

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Физико-технологический институт
Кафедра экспериментальной физики

На правах рукописи

Козлов Артем Владимирович

Люминесцентно-оптическая спектроскопия и радиационно-индуцированные дефекты в монокристаллах комплексных оксифторидов

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук
профессор
Пустоваров Владимир Алексеевич

Екатеринбург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В СЕМЕЙСТВЕ ОКСИФТОРИДОВ. ОСОБЕННОСТИ, СВОЙСТВА И СВЯЗЬ С СЕМЕЙСТВОМ ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ (Аналитический обзор)	11
1.1. Семейство оксифторидов.....	11
1.1.1. Кристаллическая структура и основные физические свойства кристаллов $K_3WO_3F_3$	13
1.1.2. Кристаллическая структура и основные физические свойства кристаллов Rb_2KTiOF_5	21
1.1.3. Кристаллическая структура и основные физические свойства кристаллов $CsZnMoO_3F_3$	29
1.2. Люминесцентно-оптические свойства оксифторидов и их связь с вольфраматами и молибдатами	36
1.2.1. Зонная структура вольфрамов.....	37
1.2.2. Оптические и люминесцентные свойства вольфрамов	42
1.3. Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы.....	45
2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	47
2.1. Объекты исследования.....	47
2.1.1. Оксифторидный кристалл $K_3WO_3F_3$	48
2.1.2. Оксифторидный кристалл Rb_2KTiOF_5	50
2.1.3. Оксифторидный кристалл $CsZnMoO_3F_3$	52
2.2. Методы исследования	53
2.2.1. Установка по исследованию фотолюминесценции.....	54
2.2.2. Установка по исследованию рентгенолюминесценции и термостимулированной люминесценции	55
2.2.3. Исследования с временным разрешением.....	57
3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ $K_3WO_3F_3$	60
3.1. Фотолюминесцентные свойства $K_3WO_3F_3$	61
3.2. Термостимулированная люминесценция $K_3WO_3F_3$	70
3.3. Рентгенолюминесцентные свойства $K_3WO_3F_3$	70
3.4. Время-разрешённая спектроскопия кристаллов $K_3WO_3F_3$	72
3.5. Природа люминесцентных полос в кристаллах $K_3WO_3F_3$	75

3.6. Выводы по люминесцентно-оптической спектроскопии кристаллов $K_3WO_3F_3$	76
4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Rb_2KTiOF_5	78
4.1. Оптическая спектроскопия Rb_2KTiOF_5	79
4.2. Люминесцентная спектроскопия Rb_2KTiOF_5	86
4.3. Температурная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции Rb_2KTiOF_5	95
4.4. Термостимулированная люминесценция Rb_2KTiOF_5	99
4.5. Природа люминесцентных полос в монокристаллах Rb_2KTiOF_5	101
4.6. Выводы по люминесцентно-оптической спектроскопии монокристаллов Rb_2KTiOF_5	106
5. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЩИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНО- ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ОКСИФТОРИДОВ	109
5.1. Люминесцентно-оптическая спектроскопия $CsZnMoO_3F_3$	109
5.2. Особенности люминесцентно-оптической спектроскопии кристаллов Li_3AlF_6	117
5.3. Сравнение люминесцентно-оптических свойств оксифторидов. Общие закономерности.	125
5.4. Фотолюминесцентные свойства облученных кристаллов $K_3WO_3F_3$	130
5.5. Фотолюминесцентные свойства облученных кристаллов Rb_2KTiOF_5 ..	133
5.6. Фотолюминесцентные свойства облученных кристаллов - выводы	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	139
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	142
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Оксифториды, содержащие в кристаллической анионной подрешетке октаэдры типа $(\text{MeO}_{6-x}\text{F}_x)^{3-}$, образуют широкий круг соединений, представляющих значительный интерес с фундаментальной и прикладной точек зрения, в частности, благодаря возможности разнообразного варьирования состава фтор-кислородных (F/O) лигандов, приводящего к значительным изменениям структуры и физических свойств. Кристаллы оксифторидов с общей формулой $\text{A}_3\text{MO}_3\text{F}_3$ (A: K, Rb, Cs; M: Ti, Mo, W) относятся к перовскито-подобным соединениям, которые обладают в высокотемпературной фазе кубической симметрией (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $Z = 4$), несмотря на квазиоктаэдрическую локальную симметрию комплексного аниона. Вследствие различия зарядов у ионов фтора и кислорода, и смещения центрального атома по направлению к атомам кислорода, фтор-кислородные квазиоктаэдры обладают значительным дипольным моментом. Это является важным фактом для их различных практических применений в области нелинейной оптики, например, в качестве нелинейных оптических преобразователей. Однако, наблюдается отсутствие макроскопической поляризации, что обусловлено разупорядочением или F/O лигандов, или относительных ориентаций соседних октаэдров. В целом для оксифторидов характерно сильное искажение (дисторсия) металл- (O, F) квазиоктаэдров в кристаллической решетке из-за разной степени ионности связей металл-кислород и металл-фтор. Например, в кристаллах $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ разнообразие неэквивалентных анионных позиций приводит к образованию по-разному искаженных $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ октаэдров. Эта дисторсия была подтверждена методами рентгеновской, рамановской, ЯМР спектроскопии, см. работы [1, 7, 11 – 14, 16 – 19, 24, 26] и связанные с ними ссылки.

Поиск новых люминесцентных материалов привел к развитию исследований кристаллов семейства вольфраматов и молибдатов, в результате это позволило, как хорошо известно, успешно использовать их в качестве сцинтилляторов в огромном числе прикладных задач. С другой стороны, в кристаллах оксифторидов наличие в

анионной подрешетке октаэдров $(\text{MeO}_{6-x}\text{F}_x)^{3-}$, содержащих атомы и кислорода, и фтора приводит к появлению указанной выше дисторсии кристаллической решетки. Использование таких асимметричных комплексов (октаэдрических групп) является эффективной стратегией для создания новых нецентросимметричных оксидных соединений, например, с такими свойствами, как сегнетоэластичность и сегнетоэлектричество [1]. С этой точки зрения оксифториды с общей формулой $\text{AMeO}_{6-x}\text{F}_x$ являются привлекательными объектами. При этом, несмотря на значительное усложнение кристаллической структуры, оксифториды с точки зрения кристаллохимии, будучи по химической устойчивости ближе к оксидам, обладают физико-химическими свойствами, присущими как оксидам, так и фторидам. Так как большинство вольфраматов, молибдатов имеют характерную люминесценцию, связанную с электронными переходами в комплексных анионах, наличие дисторсии кристаллической решетки в оксифторидах должно иметь влияние и на люминесцентные свойства материала. Следовательно, люминесцентная спектроскопия может быть чувствительным методом для изучения искажения кристаллической решетки оксифторидов при разных температурах.

О научно-практическом интересе к кристаллам семейства оксифторидов, можно судить и по наличию большого количества журнальных публикаций, большая часть которых была сделана в течение второго десятилетия XXI века. В частности, в кристаллах $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ обнаружена внутризонная люминесценция с временами высвечивания порядка 1 пс, что представляет практический интерес в позитронно-эмиссионной томографии и прочих приложениях, где необходима точная регистрация одновременно происходящих событий [2].

Степень разработанности темы исследования. Тема исследования люминесцентно-оптических свойств кристаллов семейства комплексных оксифторидов достаточно нова, активное развитие она получила в последнее десятилетие, однако первые работы, посвященные синтезу кристаллов этого семейства, появились еще в 70-80-х годах XX века [3-6]. На сегодняшний день их

исследованию посвящено более 200 работ, например, [7-19] среди которых можно выделить основные работы, которые касаются именно темы настоящего исследования, например, работы [1, 7, 11 – 14, 16 – 19, 24, 26]. В них подробно рассматриваются вопросы синтеза и аттестации кристаллов, изучения различных физических свойств и роли ассиметричных октаэдров $(\text{MeO}_{6-x}\text{F}_x)^{3-}$, вопросы изучения кристаллической структуры, фазовых переходов, проведены из первых принципов расчеты электронной структуры и ее изучение методом фотоэлектронной спектроскопии. Тем не менее, практически не рассматриваются вопросы изучения люминесцентных свойств, механизмов формирования люминесценции, оптические свойства изучены лишь в ограниченной спектральной области.

Цель диссертационной работы – комплексное исследование и физическая интерпретация люминесцентно-оптических свойств монокристаллов комплексных оксифторидов. Определение природы люминесценции, основных закономерностей протекающих процессов релаксации электронных возбуждений, оценка влияния на эти процессы радиационных дефектов, индуцированных высокоэнергетическими электронами.

Для достижения цели должны быть решены следующие основные **задачи**:

- 1) На примере кристаллов $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ с применением комплекса различных методик исследовать оптические и люминесцентные свойства в широком интервале температур и энергий фотонного возбуждения, возбуждения импульсным электронным пучком.
- 2) Дать интерпретацию полученных экспериментальных данных. определить механизмы излучательной релаксации электронных возбуждений.
- 3) Изучить влияние облучения быстрыми электронами с энергией 10 МэВ на исследуемые свойства оксифторидов и эффективность образования радиационно-индуцированных дефектов.
- 4) На основе данных по влиянию радиационно-индуцированных дефектов и сравнении люминесцентно-оптических свойств оксифторидов и фторидов

оценить возможность использования люминесцентных методов для контроля качества выращенных оптических кристаллов.

