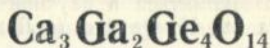


ЛЬВОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. ИВАНА ФРАНКО

На правах рукописи

ЛЕЩУК
Роман Евгеньевич

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЦЕНТРЫ
ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ**



01.04.10 — физика полупроводников и диэлектриков

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



00815030 (H)

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников Львовского государственного университета им. Ивана Франко.

Научный руководитель — доктор физико-математических наук, профессор НОСЕНКО А. Е.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор ЛЫСКОВИЧ А. Б., кандидат физико-математических наук, доцент ВАЙДАНИЧ В. И.

Ведущая организация — Ужгородский государственный университет, г. Ужгород.

Защита состоится « 7 » октябре 1992 г. в « 15¹⁵ » часов на заседании специализированного Совета Д 068.26.05. при Львовском государственном университете по адресу: 290005, г. Львов, ул. Ломоносова, 8а.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Львовского государственного университета им. И. Франко (г. Львов, ул. Драгоманова, 5).

Автореферат разослан « 3 » сентября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
доктор физ.-мат. наук

И. И. ПОЛОВИНКО

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Уникальное сочетание физических свойств (люминесцентных, лазерных, оптических, упругих, диэлектрических, пьезоэлектрических) кристаллов сложных оксидов со структурой тригонального Са-галлогерманата ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, пр. гр. $R\bar{3}2I$) определяет возможности их широкого использования в различных областях науки и техники. Структура типа $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, обладая четырьмя неэквивалентными позициями, позволяет вводить в нее большинство примесей элементов переходных групп в различных валентных состояниях с различными схемами изоморфизма и компенсации электрического заряда. Сочетание относительно низкой локальной точечной симметрии катионных позиций с их статистическим заполнением приводит к расщеплению вырожденных уровней и ослаблению правил запрета для электронных переходов активаторных ионов и делает возможным их оптическое детектирование. Сама же спектроскопия центров становится мощным инструментом по зондированию физических особенностей кристаллической основы с ее нерегулярностями и дефектами.

Благодаря успешным работам по возбуждению стимулированного излучения на ионах Nd^{3+} в кристаллах со структурой тригонального Са-галлогерманата, интерес к этим кристаллам возрос и как к новому лазерному материалу. Значительный интерес представляют кристаллы со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ с широкополосным плавно-перестраиваемым стимулированным излучением октаэдрических ионов Cr^{3+} при комнатной температуре. Эти ацентричные соединения также перспективны для создания перестраиваемых твердотельных лазеров с самоумножением частоты генерации. Особенности влияния статистического разупорядочения катионной подрешетки на спектроскопические свойства ионов хрома в $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ не исследованы. Работы по изучению особенностей вхождения и спектроскопических свойств ионов марганца и титана в кристаллах со структурой Са-галлогерманата отсутствуют.

Возможность эксплуатации лазеров и других приборов на основе этих кристаллов в поле ионизирующих излучений накладывает особые требования к их радиационно - оптической стойкости. В связи с этим исследование собственных и примесных дефектов, изучение воздействий на них различных ионизирующих излучений и термических обработок представляется актуальным, так как позволяет выяснить механизм создания и природу дефектов в сложных окисных соединениях.

Таким образом, исследование спектроскопических свойств активаторных

торных центров ионов переходных металлов и особенностей образования центров окраски (ЦО) в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, имеет большое научное и практическое значение для теории кристаллического поля (КП), физики и спектроскопии лазерных кристаллов с разупорядоченной структурой.

Цель и основные задачи работы. Целью настоящей работы являются исследования спектроскопических свойств примесных Zd^{II} -ионов и ЦО в монокристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и изучение закономерностей проявления статистического разупорядочения структуры матрицы в оптико-люминесцентных характеристиках.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование оптико-люминесцентных свойств номинально-чистых и активированных ионами хрома, марганца и титана кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ в широком спектральном и температурном интервалах для определения валентного состояния примесных ионов, занимаемых ими позиций и схем изоморфизма.

2. Определение взаимосвязи спектроскопических свойств активаторных ионов с особенностями статистического разупорядочения катионной подрешетки матрицы $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Установление закономерностей вхождения Zd^{II} -ионов и природы примесных центров в соединениях тригонального Са-галлогерманата.

3. Изучение ростовых структурных несовершенств и центров окраски, возникающих под действием ионизирующих излучений и высокотемпературных обработок в номинально-чистых и активированных кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. В работе впервые проведены систематические исследования оптических спектров примесных Zd^{II} -ионов (Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+}) в монокристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, на основании которых определено локальное окружение, параметры КП и предложены схемы энергетических переходов в примесных ионах.

2. Изучены особенности изоморфизма примесных ионов хрома в кристаллах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Показано, что ионы хрома в решетку $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ входят в двух валентных состояниях, образуя при этом центры замещения Cr^{3+} и Cr^{4+} в октаэдрических позициях Ia.

