рис. 2). Найінтенсивніші лінії відповідають електродипольному переходові  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ , інтенсивність іншого електродипольного переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  становить близько 60 %, а магнетодипольного переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  – 87 % від інтенсивності переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ . Переходи  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  є забороненими електродипольними переходами, однак можуть відбуватися внаслідок змішування парних і непарних станів.

Детальний аналіз, виконаний у праці [5] засвідчив, що на спектральній ділянці 585 – 605 нм у монокристалах  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  спостерігають приблизно вісім окремих ліній, зумовлених магнетодипольним переходом  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Більшу кількість ліній, ніж це передбачено теорією, пояснюють тим, що в досліджених кристалах виникає декілька типів активаторних центрів, зумовлених формуванням як одиничних  $\text{Eu}^{3+}$ , так і парних центрів, які складаються з  $\text{Eu}^{3+}$  та антивузлового дефекту в першій або другій координаційній сфері. У спектрах ФЛ керамік за однакової концентрації домішки (0,1 мол.%)  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  перехід включає в себе лише дві лінії, а селективних смуг, пов'язаних з переходом  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  у домішкових йонах  $\text{Eu}^{3+}$ , не виявлено. Це можна пояснити тим, що в полікристалічних кераміках, на відміну від монокристалів, формується один тип активаторного центра  $\text{Eu}^{3+}$  внаслідок одноріднішого розподілу домішки та відсутності антивузельних дефектів і дефектів вакансійного типу. Відсутність цих дефектів може

бути зумовлена значно нижчою температурою синтезу керамік, ніж у разі вирощування монокристалів ( $T_{\text{пл}} = 1370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

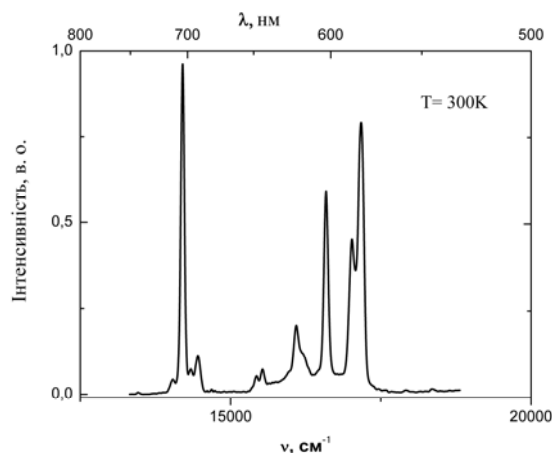


Рис. 2. Спектр ФЛ полікристалічної кераміки  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  за кімнатної температури.

Дослідження кінетики загасання ФЛ підтверджують це припущення. Кінетика загасання люмінесценції йонів  $\text{Eu}^{3+}$  у кераміках у разі внутрішньоцентрового збудження з довжиною хвилі 395 нм (перехід  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^3\text{L}_6$ ) зображена на рис. 3. Кінетика загасання має одноекспоненціальний характер як за кімнатної, так і за азотної температури. Час загасання домішкового випромінювання становить  $\tau = 3,15$  мс за температури 295 К і практично не змінюється зі зниженням до азотної ( $\tau = 3,14$  мс). Зазначимо, що в монокристалах крива загасання апроксимувалася двома експонентами з різними  $\tau$ , які відповідали різним типам активаторних центрів  $\text{Eu}^{3+}$  [5].

Як і в інших германатах [8], у досліджених сполуках нема зеленої емісії (переходи з вищого збудженого рівня  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ), що може бути пов'язано з ефективною мультифонною релаксацією або з гасінням через кросрелаксацію. Під час охолодження зразків до 85 К інтенсивність свічення зростає при практично незмінних півширинах ліній.

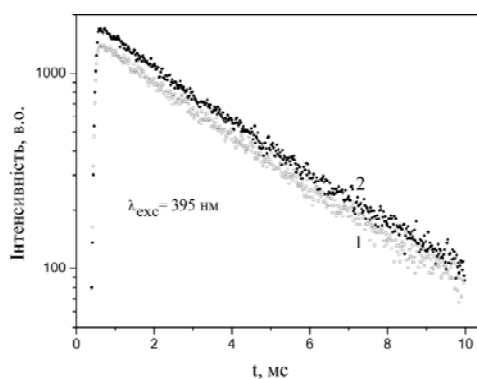


Рис. 3. Крива загасання активаторної люмінесценції полікристалічної кераміки  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  за температури кімнатної (1) та 85 К (2).