Научная новизна. Для кристаллов оксифторидов $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 , $CsZnMoO_3F_3$ с отличающимися комплексными анионами с применением различных оптических и люминесцентных методик впервые получен комплекс экспериментальных данных, который показывает корреляцию оптических свойств, исследуемых оксифторидов.

Впервые показано, что в исследованных кристаллах оксифторидов наблюдается широкополосная люминесценция со значительным стоксовым сдвигом, микросекундной кинетикой затухания ИКЛ и разной энергией активации температурного тушения. Как и в кристаллах вольфраматов или молибдатов, в оксифторидах это собственное свечение формируется электронными переходами в оксианионных комплексах типа $[WO_3F_3]^{3-}$ $[TiOF_5]^{3-}$ $[MoO_3F_3]^{3-}$ в кристаллах $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 и $CsZnMoO_3F_3$.

Впервые показано, что в кристаллах $K_3WO_3F_3$, наличие дисторсии кристаллической решетки ярко проявляется в параметрах люминесценции.

Впервые получены экспериментальные данные об эффектах облучения кристаллов $K_3WO_3F_3$ и Rb_2KTiOF_5 быстрыми электронами с энергией 10 МэВ. Обнаружены и изучены радиационные дефекты, индуцированные по механизму упругого смещения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в работе экспериментальные данные расширяют имеющиеся сведения о люминесцентно-оптических свойствах относительно нового семейства кристаллов – оксифторидах. Результаты работы дополняют и показывают полную корреляцию с литературными данными об электронной структуре, рассчитанной из первых принципов и определенной методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В работе получены экспериментальные данные об эффектах облучения кристаллов $K_3WO_3F_3$ и Rb_2KTiOF_5 быстрыми электронами с энергией 10 МэВ. Показано, что образование радиационно-индуцированных дефектов. формирует

конкурирующий канал релаксации собственных электронных возбуждений, это позволяет использовать высоко чувствительные люминесцентные методы для контроля качества выращиваемых коммерческих кристаллов.

Методология и методы исследования

В настоящей работе использовались следующие экспериментальные методы:

1. абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ областях спектра;
2. спектроскопия зеркального отражения в УФ-ВУФ областях спектра с последующим расчетом оптических постоянных методом Крамерса-Кронига;
3. низкотемпературная ФЛ - спектроскопия, в том числе с наносекундным временным разрешением;
4. исследование рентгенолюминесценции с применением импульсного синхротронного излучения;
5. исследование низкотемпературной импульсной катодолюминесценции (ИКЛ).

Положения, выносимые на защиту:

- 1) В кристаллах KWOF широкополосное свечение в области 2.5 эВ со стоксовым сдвигом $\sim 1,5$ эВ с микросекундной кинетикой затухания связано с собственным свечением – люминесценцией АЛЭ. Излучение формируется электронными переходами из возбужденного триплетного состояния внутри структурного фрагмента $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$. Полоса 3.28 эВ в низкотемпературных спектрах ФЛ со временем затухания 2 нс соответствует электронным переходам из синглетного возбужденного состояния АЛЭ. Различная дисторсия кристаллической решетки KWOF проявляется в изменении стоксового сдвига полосы люминесценции АЛЭ как в спектрах ФЛ (возбуждение в области ДКФП), так и в спектрах РЛ и ИКЛ (возбуждение АЛЭ рекомбинационным путем).
- 2) Измерения спектров поглощения, спектров зеркального отражения в УФ-ВУФ областях и расчет оптических констант методом Крамерса-Кронига показывают, что в монокристаллах $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ минимальная энергия межзонных переходов составляет 4.2 эВ. Спектры люминесценции характеризуются широкой полосой в области 2.2 - 2.6 эВ с большим (1.7 – 2.0

эВ) стоксовым сдвигом. Полоса люминесценции 2.25 эВ обусловлена излучательной аннигиляцией АЛЭ молекулярного типа, который возбуждается в структурных фрагментах $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ анионных групп. Полоса излучения 1,97 эВ связана с люминесценцией комплексов $\text{Ti} - \text{O}/\text{F}$, которые присутствуют в кристаллах RKTfF в результате структурной разупорядоченности.

- 3) Для исследованного семейства оксифторидов характерен единый механизм формирования люминесценции. Свечение характеризуется широкой комплексной полосой в области 2.25 – 2.75 эВ с большим стоксовым сдвигом с микросекундной кинетикой затухания люминесценции. В кристаллах $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ свечение формируется электронными переходами в октаэдрах WO_3F_3 , TiOF_5 и MoO_3F_3 соответственно, характеризующихся наличием различной дисторсией кристаллической решетки.
- 4) Облучение кристаллов $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ быстрыми электронами создает новые центры ФЛ с характерными спектрами возбуждения ФЛ. Предположительно создаются F-подобные центры в анионной подрешетке, индуцированные по механизму упругого смещения. Такие дефекты формируют конкурирующий канал излучательной релаксации собственных электронных возбуждений.

Личный вклад автора. Постановка задач и определение направления исследования были проведены совместно с научным руководителем. Подавляющая часть экспериментальных данных в лаборатории физики твердого тела (УрФУ) были получены лично автором. Эксперименты с применением синхротронного излучения и измерения низкотемпературных спектров ИКЛ, в том числе в зарубежных научных центрах, выполнены научным руководителем. Расчет оптических констант методом Крамерса-Кронига проведен совместно с профессором УрФУ И.Н. Огородниковым. Обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных, обобщение результатов, частичная подготовка научных публикаций и докладов, формулировка выводов и защищаемых положений по диссертации принадлежат автору.

Степень достоверности. Достоверность представленных результатов исследования аргументирована изучением аттестованных кристаллов $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 , $CsZnMoO_3F_3$ с применением методов дифракционного и химического анализа, рамановского рассеяния. Образцы были выращены и аттестованы в Институте геологии и минералогии СО РАН г. Новосибирска. Экспериментальные данные были получены на исследовательских установках коллективного пользования, прошедших аттестацию, использовалось поверенное измерительное оборудование. Полученные экспериментальные данные, хорошо коррелируют между собой, имеют повторяемость, не противоречат ранее опубликованным результатам, полученным на других объектах.

Апробация работы. Результаты работы опубликованы в 14 научных трудах, в том числе в 8 статьях, индексируемых в зарубежных (Web of Science, Scopus) и российских базах данных, и входящих в список ВАК, докладывались на научных семинарах кафедры Экспериментальной физики УрФУ и Международных конференциях: 5th, 6th International Congress Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE, Томск, 2016, 2017) Международная молодежная научная конференция ФТИ: Физика. Технологии. Инновации (Екатеринбург, 2016, 2017, 2018).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 152 страниц, включая 83 рисунка и 10 таблиц, список цитируемой литературы из 91 наименования.

1. ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В СЕМЕЙСТВЕ ОКСИФТОРИДОВ. ОСОБЕННОСТИ, СВОЙСТВА И СВЯЗЬ С СЕМЕЙСТВОМ ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ (Аналитический обзор)

В данном разделе работы собраны известные литературные данные, посвященные изучению оптико-люминесцентных свойств кристаллов семейства оксифторидов и связанных с ними семейством вольфраматов молибдатов. Приведены данные о свойствах автолокализованных экситонов. Для кристаллов KWO_F, RKTF, CZMOF обсуждаются также известные данные по кристаллографическим, физико-химическим, люминесцентно-оптическим свойствам и их практическому применению.

1.1. Семейство оксифторидов

Семейство оксифторидных кристаллов с общей формулой $AMeO_{6-x}F_x$, где М это металлы: вольфрам W, молибден Mo, ниобий Nb, титан Ti. А может быть представлена в следующих различных вариантах: A_2^+A = калий K, рубидий Rb, натрий Na, цезий Cs, аммоний NH₄. A^+A^{2+} = (A⁺) - Cs; (A²⁺) – никель Ni, цинк Zn, марганец Mn, кобальт Co. A_3^+ = калий K.

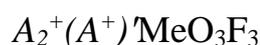
Использование асимметричных октаэдров $(MeO_{6-x}F_x)^{3-}$ в анионной подрешетке при синтезе кристаллов, является эффективной стратегией для создание новых нецентросимметричных оксидных соединений с такими важными физическими свойствами, как сегнетоэластичность и сегнетоэлектричество. Кроме того, с возможным проявлением нелинейно-оптических эффектов [20].

Для кристаллов данного семейства характерно присутствие одного или более фазовых переходов, ввиду присутствия дипольных моментов у $(MeO_{6-x}F_x)^{3-}$. При изменении температуры оксифторидные кристаллы претерпевают изменения

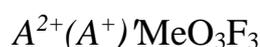
симметрии кристаллической структуры в сторону от более симметричных при высокой температуре к менее симметричным или полностью разупорядоченными при низкой температуре.

Одним из важных следствий наличия сильных искажений в многогранниках металл – кислород, фтор является возможность проявления нелинейных оптических свойств. Было обнаружено, что кристалл KWOF при комнатной температуре имеет расчётный коэффициент генерации второй гармоники равный 3. Что значительно выше, чем для кристаллов вольфраматов/молибдатов [17].