3. Обнаружено и исследовано влияние статистического разупорядочения катионной подрешетки матрицы $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ на спектроскопические свойства примесных Zd^{II} -ионов и ЦО.

4. Впервые исследованы закономерности образования центров окраски в номинально-чистых и активированных ионами хрома и марганца кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ под действием ионизирующих излучений и высокотемпературных обработок. Определены области температурной стабильности и предложены модели ЦО в $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований и интерпретация оптических спектров примесных ионов $\text{Cr}^{3+}(\text{3d}^3)$, $\text{Cr}^{4+}(\text{3d}^2)$, $\text{Mn}^{3+}(\text{3d}^4)$ и $\text{Mn}^{2+}(\text{3d}^5)$ в октаэдрических позициях 1а решетки $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и активаторных ионов Cr^{3+} , Cr^{4+} в кристаллах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

2. Результаты исследований широкополосного плавно-перестраиваемого стимулированного излучения октаэдрических ионов Cr^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ в области 12985-10415 cm^{-1} .

3. Примесные ионы титана в структуру $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ входят в четырехвалентном состоянии. Полосы оптического поглощения и люминесценции кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Tl}$ обусловлены переходами в полосе переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tl}^{4+}$.

4. В кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, подвергнутых рентгеновскому, УФ-, и γ -излучению при комнатной температуре, образуются ЦО, которые характеризуются широкой полосой дополнительного поглощения (ДП) с максимумом 30300 cm^{-1} и сигналом ЭПР с электронным спином $S=1/2$. Обнаруженные радиационные ЦО в Ca-галлогерманате представляют собой дырочные центры типа $\text{V}(\text{O}^-)$. Полоса ДП 19800 cm^{-1} , возникающая в облученных при $T = 80$ К кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ связана с центрами O^- в окрестности дефектов замещения в катионной подрешетке.

5. Полосы дополнительного оптического поглощения 36000 и 27000 cm^{-1} и люминесценция 19000 cm^{-1} термохимически окрашенных кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ связаны с электронными переходами в системе уровней F-центра.

6. Результаты исследований влияния примесных ионов хрома и марганца в создании ЦО в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

Практическая ценность работы. Полученные в работе данные о оптико-люминесцентных свойствах номинально-чистых и активированных ионами Cr^{3+} , Mn^{3+} , Tl^{4+} кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, влияние ионизирующих излучений на электронное состояние примесных ионов могут оказаться полезными при разработке и усовершенствовании материалов квантовой электроники.

Спектроскопические и генерационные характеристики кристаллов

$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированных ионами Cr^{3+} , показывают, что они могут использоваться как активные среды лазеров с перестраиваемым по частоте стимулированным излучением в ближней ИК-области спектра.

Сведения о радиационно-стимулированных процессах в $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ могут быть непосредственно использованы для оценки радиационно-оптической стойкости приборов на основе этого материала, а также представляют интерес в плане дальнейшего исследования механизмов образования и природы ЦО в других соединениях со структурой тригонального Са-галлогерманата.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на II Межреспубликанской школе-семинаре молодых ученых "Современные проблемы спектроскопии, лазерной физики и плазмы" (16-20 октября 1989 г., г. Минск), IX Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (18-20 мая 1990 г., г. Ленинград), IV Региональной конференции молодых ученых "Физика конденсированного состояния" (18-19 апреля 1990 г., г. Львов), Республиканской научно-технической конференции "Параметрическая кристаллооптика и ее применение" (6-8 сентября 1990 г., Карпаты), Всесоюзном семинаре молодых ученых "Радиационная физика и химия твердого тела" (25-27 сентября 1990 г., г. Львов), Региональной конференции республик Средней Азии и Казахстана по радиационной физике твердого тела (21-23 мая 1991 г., г. Самарканд), II Советско-индийском симпозиуме по росту кристаллов и характеристике (лазерные и нелинейные кристаллы) (14-19 октября 1991 г., г. Москва), ежегодных отчетных научных конференциях Львовского государственного университета (1986-1991 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ в научных журналах и сборниках.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 150 страниц машинописного текста, включая 45 рисунков, 15 таблиц и список литературы из 138 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, дана ее общая характеристика, сформулированы цель и защищаемые положения, показана

научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описана структура диссертации и кратко изложено ее содержание по главам.

В первой главе проведен краткий литературный обзор ряда вопросов, связанных с темой диссертации. В частности, описывается кристаллическое строение соединений со структурой тригонального Са-галлогерманата, их основные физические свойства. Отмечается, что соединения $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ являются разупорядоченными кристаллами со статистическим заполнением октаэдрических позиций Ia и тетраэдров 3f ионами Ga^{3+} и Ge^{4+} .

Проведен анализ работ, посвященных исследованию оптико-люминесцентных свойств активаторных ионов In^{3+} и Cr^{3+} в кристаллах со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Рассмотрены модели центров окраски в сложных окисных соединениях и теоретически возможные активаторные центры в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

Обзор литературных источников о спектроскопических свойствах примесных ионов в кристаллах со структурой Са-галлогерманата позволил установить, что на данное время накоплен обширный материал по оптической спектроскопии активаторных ионов редкоземельных элементов в соединениях типа $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, оптические спектры примесных Zn^{n+} -ионов в данных кристаллах не исследованы.