Отже, аналіз спектрів люмінесценції керамік  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  засвідчив, що домінує лінія випромінювання з максимумом 705 нм. Водночас інтенсивність ліній випромінювання в червоній ділянці спектра поблизу 600 нм є практично співмірною. Зазначимо, що випромінювання керамік  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  у червоній ділянці спектра ефективно збуджується в області випромінювання синіх світлодіодів, що робить їх цілком придатними для створення люмінесцентних конверторів у світлодіодах білого світла.

1. *Lupei V.* Comparative spectroscopic investigation of rare earth-doped oxide transparent ceramics and single crystals / V.Lupei // Journ/ of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol.451. –P.52-55.
2. Sol-gel pyrolysis and photoluminescent characteristics of europium-ion doped yttrium aluminum garnet nanophosphors / Lu Chung-Hsin, Wei-Tse Hsu, J.Dhanaraj [and all] // Journ. of European Ceramic Society. – 2004. – Vol.24. – P.3723-3729.
3. *Trofimov A.N.* Фізика и техника полупроводников / A.N.Trofimov, M.A.Petrova, M.V.Zamoryanskaya // Cathodoluminescence properties of yttrium garnet doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions. – 2007. – Vol.41. – P.530-535.
4. *Гайдук М.И.* Спектры люминесценции европия / Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С.// – М.:Наука. – 1974. – 195с.
5. *Носенко А.Є.* Люмінесценція домішкових іонів  $\text{Eu}^{3+}$  у кристалах кальцій-галій-германієвого гранату та кальцій-галогерманату / А.Є.Носенко, Л.В.Костик, Р.Є.Лещук // Журнал фізичних досліджень. – 2001. – т.5. – №1. – С.85-90.
6. *Kostyk L.V.* Luminescence of Eu-doped  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  Garnets / L.V.Kostyk, A.P.Luchechko, O.V.Tsvetkova // International Conference “Functional materials” (ICFM ‘2007) / Abstracts Book, ICFM’2007. – October 1-6. – Partenit. – Crimea (Ukraine). – 2007. – P.369.
7. *Kostyk L.* Spectral properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  crystals / L.Kostyk, I.Kudyk, I.Kayun // Functional mater. – 2003. – Vol.10. – №1. – P. 111-116.
8. *Anfic-Fidancev E.* Optical study of europium-doped garnet  $\text{Sr}_3\text{Y}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  / E.Anfic-Fidancev, M.Lemaitre-Blaise // Alloys and compounds. – 1992. – P.75-76.

**LUMINESCENCE PROPERTIES  
OF CALCIUM-GALIUM-GERMANIUM GARNET  
DOPED WITH EUROPIUM**

**L.Kostyk, O.Tsvetkova, S.Novosad**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine.  
kostyk@electronics.wups.lviv.ua*

Spectral-luminescent properties of calcium-gallium-germanium garnet doped with europium in the temperature range 85 – 295 K were investigated. A comparative analysis of

luminescence spectral characteristics of these materials in the form of polycrystalline ceramics and single crystals was done. Found that in ceramics in contrast to single crystals, one type of activator centre  $\text{Eu}^{3+}$  was formed. Shown that polycrystals  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  has an intense luminescence in the region of the spectrum (transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ). The possibility of using them as phosphorus for white LEDs was analysed.

*Key words:* garnet  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , luminescence, excitation spectra,  $\text{Eu}^{3+}$  activator centres

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
КАЛЬЦИЙ-ГАЛИЙ-ГЕРМАНИЕВОГО ГРАНАТА,  
ЛЕГИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ**

**Л.Костык, О.Цветкова, С.Новосад**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. ген. Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина.  
kostyk@electronics.wups.lviv.ua*

Исследовано спектрально-люминесцентные характеристики кальций-галлий-германиевого граната с примесью европия в температурном интервале 85 – 295 К. Проведен сравнительный анализ спектральных характеристик люминесценции данных материалов в виде поликристаллической керамики и монокристаллов. Установлено, что в керамике, в отличие от монокристаллов, формируется один тип активаторного центра  $\text{Eu}^{3+}$ . Показано, что поликристаллы  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  интенсивно люминесцируют в красной области спектра (переходы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ). Проанализирована возможность использования данных материалов в качестве фосфоров для светодиодов белого света.

*Ключевые слова:* гранат  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , люминесценция, спектры возбуждения, активаторные спектры свечения  $\text{Eu}^{3+}$ .

Стаття надійшла до редколегії 14.05.2011

Прийнята до друку 21.06.2011