В кристаллах не наблюдается проявления макроскопической поляризации. Это обусловлено, по крайней мере, двумя причинами, связанными с разупорядочением или F/O лигандов, или относительных ориентаций соседних октаэдров. Такая ситуация реализуется, например, в двух семействах кристаллов с общими формулами:



В первом случае $A = A'$ образуется кристаллическая структура типа эльпасолита-криолита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) [2]. Соединения с сочетанием катионов A^+A^{2+} обладают структурой дефектного пирохлора (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$) [3, 4]. Интенсивные исследования эльпасолитоподобных оксифторидов,



где $A^+(A^+) = Na, K, NH_4, Rb, Cs$; $Me = Mo, W$ показали, что многие из них претерпевают при охлаждении структурные фазовые переходы, связанные с частичным или полным упорядочением фторных и кислородных лигандов, разупорядоченных в кубической $Fm\bar{3}m$ -фазе. Иначе говоря, дипольный момент октаэдров $(MeO_{6-x}F_x)^{3-}$ может быть компенсирован двумя путями: либо взаимным расположением самих октаэдров в анионной подрешетке, при этом сохраняется

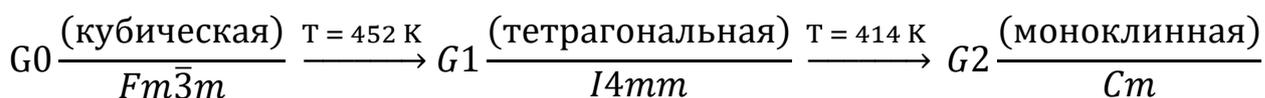
кубическая структура кристаллов, либо за счет структуры самого кристалла, то есть за счет перехода в менее симметричные состояния. Для изучаемых образцов наблюдалось присутствие фазовых переходов в более симметричные состояния при повышении температуры, за счет разупорядочивания $(\text{MeO}_{6-x}\text{F}_x)^{3-}$. В результате кристаллы этого семейства проявляют такие интересные свойства, как сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность [5, 6, 7, 21].

Более того, было обнаружено, что некоторые соединения [22, 23] можно рассматривать как классические мультиферроики (или сегнетомагнетики), обладающие сразу несколькими типами упорядочивания структуры: ферромагнитным, сегнетоэлектрическим и сегнетоэластичным из-за двойственной природы фазовых переходов из кубической фазы, связанных с одновременным возникновением и спонтанной поляризации, и сегнетоэластического двойникования. Соединения с молибденом и вольфрамом, претерпевающие превращения типа порядок–беспорядок с довольно большими величинами изменения энтропии, характеризуются значительным различием восприимчивости к гидростатическому давлению. Благодаря большим величинам барического коэффициента dT/dp , некоторые из соединений с анионами $(\text{MoO}_3\text{F}_3)^{3-}$ имеют значительные величины интенсивного и экстенсивного барокалорического эффекта, которые сопоставимы с величинами электро- и магнетокалорического эффекта в материалах, рассматриваемых в качестве перспективных твердотельных хладагентов [7].

Ниже в данном разделе представлены литературные данные о кристаллической структуре и основных свойствах изучаемых образцов.

1.1.1. Кристаллическая структура и основные физические свойства кристаллов $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$

Впервые особенности кристаллической структуры $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ были изучены в работе [6] в 1978 году, где было обнаружено, что для данного кристалла характерны два фазовых перехода.



При температуре выше 452 К у KWOF кристалла была обнаружена кубическая симметрия, схематично представленная на рисунке 1.1, кристалл при этом ведет себя как диэлектрик [24]. Октаэдрические группы (WO_3F_3) в нем обладают дипольным моментом; чтобы сформировать неполярную кубическую фазу, они должны быть ориентационно-неупорядоченными. Существование фазовых переходов в этом кристалле было подтверждено методами дифференциального сканирующего микрокалориметра и рентгеновской дифракции.

В 2007 году началась следующая волна изучения кристаллов $K_3WO_3F_3$. В работе [24] проводится исследование фазовых переходов методом комбинационного рассеяния света. В ходе исследования был получен и проанализирован спектр комбинационного рассеяния, представленный на рисунке 1.2а. Отчетливо выделяются две области – 750 – 1000 cm^{-1} и ниже 650 cm^{-1} . Область 750 – 1000 cm^{-1} содержит линии, соответствующие валентным колебаниям W – O связей ионов $(WO_3F_3)^{3+}$.

В области 750 – 1000 cm^{-1} наиболее интенсивная линия спектра 925 cm^{-1} соответствует теоретическому значению 915 cm^{-1} полносимметричного валентного колебания W – O. Область ниже 650 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям W – F и деформационным модам ионов $(WO_3F_3)^{3+}$, также достаточно хорошо согласуется с теоретическим расчетом для лицевой (*fac*) тригональной симметрии C_{3v} (Рисунок 1.4) [25].

При понижении температуры в связи с фазовыми переходами происходит значительная модификация линии валентного колебания связи W – O (Рисунок 1.2б). Она расщепляется при первом фазовом переходе на две линии (452 К), при втором (414 К) – на три. При этом ширина линий резко сужается, что связано с упорядочением ионов $(WO_3F_3)^{3+}$. Похожие изменения происходят и в области 800 – 900 cm^{-1} .

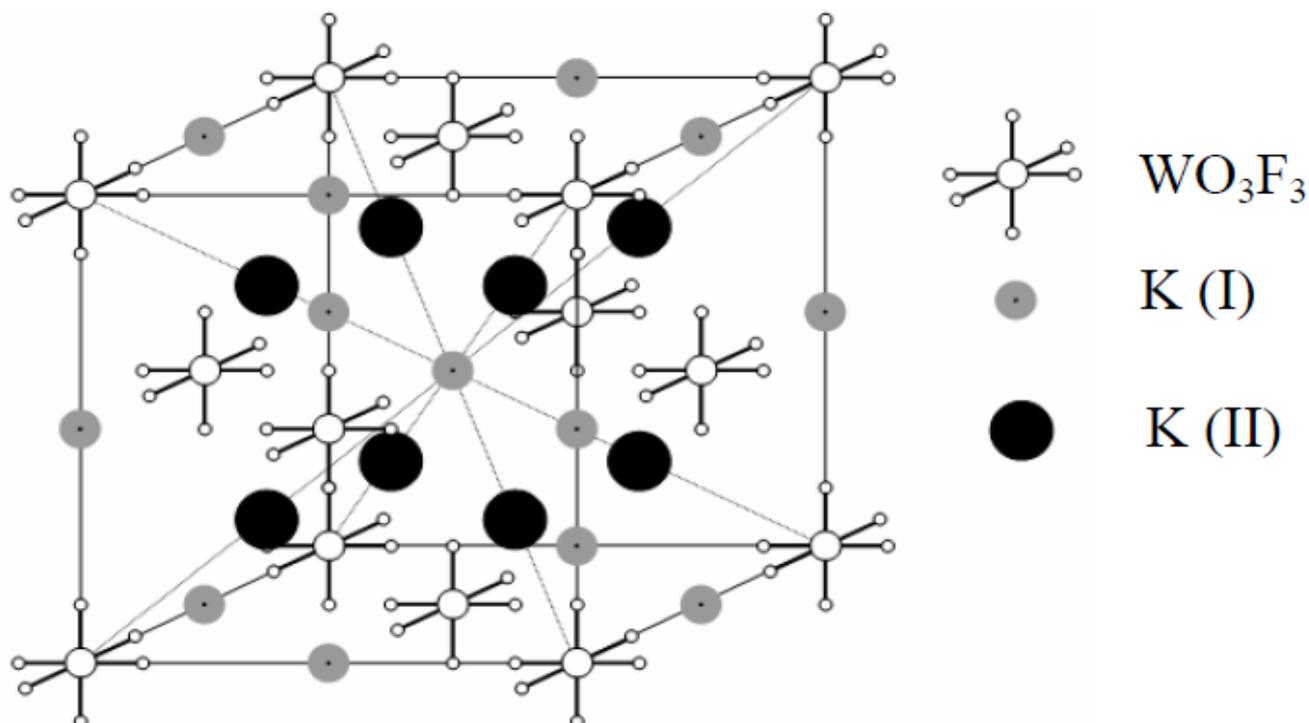


Рисунок 1.1. Структура элементарной ячейки кубической фазы кристалла $K_3WO_3F_3$. К(I) – ион калия в позиции с локальной симметрией O_h . К(II) – ион калия позиции T_d . Положение атомов кислорода и фтора в октаэдрах WO_3F_3 неизвестно [24].

Слегка видимое разделение линий происходит ниже фазового перехода при $T = 450$ К (Рисунок 1.3), находясь в согласии с термодинамическими исследованиями [9]. Эта вибрационная линия не вырождается в кубической фазе, следовательно, два различных типа связи возникают в кристалле в результате первого фазового перехода. Это явление может быть интерпретировано следующим образом: либо объем элементарной ячейки, по крайней мере, удвоен, либо F/O октаэдр искажен. Однако, согласно данным рентгеновского дифракции объем единичной ячейки не увеличивается.

Работа [26] посвящена уточнению и более подробному анализу структуры KWO_3F_3 кристаллов, в частности, дается описание симметрии иона $(WO_3F_3)^{3+}$. Меридиональная ромбическая симметрия C_{2v} , или лицевая тригональная симметрия C_{3v} , в зависимости от расположения атомов F/O в октаэдре WO_3F_3 , на рисунке 1.4.