Вторая глава посвящена методическим вопросам. Рассмотрены технология, режимы синтеза и выращивания высококачественных кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, проведено общее описание и классификация характерных макродефектов данных соединений. Для выращивания монокристаллов использовалось сырье, синтезированное из смеси порошков CaCO_3 , Ga_2O_3 , GeO_2 марки ОСЧ. Рост проводился методом Чохральского на высокочастотной установке типа "Донец-1" в окислительной атмосфере*.

Кратко описаны традиционные методики измерения спектров оптического поглощения, люминесценции, термолюминесценции и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры поглощения исследуемых образцов в интервале 0,2-50 мкм регистрировали на спектрофотометрах "Specord M40", "Specord M80". Для изучения спектров люминесценции использовали спектрально-люминесцентный комплекс СДЛ-2 и спектрометр ДФС-52. Регистрация и исследования спектров ЭПР проводились на серийном радиоспектрометре X-диапазона РЭ-1306 (рабочая

*Кристаллы получены Кравчишиным В.В. Автор принимал участие в разработке технологии получения монокристаллов оптического качества.

частота $\nu=9,4$ ГГц).

В третьей главе представлены результаты изучения оптико-люминесцентных свойств монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированных ионами Cr^{3+} ($3d^3$), Mn^{3+} ($3d^4$), Tl^{4+} ($3d^0$) и кристаллов $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ с примесями Cr^{3+} и Cr^{4+} ($3d^2$). Проанализировано влияние статистического разупорядочения в катионной подрешетке на спектроскопические характеристики активированных кристаллов.

Исследования оптико-люминесцентных свойств примесных ионов хрома позволили установить, что они входят в решетку Са-галлогерманата в виде $3d^3$ -ионов (Cr^{3+}) в октаэдрические позиции Ia. Широкие полосы оптического поглощения в $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ с максимумами 36000, 22000, 16000 см^{-1} отнесены к энергетическим переходам из основного уровня $^4A_2(t_2^3 e^1)$ на спиновые квартеты $^4T_1(t_2, e^3 e^1)$, $^4T_1(t_2^2 e^2 e^1)$ и $^4T_2(t_2^2 e^2 e^1)$ в ионах Cr^{3+} в поле октаэдрической симметрии при параметре Рака $B=710 \text{ см}^{-1}$ и силе (КП) $Dq=1580 \text{ см}^{-1}$. При возбуждении в эти полосы при комнатной температуре в области 16400 - 8300 см^{-1} наблюдается широкополосная люминесценция, обусловленная электроно-колебательным переходом $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ и относительно узкая линия с максимумом 14365 см^{-1} (R-линия, интеркомбинационный переход $^2E \rightarrow ^4A_2$).

Установлено, что спектральное положение широкополосной люминесценции $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ (табл. I) зависит от характера разупорядочения катионной подрешетки матрицы. Ближайшими соседями ионов Cr^{3+} в Са-галлогерманате являются связанные с ними через общие ионы кислорода шесть ионов в тетраэдрах Zf и три иона Ca^{2+} в позициях Ze. Поскольку энергия уровня 4T_2 сильно зависит от величины КП, создаваемого ближайшим окружением, положение максимума полосы излучения $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ будет определяться соотношением $\text{Ga}^{3+}:\text{Ge}^{4+}$ в заполнении тетраэдрических позиций Zf. Как показали проведенные эксперименты на кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$, варьируя технологию их приготовления, можно изменять спектральный состав люминесценции и стимулированного излучения активаторных ионов.

Большой стоксовский сдвиг максимума полосы люминесценции $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ относительно полосы поглощения $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ и ее температурное уширение связывается с наличием в системе сильного электрон-фонового взаимодействия.

При использовании неселективного лазерного резонатора на кристалле $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ возбуждено стимулированное излучение активаторных ионов и исследована зависимость энергетических парамет-

ров лазера от уровня возбуждения*. Энергетический порог генерации по поглощаемой в образце энергии оказался достаточно высоким (≈ 35 мДж) при дифференциальном КПД $\eta=12\%$. В селективном резонаторе при использовании в качестве селектирующего элемента дифракционной решетки осуществлена перестройка частоты стимулированного излучения в области $12985-10415$ см⁻¹ (770-960 нм). Результаты получены без оптимизации параметров резонатора и режимов накачки и поэтому не определяют всех возможностей лазерной среды на основе $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

Таблица I

Люминесцентные характеристики ионов Cr^{3+} (канал ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$) в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при $T=300$ К

: № :	C_{Cr} , ат%	: $\lambda_{\text{макс}}$, нм :	$\nu_{\text{макс}}$, см ⁻¹ :	$\Delta\nu$, см ⁻¹ :
: 1 :	0,005	: 865	: 11560	: 2450
: 2 :	0,01	: 837	: 11945	: 3000
: 3 :	0,045	: 850	: 11765	: 2570
: 4 :	0,24	: 888	: 11260	: 2470
:*5 :		: 910	: 10940	: 3645

*Данные работы Kaminski A.A., Butashin A.V., Demidovich A.A. et.al. //Phys. Stat. Sol.-1989.-V.112A, № 1.- P. 197-206.