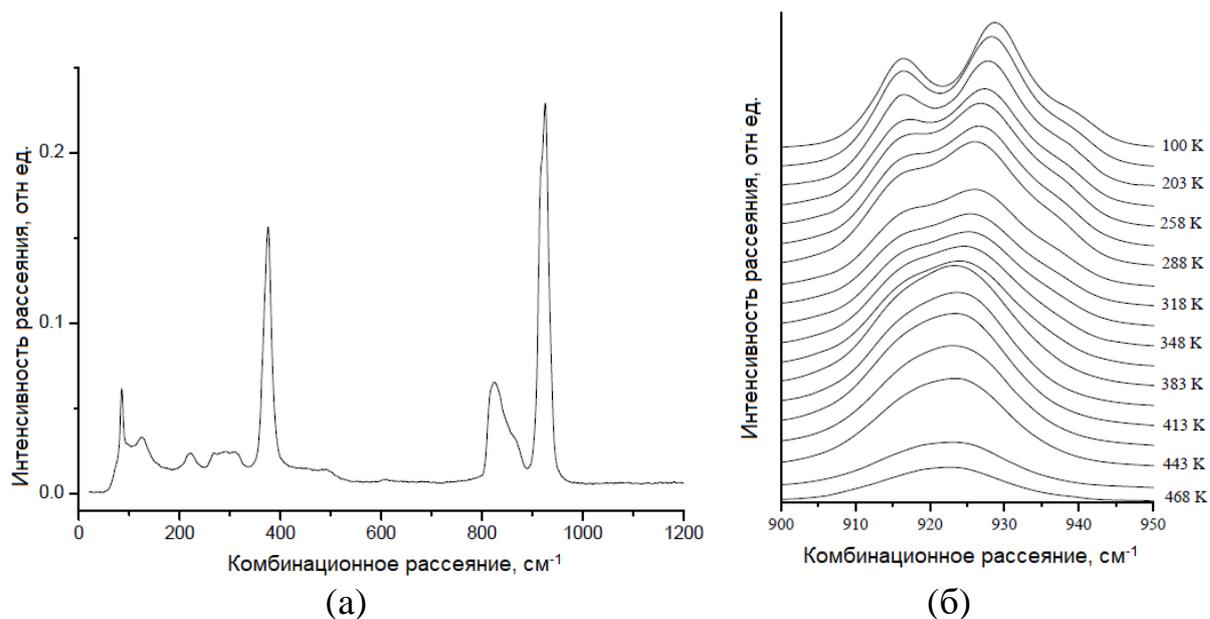


Рисунок 1.2. Спектр комбинационного рассеяния кристалла $K_3WO_3F_3$ при комнатной температуре. Область $750 - 1000 \text{ см}^{-1}$ содержит линии, соответствующие валентным колебаниям $W - O$. Область ниже 650 см^{-1} , соответствует валентным колебаниям $W - F$ и деформационным модам ионов $(WO_3F_3)^{3+}$ [24].

На рисунке 1.5 представлен спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Кроме основных уровней, соответствующих химической формуле исследуемого образца, были обнаружены низкоинтенсивные сигналы, соответствующие $1s$ уровню углерода C и $1s$ уровню натрия Na . Углеродный пик, предположительно связан с примесными углеводородами, захваченными на поверхности кристалла из воздуха, а примеси натрия присутствуют в следовых количествах в исходных реактивах. Энергия связи для уровней $W 4f_{7/2}$, $K 2p_{3/2}$, $O 1s$ и $F 1s$ равны 35.4 , 292.6 , 530.3 и 684.2 эВ соответственно. Значение энергии связи $W 4f_{7/2}$ ($35,4$ эВ) находится в диапазоне, присущим ионам вольфрама в валентном состоянии W^{6+} в сложных оксидах [8, 10, 28, 29].

Соотношение составных элементов оценивается методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии $K:W:O:F = 0.33:0.08:0.27:0.32$, что находится в очень близком соответствии с номинальным составом $K:W:O:F = 0.30:0.10:0.30:0.30$. Авторы работы [11] провели анализ и моделирование

структуры кристаллов KWOF. Методом Ритвельда ($R_B = 2,47\%$) найдена кристаллическая структура $K_3WO_3F_3$ при $T = 298$ К. Основные параметры обработки представлены в таблице 1.1. Моделирование показало, что случайное размещение атомов К и WO_3F_3 в узлах кристаллической структуры дает наилучшее соответствие экспериментальным данным.

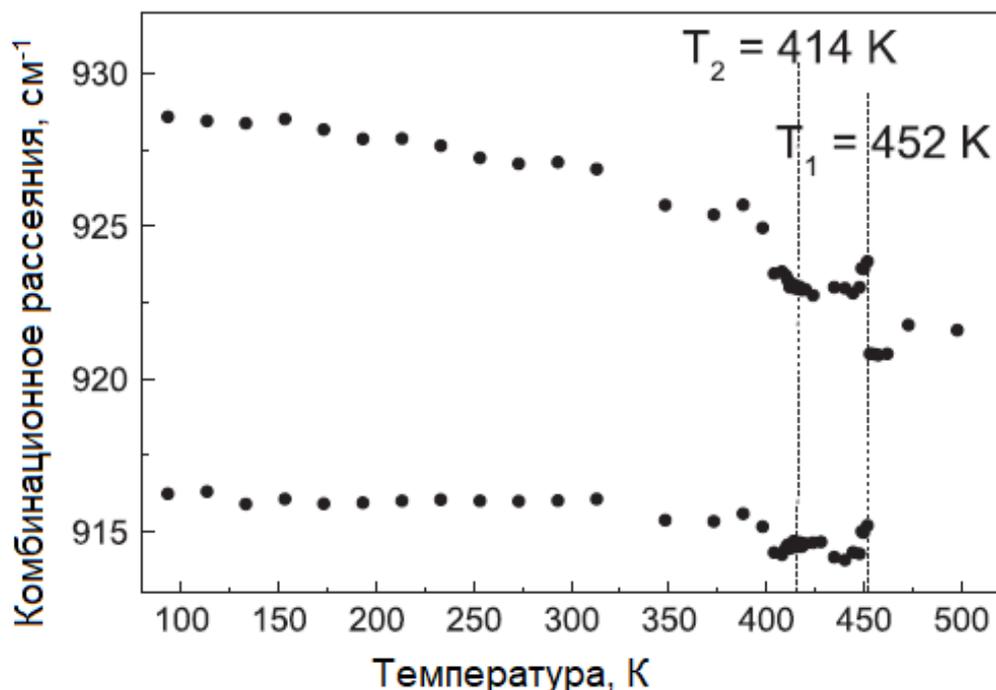


Рисунок 1.3. Температурная зависимость вибрационных линий W-O в спектре Рамановского рассеяния для кристаллов $K_3WO_3F_3$ [26].

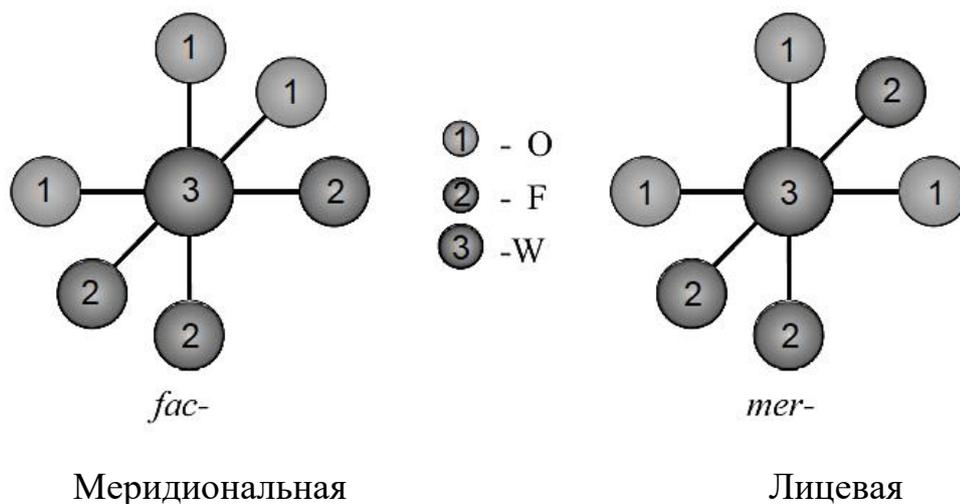


Рисунок 1.4. Меридиональная (mer-) ромбическая симметрия C_{2v} , или лицевая (fac-) тригональная симметрия C_{3v} [26].

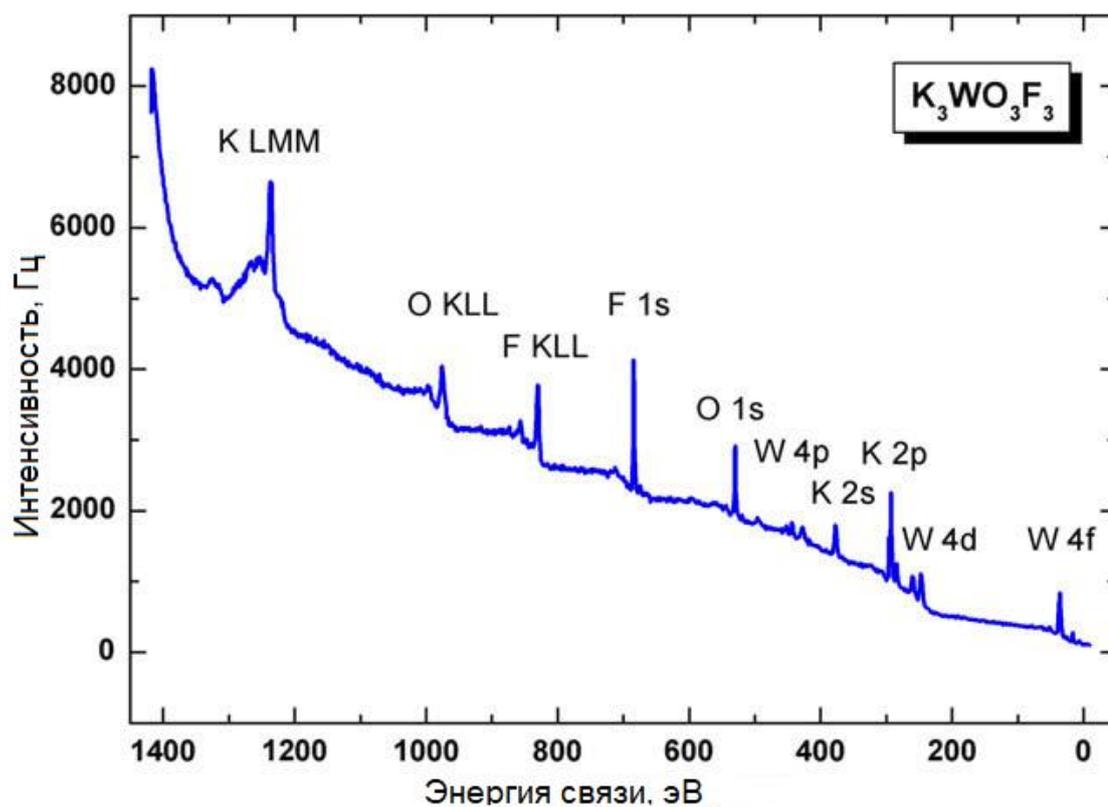


Рисунок 1.5. Спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образца $K_3WO_3F_3$ [11].

Таблица 1.1. Основные параметры элементарной ячейки для $K_3WO_3F_3$ при $T = 298$ К [11].

Пространственная группа	Cm
a (Å)	8.7350 (3)
b (Å)	8.6808 (5)
c (Å)	6.1581 (3)
β (°)	135.124 (3)
Число формульных единиц, Z	2
V (Å ³)	329.46(3)

Обработка данных была выполнена в программе DDM. Для моделирования пика использовалась функция Пирсона. Моделирование показало, что для пространственной группы Cm R-фактор минимален, что является доказательством того, что при комнатной температуре кристаллы $K_3WO_3F_3$ имеют именно такую кристаллическую структуру.

В кристаллической решетке $G2-K_3WO_3F_3$ все атомы вольфрама W находятся в октаэдрах и каждый атом W окружен двумя атомами кислорода O , двумя атомами фтора F и двумя смешанными позициями (O, F) . Это сложная координационная решетка из атомов W в $K_3WO_3F_3$ показана на рисунке 1.6. Две позиции (O_1, F_1) остаются неупорядоченными в комнатных условиях, как следствие, потенциал для дальнейшей поляризации октаэдров WO_3F_3 не исчерпан [11].

Расчёт электронной структуры [17] и плотности состояний для $G2-K_3WO_3F_3$ показан на рисунке 1.7. Расчётное значение энергетической ширины запрещенной зоны – $E_g = 4.2$ эВ хорошо согласуется с экспериментальным значением 4.32 эВ. Расчет плотности состояний (PDOS) отчетливо показывает, что $2p$ орбитали кислорода являются максимумом валентной зоны, в то же время $5d$ орбитали вольфрама образуют минимум зоны проводимости. Таким образом переход $W-O$ непосредственно определяет запрещенную зону. Полученные данные согласуются с результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на рисунке 1.5.

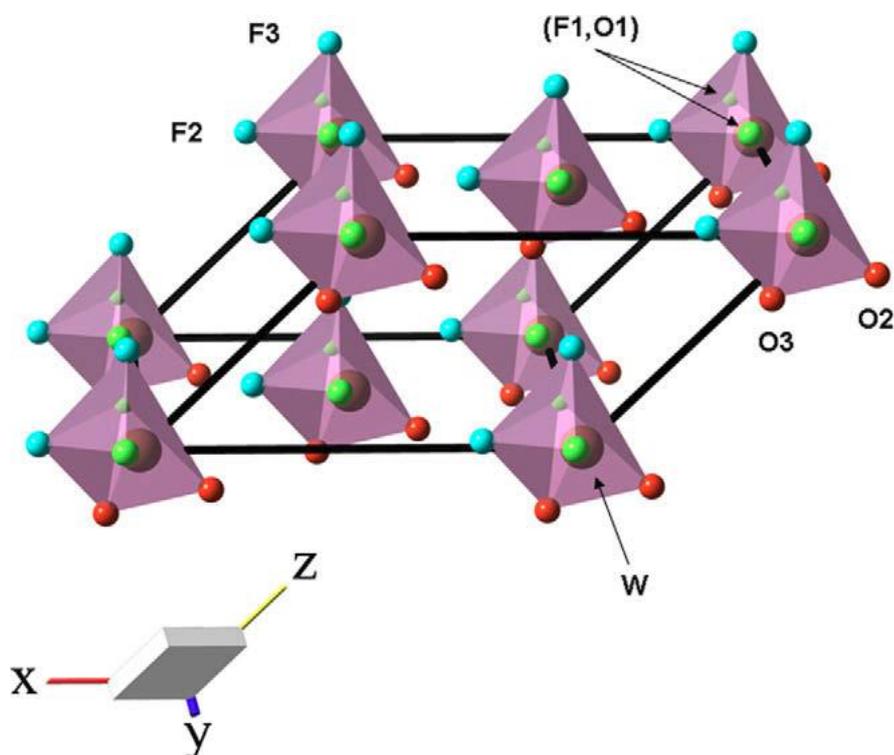


Рисунок 1.6. Фрагмент кристаллической структуры кристалла $G2-K_3WO_3F_3$ при комнатной температуре. Положения кислорода, фтора и смешанного кислород/фтора показаны красным, синим и зеленым цветами соответственно [11].

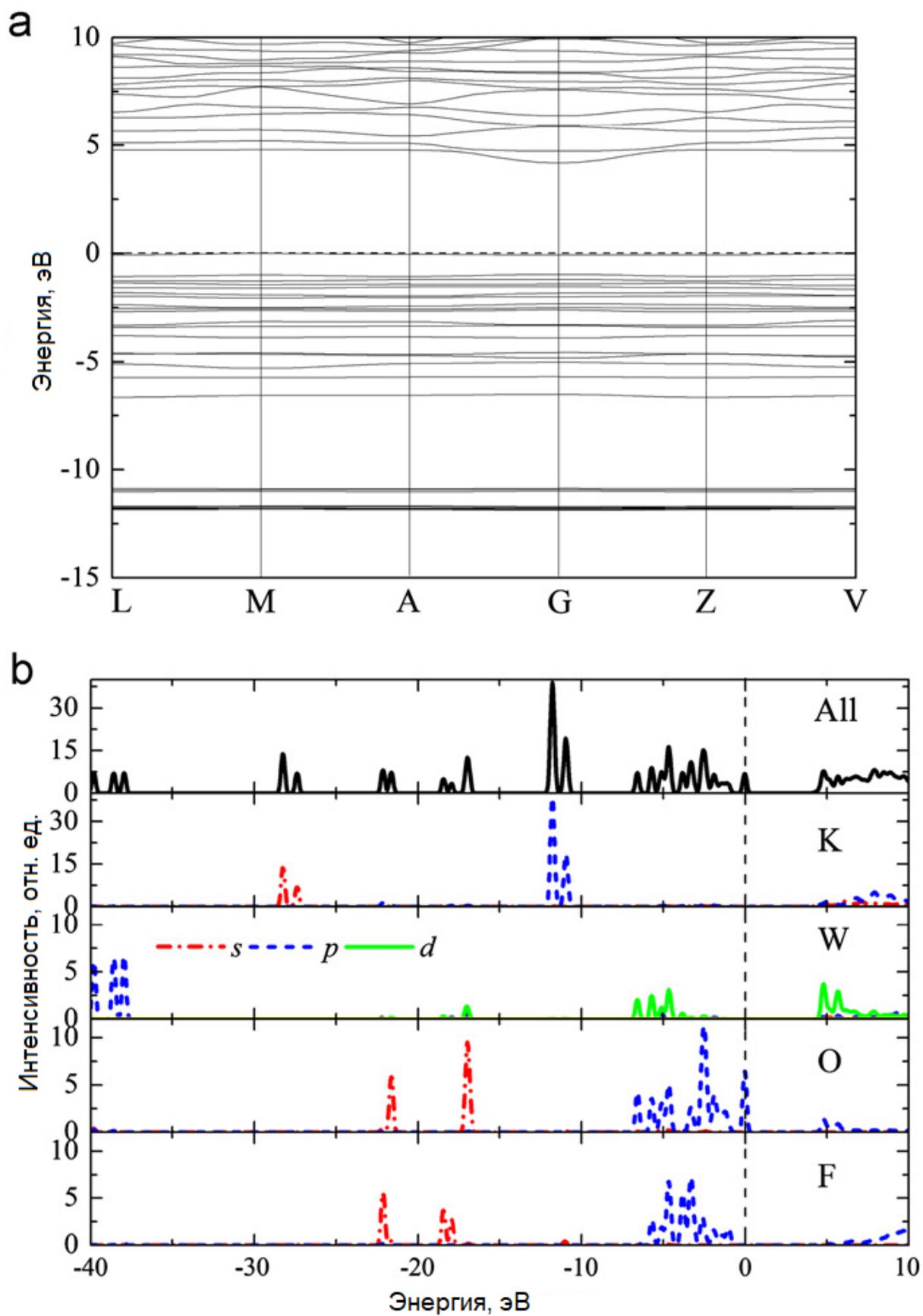


Рисунок 1.7. Электронные свойства G2-K₃WO₃F₃. (a) Зонная структура. (b) Плотность состояний (PDOS) для соответствующих орбиталей [17].