В процессе роста монокристаллов $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ формируются периодические структуры в виде полос зеленого и коричневого цветов, которые чередуются и ориентированы перпендикулярно оси роста. На основе результатов спектроскопических исследований и анализа возможных валентных состояний ионов хрома было установлено, что ионы хрома входят в структуру $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ в трехвалентном (зеленая часть були) или в трех- и четырехвалентном состояниях (коричневые полосы), образуя центры замещения в октаэдрических позициях 1а.

Полученные результаты изменения спектров люминесценции ионов Cr^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при понижении температуры указывают на участие фононов в формировании формы полосы излучения. Проведены расчеты энергии фононов, участвующих в данных процессах и их сопоставление с частотами фононов, присутствующими в

*Исследования проведены на экспериментальной базе ИФ АН Республики Беларусь.

спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света. Проведенные измерения показали, что относительная интенсивность колебательных повторений и R-линии в спектрах люминесценции кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ при низких температурах составляет $\sim 0,15$ и $\sim 0,25$ соответственно. Исходя из приведенных результатов и учитывая характер окружения ионов хрома, сделан вывод о статическом механизме снятия запрета для интеркомбинационного перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} в кристаллах тригонального Са-галлогерманата. R-линии в спектрах люминесценции $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ характеризуются значительным неоднородным уширением (при $T=80\text{ K}$ $\Delta = 40$ и 57 cm^{-1} соответственно), которое слабо зависит от температуры. Показано, что основной вклад в уширение вносит статистическое заполнение ионами Ga^{3+} и Ge^{4+} тетраэдрических позиций 3f.

В спектрах поглощения кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ наблюдается три широкие полосы с максимумами 37000 , 20600 , 13000 cm^{-1} . При поляризации E||C на фоне широкой полосы $25000-16000\text{ cm}^{-1}$ в области 20700 и 19600 cm^{-1} наблюдается тонкая структура. Полоса поглощения с максимумом 20600 cm^{-1} обуславливает розовую окраску кристаллов и характерна для ионов Mn^{3+} в поле октаэдрической симметрии (переход ${}^5\text{E}_g({}^5\text{A}_1) \rightarrow {}^5\text{T}_2({}^5\text{B}_1, {}^5\text{B}_2)$). Слабое поглощение с максимумом 13000 cm^{-1} отнесено также переходу ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_g({}^5\text{A}_2)$. Дополнительное поглощение, обусловленное марганцем в ультрафиолетовой области спектра, связывается с полосой переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. Большая интенсивность данной полосы объясняется предположением сильной ковалентной связи между d-орбиталями иона Mn^{3+} и орбиталями лигандов. Кроме двух квинтетных термов в Mn^{3+} имеется несколько триплетных уровней. Поэтому структура в области 20700 и 19600 cm^{-1} связана с проявлением интеркомбинационных переходов ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^3\text{A}_1$ и ${}^3\text{E}_g \rightarrow {}^3\text{T}_2$. Такие переходы запрещены и поэтому соответствующие полосы более узкие и очень слабые. Предложенная схема вхождения ионов Mn^{3+} в октаэдрические позиции 1a структуры $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ подтверждается исследованиями спектров ЭПР. Спектры ЭПР в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ при $T=77$ и 300 K не наблюдаются, что свидетельствует о вхождении марганца только в виде ионов Mn^{3+} с целым спином в основном состоянии D_0 .

Введение в кристаллы тригонального Са-галлогерманата ионов титана сдвигает край поглощения к 35000 cm^{-1} , что указывает на наличие полосы поглощения, связанной с титаном, вблизи края фундаментального поглощения матрицы. Спектры люминесценции в интервале температур $80-300\text{ K}$ представлены одной широкой полосой в видимой об-

ласти спектра с максимумом 19500 см^{-1} . С понижением температуры образцов от комнатной до азотной интенсивность люминесценции возрастает на порядок при практически неизменной толщине на половине высоты $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$. Спектр возбуждения люминесценции кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Tl}$ свидетельствует об эффективном возбуждении примесных ионов излучением в области $40000-30000 \text{ см}^{-1}$ с максимумом 35000 см^{-1} . Полученные результаты приводят к выводу, что в структуру Са-галлогерманата активаторные ионы титана входят в четырехвалентном состоянии, а полосы в спектрах оптического поглощения и люминесценции кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Tl}$ соответствуют переходам в полосе переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tl}^{4+}$.