Таблица 1.2. Дробные координаты, занятость (ρ) и изотропные атомные параметры смещения (B_i) для $K_3WO_3F_3$ при $T = 298$ К [11].

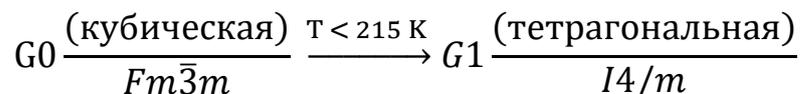
Атом	x	y	z	ρ	B_i (Å^2)
W	0	0	0	1.0	4.5 (1)
K1	-0.045 (9)	0.5	-0.07 (1)	1.0	10 (1)
K2	-0.002 (2)	0.731 (3)	0.461 (5)	1.0	2.8 (1)
F1	0.089 (6)	0.211 (4)	0.111 (6)	0.5	0.42 (3)
O1	0.089 (6)	0.211 (4)	0.111 (6)	0.5	0.42 (3)
F2	0.242 (7)	0	0.032 (1)	1.0	0.42 (3)
F3	0.763 (9)	0.5	0.472 (9)	1.0	0.42 (3)
O2	0.744 (9)	0	0.81 (1)	1.0	0.42 (3)
O3	0.426 (9)	0.5	0.70 (1)	1.0	0.42 (3)

1.1.2. Кристаллическая структура и основные физические свойства кристаллов Rb_2KTiOF_5

В 80-х годах XX века активно изучались кристаллы из группы с общей формулой $A_2A'MO_3F_3$ ($A, A' = K, Rb, Cs$) к которым относится $KWOF$, по этой причине по ним было накоплено значительно больше экспериментальных данных нежели по фторокислородным соединениям с другим типом октаэдров, в частности $TiOF_5$. Имелись исследования кристаллохимического и структурного анализа, свидетельствовавшие о том, что $A_2A'TiOF_5$ ($A, A' = Li, Na, K, Rb, Cs$) обладают кубической структурой, а A_3TiOF_5 псевдо тетрагональной [2]. До конца 2000-х годов о кристаллах с октаэдром типа $TiOF_5$ было известно только наличие высокотемпературной кубической фазы (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с возможностью перехода в сегнетоэластические менее симметричные состояния для кристаллов с формулой A_3TiOF_5 [31, 32], с возникновением спонтанной поляризации так же, как и в кристаллах с формулой $A_2A'MO_3F_3$.

В работе [13] было подтверждено, что кристаллы Rb_2KTiOF_5 обладают кубической структурой с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ при комнатной

температуре. При снижении температуры ниже 215 К, кристаллы RKTf переходят в низкотемпературную фазу G1, с пространственной группой $I4/m$, $Z = 10$.



В соответствии с данными калориметрических исследований, [33] позволивших определить энтропии фазовых переходов, наблюдаемых при атмосферном давлении, степень разупорядочения структур октаэдров $TiOF_5$ и WO_3F_3 одинакова. Фазовый переход в кристаллах Rb_2KTiOF_5 сопровождается достаточно большим изменением энтропии [13], что характерно для превращения типа порядок-беспорядок.

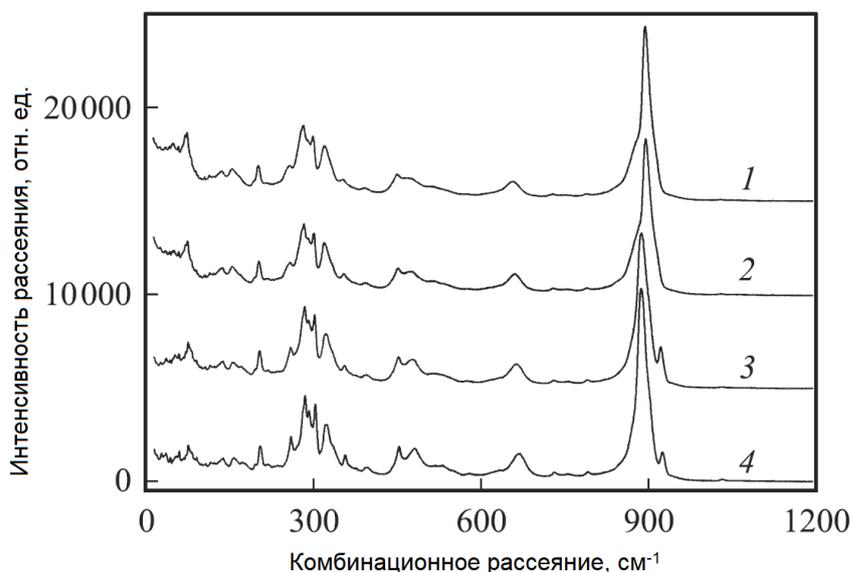


Рисунок 1.8. Спектр комбинационного рассеяния кристалла Rb_2KTiOF_5 при $T = 288$ (1), 218 (2), 178 (3), 78 (4) К [13].

Анализ кубической и низкотемпературной тетраганальной фазы показал, что при переходе происходит поворот всех октаэдров вокруг оси четвертого порядка на угол $\sim 3^\circ$. Часть октаэдров $TiOF_5$ в результате фазового перехода претерпела искажения, при этом не произошло преобразования лигандов в октаэдре, т.е. не происходит изменения позиций кислорода и фтора между собой. Однако не удалось локализовать атом кислорода среди шести лигандов. Одним из важнейших

следствий фазового перехода является смещение позиции рубидия Rb на 0.2 Å. В таблице 1.3 приведены основные данные по структуре для Rb₂KTiOF₅ в двух фазовых состояниях. Полученные данные указывают на фазовый переход первого рода несегнетоэлектрической природы [34].

На рисунке 1.8 представлен спектр комбинационного рассеяния в интервале температур 78 – 288 К. Пик в области 900 см⁻¹ относится к колебаниям Ti-O, его форма и явное раздвоение при температурах ниже 178 К позволяет предположить наличие разупорядочения лигандов в октаэдре TiOF₅. Все линии этой группы присутствуют как в кубической, так и в тетрагональной фазе. Однако в результате фазового перехода происходит значительное резкое изменение частот [18].

Таблица 1.3. Параметры структуры Rb₂KTiOF₅ при T = 297 и 100 К [18].

Параметр	T = 297 К	T = 100 К
Пространственная группа	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>I4/m</i>
Число формульных единиц, Z	4	10
a (Å)	8.8675 (6)	13.814 (1)
c (Å)		8.887 (1)
V (Å ³)	697.27 (9)	1695.8 (4)

Авторы исследования [18] вырастили крупный (около 0.1 см³) оптически прозрачный монокристалл Rb₂KTiOF₅ методом медленной кристаллизации, изучили его структуру и люминесцентные свойства. Полученные данные полностью совпадают с керамическим образцом, исследованным в работе [13] (Таблица 1.3). Кристаллическая структура была смоделирована и представлена на рисунке 1.9. Основные длины в кристаллической решетке изложены в [18], в соответствии с работой [35], где было выяснено, что тепловые параметры атомов (O/F₁ и O/F₂) обладали анизотропией. Данное предположение дает наименьший R-фактор равный 2.08%.

Также были получены спектры поглощения и пропускания для G0-Rb₂KTiOF₅ кристалла толщиной 0.85 мм (Рисунок 1.10). Зона прозрачности на

уровне 5% при 300К охватывает диапазон 0.31 – 9 мкм. Со стороны коротковолновой части граница определяется краем фундаментального поглощения (Рисунок 1.11). Ширина запрещенной зоны оценивалась как $E_g = 3,87$ эВ при $T = 300$ К. Интенсивный пик поглощения наблюдается при 5.58 мкм.

На рисунке 1.12 представлен спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Все спектральные полосы приписываются атомам химической формулы Rb_2KTiOF_5 , исключая линию углерода C 1s, которая объясняется абсорбацией углеводородов на поверхность образца из воздуха, что также наблюдалась и в кристаллах $KWOF$. Экспериментальный состав образца определяли методом РФЭС, соотношение равно $Rb/K/Ti/O/F = 0.18/0.12/0.08/0.09/0.53$ соответственно, что достаточно хорошо согласуется с номинальным составом образца $G0-Rb_2KTiOF_5$ $Rb/K/Ti/O/F = 0.20/0.10/0.10/0.10/0.50$ В таблице 1.4 сведены данные по РФЭС спектроскопии на $G0-Rb_2KTiOF_5$, $K_3WO_3F_3$ а также на очень важный в практическом применении кристалл $KTiOPO_4$. На основе полученных данных авторы работы приходят к выводу, что оксифторид $G0-Rb_2KTiOF_5$ имеет структурное сходство с кристаллом $KTiOPO_4$, что служит дополнительным фактором интереса для изучения данного кристалла как нелинейно-оптического.

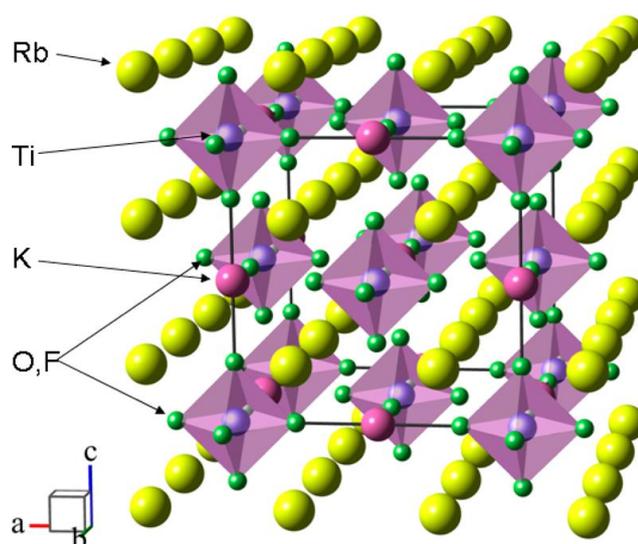


Рисунок 1.9. Кристаллическая структура $G0-Rb_2KTiOF_5$ при комнатной температуре. Элементарная ячейка выделена. Одинокие атомы фтора и кислорода опущены для ясности [18].

На основе сравнительного анализа с родственными оксифторидами авторы работы [18] пришли к выводу, что связь Ti–(O,F) очень чувствительна к соотношению O/F из-за конкуренции O²⁻ и F⁻ ионов за валентные электроны, обеспечиваемые катионами. На рисунке 1.13 показана электронная плотность состояний (DOS) и DOS для составляющих частей кристалла Rb₂KTiOF₅ (PDOS), рассчитанных из первых принципов [18]. По сравнению с экспериментальным спектром рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, 3p орбитали титана Ti не были отображены, так как эти электроны не рассматриваются как валентные электроны в расчетах. 3s орбитали калия K достаточно локализованы в очень глубоком положении в валентной зоне и оказывают незначительное влияние на другие 2p состояния O/F, проявляя сильные ковалентные связи между ионами Ti–O/F. В то же время основной вклад в минимум зоны проводимости вносят Ti–орбитали, то есть ширина запрещенной зоны в Rb₂KTiOF₅ определяется электронным переходом внутри Ti–O/F-групп.

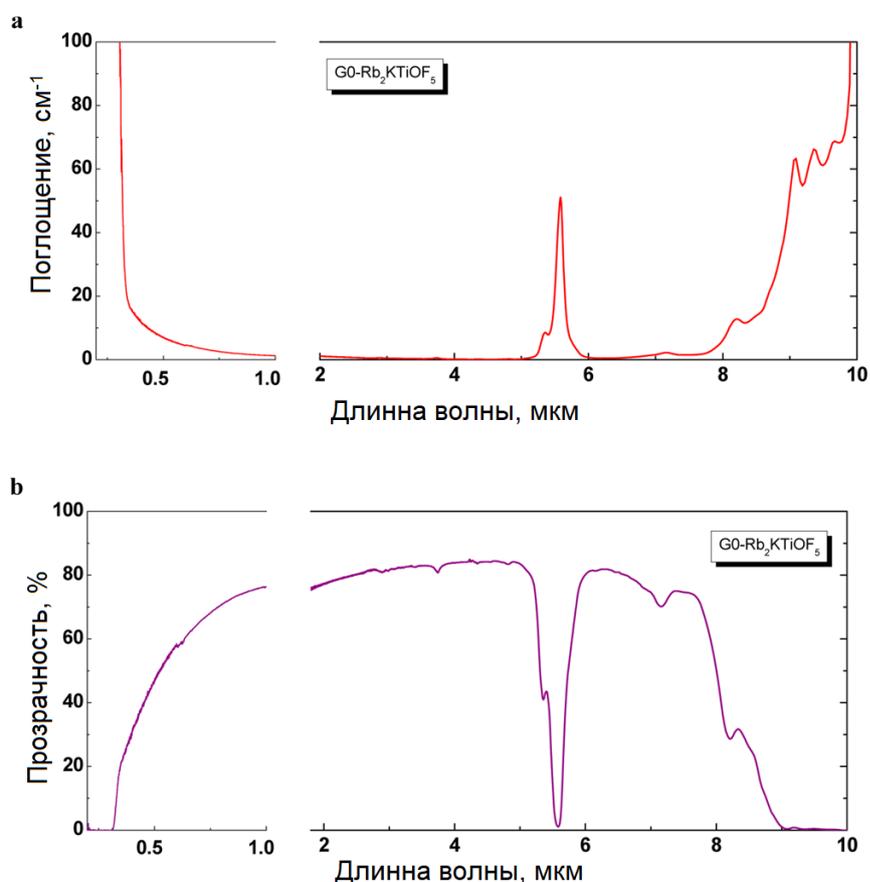


Рисунок 1.10. Спектры пропускания (а) и поглощения (b), записанные для G0-Rb₂KTiOF₅ кристалла толщиной 0.85 мм при комнатной температуре [18].

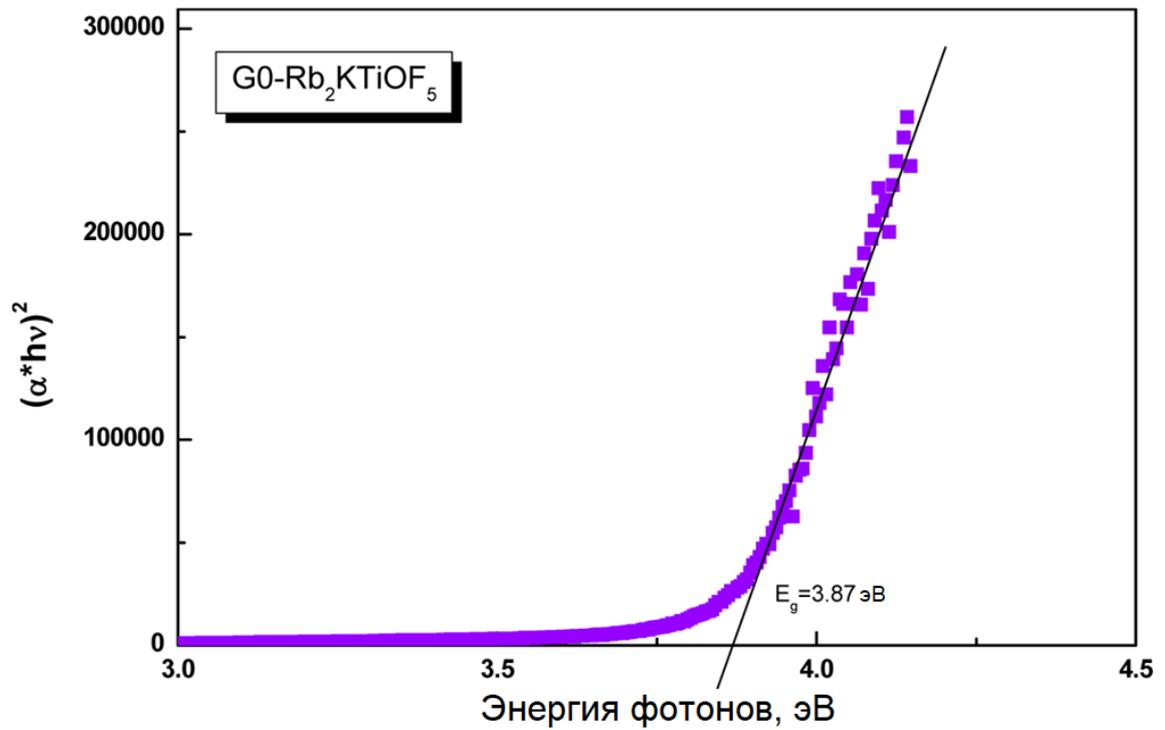


Рисунок 1.11. Спектр поглощения для G0-Rb₂KTiOF₅. Оптическая запрещенная зона E_g = 3,87 эВ для прямых электронных переходов [18].