Результаты исследований влияния ионизирующих излучений и высокотемпературных обработок в различных средах на оптические свойства кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ приведены в четвертой главе.

Установлено, что УФ-граница пропускания для неактивированных кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ соответствует $\sim 40000 \text{ см}^{-1}$, а в ближней УФ и видимой областях спектра кристаллы имеют слабые полосы, обладающие заметным линейным дихроизмом. В инфракрасной области спектра, они прозрачны до $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ (при толщине образца $d=1 \text{ мм}$). Как показали проведенные эксперименты, в области $1800-1000 \text{ см}^{-1}$ поглощение монокристаллов $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ имеет сложный характер и по величине поглощения ($20-50 \text{ см}^{-1}$) соответствует процессу, в котором при поглощении одного фона возбуждается два фундаментальных колебания атомов матрицы. Тонкая структура спектра позволила выделить группы $1750-1500$, $1500-1200$ и $1200-1000 \text{ см}^{-1}$ и провести сопоставление полос двухфонного поглощения с определенными комбинациями однофонных частот.

Рентгеновское, УФ- и γ -облучения при комнатной температуре в номинально-чистых кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ наводят дополнительную окраску (рис. I, кривая 4). Установлено, что спектр дополнительного оптического поглощения облученных кристаллов содержит четыре полосы с максимумами 36300 , 30300 , 26650 и 20000 см^{-1} . Определены основные кинетические характеристики фотоиндуцированного образования и термического разрушения ЦО. Кинетика накопления наведенного поглощения во всей исследованной области одинаковая, имеет сублинейный характер и тенденцию к насыщению. Прогрев облученных образцов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ до $T=380 \text{ К}$ приводит к распаду ЦО с полосой ДП 30300 см^{-1} и более четкому выделению полос с максимумами 36360 , 26650 и 20000 см^{-1} . Дальнейшее термообесцвечивание приводит к синхронному уменьшению интенсивности полос 36360 , 26650 и 20000 см^{-1} , а прогрев образ-

$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ до $T=630$ К - к полному восстановлению исходных спектров поглощения. Параллельно с наведенной окраской при $T=300$ К в кристаллах Са-галлогерманата был зарегистрирован характерный сигнал ЭПР, который в процессе отогрева облученного образца исчезает с полосой ДП 30300 см^{-1} . Исследования и анализ спектра ЭПР радиационных ЦО в $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ позволили установить, что он принадлежит центрам с электронным спином $S=1/2$ и анизотропным g -фактором, а его магнитная кривость $K_{\alpha}^M=6$.

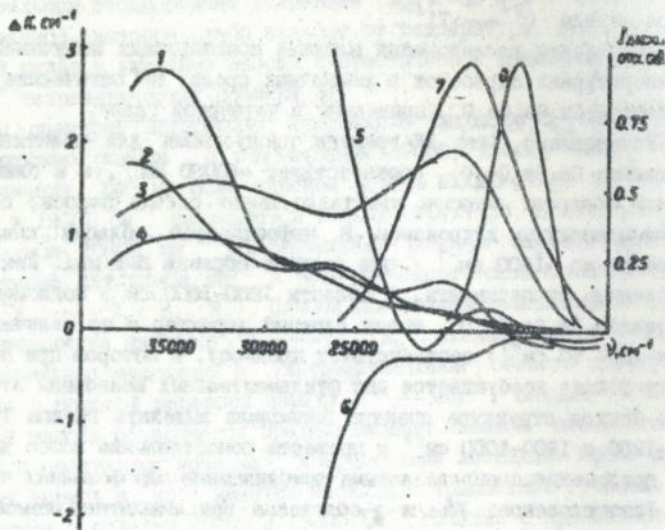


Рис. 1. Спектры ДП (1-6) и люминесценции (7,8) облученных и термохимически окрашенных кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$:
 1,7 - $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (вакуумный отжиг $T=1100$ К, $t=2$ часа);
 2- $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ (γ -облучение, $P=10^5$ рад., $T=300$ К);
 3- $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (γ -облучение, $P=10^5$ рад., $T=77$ К);
 4- $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (γ -облучение, $P=10^5$ рад., $T=300$ К);
 5,7- $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ (γ -облучение $P=10^6$ рад., $T=300$ К);
 6- $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ (вакуумный отжиг $T=1100$ К, $t=1$ час).

Исходя из приведенных результатов и учитывая структуру и состав кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, а также тот факт, что интенсивность полосы ДП 30300 см^{-1} , возникающей под действием ионизирующих излучений, максимальна в предварительно отожженных в кислороде образцах, предложено приписать наблюдаемые спектры дырочным центрам $\text{V}(\text{O}^-)$.

Спектр ЭП ЦО можно описать спин-гамильтонианом вида

$$\hat{H} = \beta [g H_z \hat{S}_z + g_1 (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y)] \quad (1)$$

Установлено, что для каждой из шести магнитно-неэквивалентных позиций в спектре ЭП наблюдается не одна, а несколько линий, для которых магнитные оси совпадают. Для двух наиболее интенсивных переходов приведены значения g -факторов: $g_{11} = 2,0042$, $g_{1\parallel} = 2,0188$ и $g_{21} = 2,0066$ и $g_{2\parallel} = 2,0243$. Структура линий в спектре ЭП объясняется наличием статистического разупорядочения катионной подрешетки матрицы.

Спектр дополнительного оптического поглощения облученных при температуре 77 К кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ кроме полос, наблюдаемых при комнатной температуре, содержит полосу с максимумом 19800 см^{-1} (рис. I., кривая 3). Радиационные центры стабильны до температуры -200 К и наиболее интенсивный их распад происходит при $T = 250-270$ К. Температурный распад центров сопровождается термолюминесценцией, максимум которой находится при 260 К. Облучение кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при $T = 77$ К приводит также к появлению дополнительных линий в спектре ЭП, которые перекрываются со спектрами ЭП, зарегистрированными при $T = 300$ К, что затрудняет исследование его угловых зависимостей. Установлено, что низкотемпературный спектр ЭП принадлежит ЦО с электронным спином $S = 1/2$ и g -фактором, близким к 2,003. В работе проанализированы полученные результаты и сделан вывод, что низкотемпературные ЦО могут быть проинтерпретированы в рамках дырочных центров O^- в окрестности дефектов замещения в катионной подрешетке с частичной компенсацией заряда примесными ионами. Низкая температура разрушения этих центров ($T < 300$ К) дает основание предположить, что величина эффективного заряда, стабилизирующего ион O^- , не более -1.

В термохимически окрашенных ($T = 1000-1300$ К, $t = 0,5-5$ часов) кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ возникает две интенсивные полосы ДП с максимумами 36000 и 27000 см^{-1} , коэффициент Δk в которых возрастает с увеличением времени окрашивания (рис. I., кривая I). Фотовозбуждение в полосах ДП приводит к возникновению люминесценции в видимой области спектра с максимумом 19000 см^{-1} (рис. I., кривая 7). Интенсивность люминесценции возрастает при увеличении длительности окрашивания.

что коррелирует с изменениями коэффициента поглощения в полосах 36000 и 27000 см^{-1} . Отжиг окрашенных монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ в атмосфере кислорода при температурах выше 1100 К приводит к полному исчезновению свечения и ДП в полосах 36000 и 27000 см^{-1} .

Изменение оптико-люминесцентных свойств монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при термохимическом окрашивании и отжиге в атмосфере кислорода показывает, что эти свойства обусловлены кислородными вакансиями. Отсутствие сигнала ЭПР в Са-галлогерманате после вакуумной термообработки свидетельствует о появлении диамагнитных центров, в качестве которых выступают F-центры, т.е. кислородные вакансии, которые захватили два электрона. Наличие низкосимметричных компонент КР в $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ приводит к расщеплению уровней F-центра: оптическое поглощение в полосах 36000 и 27000 см^{-1} соответствует переходам $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ и $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$, а люминесценция возникает в результате перехода $^3T_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$.

В пятой главе приведены результаты исследований влияния активаторных ионов хрома и марганца на образование центров окраски в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$.

Спектры ДП фотоокрашенных кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ характеризуются тремя широкими полосами с максимумами 36300, 26650 и 20000 см^{-1} (рис. I., кривая 2). Изменение контуров спектров с одновременным ослаблением интенсивности люминесценции ионов Cr^{3+} свидетельствует о том, что одним из результатов облучения является радиационно-стимулированное изменение зарядов ионов хрома. Дополнительное поглощение исчезает после термического отжига образцов (нагрев до 630 К). Анализ энергетических состояний ионов хрома различной валентности показывает, что фотохромная реакция в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ проходит по схеме: $\text{Cr}^{3+} \xrightarrow{h\nu} \text{Cr}^{4+} + e$. Полосы ДП с максимумами 36300, 26650 и 20000 см^{-1} в фотоокрашенных кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ соответствуют переходам с основного термина 3T_1 на возбужденные уровни $^3A_2(e^2)$, $^3T_2(t_2e)$ и $^3T_1(t_2e)$ в ионах Cr^{4+} . Присутствие полос 36300, 26650, 20000 см^{-1} в спектрах ДП неактивированных кристаллов свидетельствует о вхождении ионов хрома в качестве неконтролируемой примеси в структуру тригонального Са-галлогерманата.

Установлено, что рентгеновское и γ -излучение в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ наводит сложную полосу ДП в области 27000-12000 см^{-1} , причем в видимой области спектра в полосах поглощения ионов Mn^{3+} интенсивность поглощения уменьшается (эффект "просветления") (рис. I., кривая 5). Вид спектров ДП термохимически окрашенных кри-

сталлов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ зависит от температуры отжига. Вакуумная обработка исследуемых кристаллов при $T < 1000$ К приводит к их обесцвечиванию (коэффициент Δk в полосах поглощения γ чов Mn^{3+} уменьшается) (рис. I., кривая 6). Увеличение температуры отжига до 1100-1200 К приводит к возрастанию оптического поглощения в видимой области спектра, эффект просветления наблюдается только в УФ-области спектра. Как в радиационно, так и в термохимически окрашенных кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ зарегистрирована характерная широкополосная люминесценция с максимумом 16000 см^{-1} (рис. I., кривая 8), возбуждаемая в полосах 27000 , 24500 , 21000 см^{-1} . Исходя из приведенных результатов, а также учитывая возможные валентные состояния ионов марганца, сделан вывод, что γ -облучение или вакуумная термообработка кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ приводят к восстановлению ионов Mn^{3+} до Mn^{2+} .

Основная интенсивная полоса в спектре возбуждения окрашенных кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ с максимумом 24500 см^{-1} соответствует энергетическим переходам в ионах Mn^{2+} с основного уровня ${}^6A_{1g}({}^6S_0)$ на возбужденные уровни 4A_1 и 4E_g , положения которых в поле октаэдрической симметрии совпадают. Полоса с максимумом 27000 см^{-1} отнесена переходу ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(D)$, а полоса 21000 см^{-1} - переходу ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(G)$ в ионах Mn^{2+} . Излучения с максимумом 16000 см^{-1} возникает при переходе отлогого из $3d$ -электронов с первого возбужденного состояния ${}^4T_{1g}$ в основное состояние ${}^6A_{1g}$.

Результаты по оптической спектроскопии ЦО в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ подтверждены исследованиями спектров ЭПР.

Высокотемпературный отжиг в вакууме приводит к появлению спектра ЭПР ионов Mn^{2+} с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) от ядер изотопов ${}^{55}\text{Mn}$ ($I=5/2$) центрального перехода $M_S = -1/2 \rightarrow +1/2$ и неразрешенной СТС четырех других переходов тонкой структуры (ТС) $M_S = -1/2 \rightarrow +3/2$ и $M_S = +3/2 \rightarrow +5/2$. При этом можно достоверно утверждать, что процесс перезарядки примесных ионов марганца происходит в октаэдрических позициях Ia решетчатых $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, так как парамагнитный центр Mn^{2+} является тригональным, а спектр ЭПР имеет магнитную кратность $k_{\alpha}^M = 1$ и ось $z \parallel [0001]$. Поскольку центральный переход тонкой структуры спектра ЭПР ионов Mn^{2+} (${}^6S_{5/2}$ -состояние) $M_S = -1/2 \rightarrow +1/2$ является внутридублетным и не зависит от вариаций КР, связанных с разупорядочением структуры матрицы, для него отчетливо наблюдается характерная шестикомпонентная СТС от ядер изотопов ${}^{55}\text{Mn}$. Междублетные переходы $M_S = -1/2 \rightarrow +3/2$ и $M_S = +3/2 \rightarrow +5/2$ не имеют разрешенной СТС, так как являются набором сверхтонких секстетов, не

сколь сдвинутых один относительно другого, что обусловлено статистическим заполнением тетраэдрических позиций ионами Ga^{3+} и Ge^{4+} , которые являются ближайшими соседними катионами ионов марганца в позициях Ia.

В заключении сформулированы выводы и основные результаты, полученные в работе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены систематические исследования оптико-люминесцентных свойств ионов хрома, марганца и титана в монокристаллах $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$.

2. Установлено, что примеси хрома входят в решетку $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ в виде $3d^3$ -ионов (Cr^{3+}) в октаэдрические позиции Ia. Спектры оптического поглощения кристаллов $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}:Cr$ характеризуются вхождением примесных ионов хрома в трех- и четырехвалентном состояниях, образуя центры замещения в октаэдрах Ia. На основе экспериментальных данных проанализирован характер влияния статистического разупорядочения основы матрицы на спектрально-люминесцентные свойства активатора. Возбуждено стимулированное излучение ионов Cr^{3+} с перестройкой частоты генерации в области $12985-10415 \text{ см}^{-1}$ и исследована зависимость энергетических параметров лазера от уровня возбуждения.

3. Показано, что активаторные ионы титана входят в структуру Са-галлогерманата в четырехвалентном состоянии. Полосы оптического поглощения и люминесценции кристаллов $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}:Ti$ обусловлены переходами в полосе переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$. Положение наблюдаемых полос оптического поглощения кристаллов $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$, активированных марганцем, соответствует модели октаэдрического окружения ионов Mn^{3+} .

4. Впервые исследовано влияние ионизирующих излучений и высокотемпературных обработок на оптические и люминесцентные свойства монокристаллов $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$. В номинально-чистых кристаллах Са-галлогерманата, подвергнутых ионизирующему излучению при комнатной температуре, образуются радиационные парамагнитные ЦО, которые характеризуются широкой полосой оптического поглощения с максимумом 30300 см^{-1} и сигналом ЭПР с электронным спином $S=1/2$. На основании анализа полученных результатов показано, что данные ЦО представляют собой дырочные центры типа O^- в окрестности катионной вакансии. Низкотемпературные ЦО представляют собой центры O^- с частичной компен-

сацией заряда микропримесями в катионной подрешетке. Показано, что основной неконтролируемой примесью в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ являются ионы хрома, занимающие октаэдрические позиции решетки.

5. Термохимическое окрашивание кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ приводит к образованию в структуре анионных вакансий. Возникновение люминесценции с максимумом 19000 см^{-1} , возбуждаемой в полосы 36000 и 27000 см^{-1} термохимически окрашенных кристаллов, связано с переходами в F-центрах.

6. Исследована роль примесных ионов хрома и марганца в образовании ЦО в кристаллах тригонального Са-галлогерманата. После воздействия ионизирующих излучений на монокристаллы $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ в оптических спектрах появляются полосы ДП 36300 , 26650 и 20000 см^{-1} , обусловленные переходами в ионах Cr^{4+} , которые образуются при облучении по реакции $\text{Cr}^{3+} \xrightarrow{h\nu} \text{Cr}^{4+} + e$. Ионизирующее и термохимическое окрашивание кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$ приводит к восстановлению активаторных ионов Mn^{3+} до Mn^{2+} .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ

1. Носенко А.Е., Билый А.И., Лещук Р.Е. Спектроскопия примесных центров Cr^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // ЖПС.- 1988.- Т. 49, № 4.- С. 674-677.
2. Войтович А.П., Носенко А.Е., Базылев А.Г., Калинов В.С., Кравчишин В.В., Лещук Р.Е. О спектроскопических и генерационных характеристиках кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ // ЖПС.- 1989.- Т. 59, № 4.- С. 705-707.
3. Войтович А.П., Носенко А.Е., Базылев А.Г., Калинов В.С., Кравчишин В.В., Лещук Р.Е. Спектроскопия примесных ионов Cr^{3+} в матрицах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Тез. докл. IX Всесоюзного Феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Ленинград, 18-20 мая 1990 г.- Ленинград, ГОИ, 1990.- С. 53.
4. Носенко А.Е., Лещук Р.Е., Кравчишин В.В. Спектроскопия ионов хрома в кристаллах со структурой тригонального Са-галлогерманата // Тез. докл. IX Всесоюзного Феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Ленинград, 18-20 мая 1990.- Ленинград, ГОИ, 1990.- С. 204.
5. Лещук Р.Е., Гречух Т.З., Кравчишин В.В. Спектроскопічні дослід-

- дження монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Фіз. Вип. 24. Фізика конденсованих систем. - Львів: Світ. Вид-во при Львів. ун-ті. - 1991. - С. 75-79.
6. Носенко А.Е., Лешук Р.Е., Падиляк Б.В., Кравчишин В.В. Особенности спектроскопических свойств монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}$. / Матер. 4 конф. мол. ученых физ. фак. Львов. ун-та, Львов, 17-18 апр. 1991. / Львов. ун-т, Львов, 1991: 79-81. - Рус.: Деп. в УкрНИИТИ 30.04.1991, № 763 - Ук 91.
7. Носенко А.Е., Лешук Р.Е., Кравчишин В.В. Оптико-люминесцентные свойства монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Ti}$ // ЖПС. - 1991. - Т. 54, № 2. - С. 321-324.
8. Носенко А.Е., Лешук Р.Е., Кравчишин В.В. Центры окраски в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Укр. физ. журн. - 1989. - Т. 34, № 9. - С. 1306-1309.
9. Лешук Р.Е. Влияние радиационных воздействий на оптические свойства кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Тез. докл. семинара мол. ученых "Радиационная физика и химия твердого тела". Львов, 25-27 сентября 1990 г. - Львов, 1990. - С. 58.
10. Носенко А.Е., Лешук Р.Е. Кинетика фотохромных перетворень в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Фіз. Вип. 24. Фізика конденсованих систем. Львів: Світ. Вид-во при Львів. ун-ті. - 1991. - С. 68-74.
11. Носенко А.Е., Гречух Т.З., Лешук Р.Е. Двухфоновое ИК поглощение в монокристаллах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Деп. в ВИНИТИ 27.02.91, № 897 - В 91.
12. Nosenko A.Y., Leshchuk R.Y., Grechukh T.Z., Kravchishin V.V. Growth and spectroscopic properties of non-central symmetrical laser crystals with $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure / Second Soviet-Indian Symposium on crystal growth and characterization (laser and nonlinear crystals) Moscow, October 14-19 1991. - Moscow, 1991. - P. 23.

Р. Лешук

Подписано к печ. 25.06.92. Формат 60×84/16. Печать офсет. Бумага офс. Усл.
п. л. 0,93. Усл. кр.-отт. 1,15. Уч.-изд. л. 0,89. Тираж 100 экз. Зак. 2890:

Областная книжная типография, 290000, Львов, ул. Стефаника, 11.

И 67309