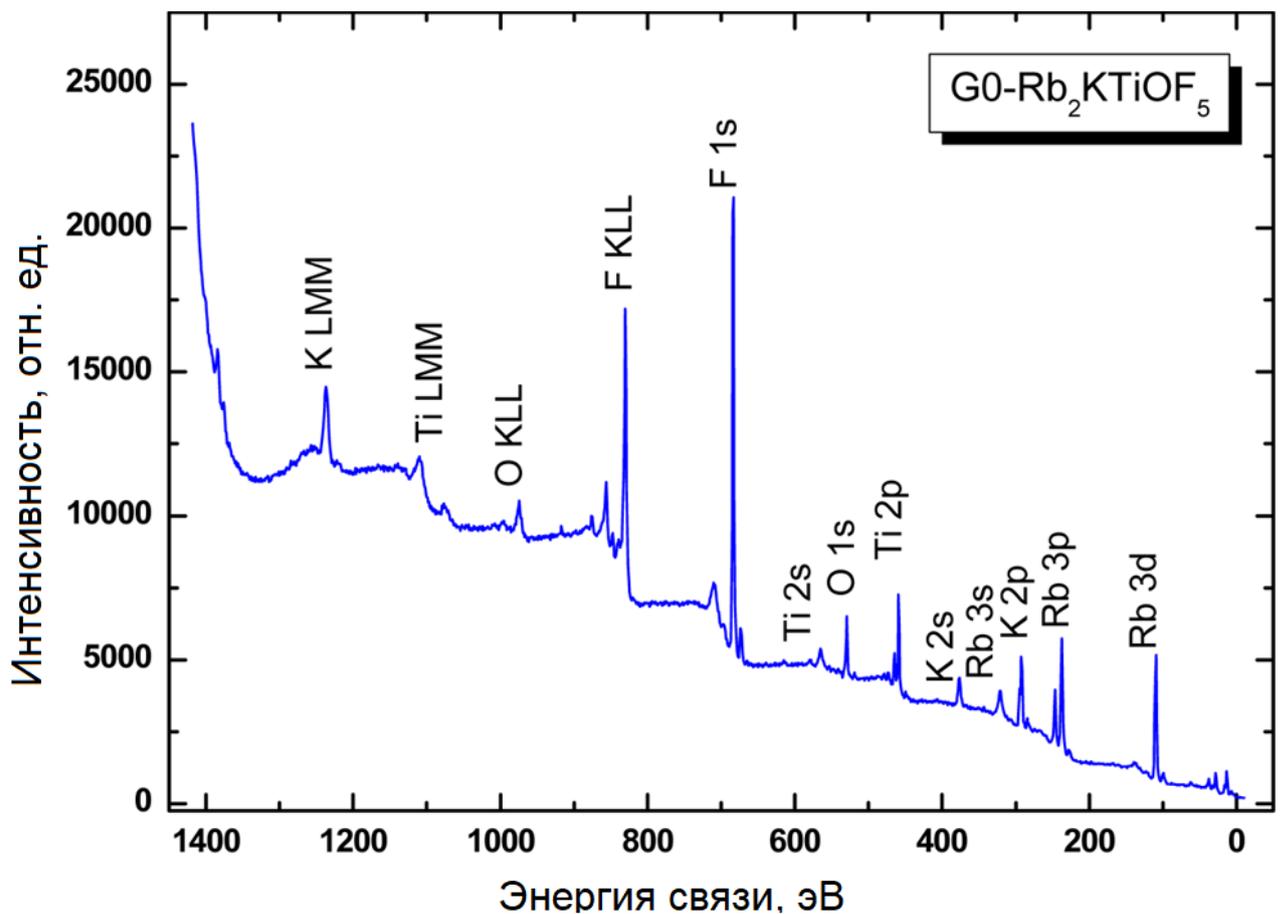


Рисунок 1.12. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия G0-Rb₂KTiOF₅ [18].

Таблица 1.4. Основные уровни составных элементов в $G0\text{-Rb}_2\text{KTiOF}_5$ и родственных кристаллах.

Основные уровни	Энергия связи, эВ			
	$G0\text{-Rb}_2\text{KTiOF}_5$ [18]	$K_3\text{WO}_3\text{F}_3$ [11]	KTiOPO_4 [73]	RbTiOPO_4 [91]
Rb 4p	13,2			
K 3p	16,2	16,6		
O 2s	18,7	22,9		22,9
Rb 4s, F 2s	28,6	28.2 (F 2s)		28.2 (Rb 4s)
K 3s	32,4			
Ti 3p	37,6			36,8
Ti 3s	62,9			61,5
Rb 3d	109.4, 110.9			108.9, 109.9
Rb 3p _{3/2}	237,7			237,1
Rb 3p _{1/2}	246,6			246,0
C 1s	284,8	284,6	284,6	284,6
K 2p _{3/2}	292,1	292,6	292,3	
K 2p _{1/2}	289,1	295,4		
Rb 3s	321,1			320,4
K 2s	376,8	377,1		
Ti 2p _{3/2}	459,2		458,4	458,6
Ti 2p _{1/2}	464,8			464,2
O 1s	529,6	530,0	530,9	530,4
Ti 2s	565,3			564,9
F 1s	683,9	684,2		

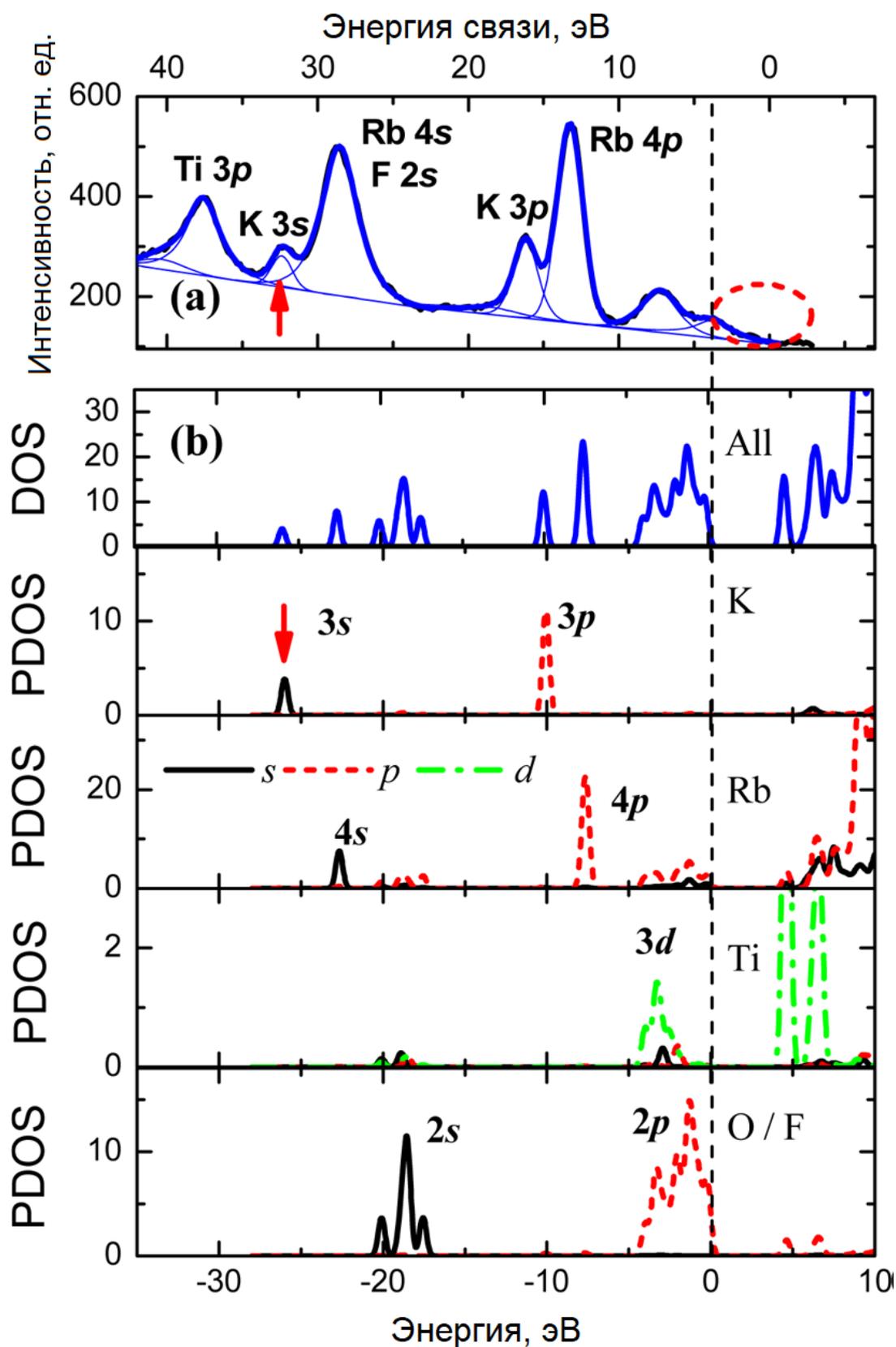


Рисунок 1.13. Сравнение (а) экспериментального спектра рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и (б) электронных структур. Вертикальная пунктирная линия указывает на расчетный максимум валентной зоны [18].

1.1.3. Кристаллическая структура и основные физические свойства кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$

Кристаллы KWO_F и RKTF, описанные ранее, относятся к подсемействам $A_3\text{MO}_{6-x}\text{F}_x$ и $A_2A'\text{MO}_{6-x}\text{F}_x$ общего семейства $A\text{MO}_{6-x}\text{F}_x$. Тем не менее для более полного изучения оксифторидов требуется образец из подсемейства $AA^{2+}\text{MO}_{6-x}\text{F}_x$; в данной работе таким образцом является кристалл $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$. Как и для KWO_F и RKTF его синтезирование и изучение структуры началось в 80-х годах XX века и продолжилось более активно, начиная с 10-х годов XXI века.

Авторы работы [14] провели рентгеноструктурное исследование поликристаллического образца $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$, выращенного методом спонтанной кристаллизации из расплава. Результаты представлены в таблице 1.5. Анализ погасаний отражений позволил подтвердить, что симметрия кристаллической структуры соединения $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ действительно является кубической с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенности позиций приведены в таблице 1.6.

Анализ карт электронной плотности, проведенный в работе [14] полученным сечением квазиоктаэдров через центральные атомы и лиганды O(F), не показывает существенных отличий в форме распределения электронных плотностей (Рисунок 1.14). Это указывает на отсутствие ярко выраженного ангармонизма колебаний атомов в шести-координированных анионных группах, который мог бы привести к динамическому разупорядочению структуры. Таким образом, можно предположить, что кубическая симметрия исследованных оксифторидов со структурой пирохлора обусловлена позиционным разупорядочением квазиоктаэдров с упорядоченными лигандами с такой взаимной ориентацией, которая приводит к компенсации дипольных моментов соседних структурных единиц. Интересно сравнить карты электронных плотностей молибденовых квазиоктаэдров одного состава в кубических структурах пирохлора и эльпасолита. Видно, что в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$, испытывающем фазовый переход типа порядок–

беспорядок [15], колебания лигандов характеризуются более значительной анизотропией.

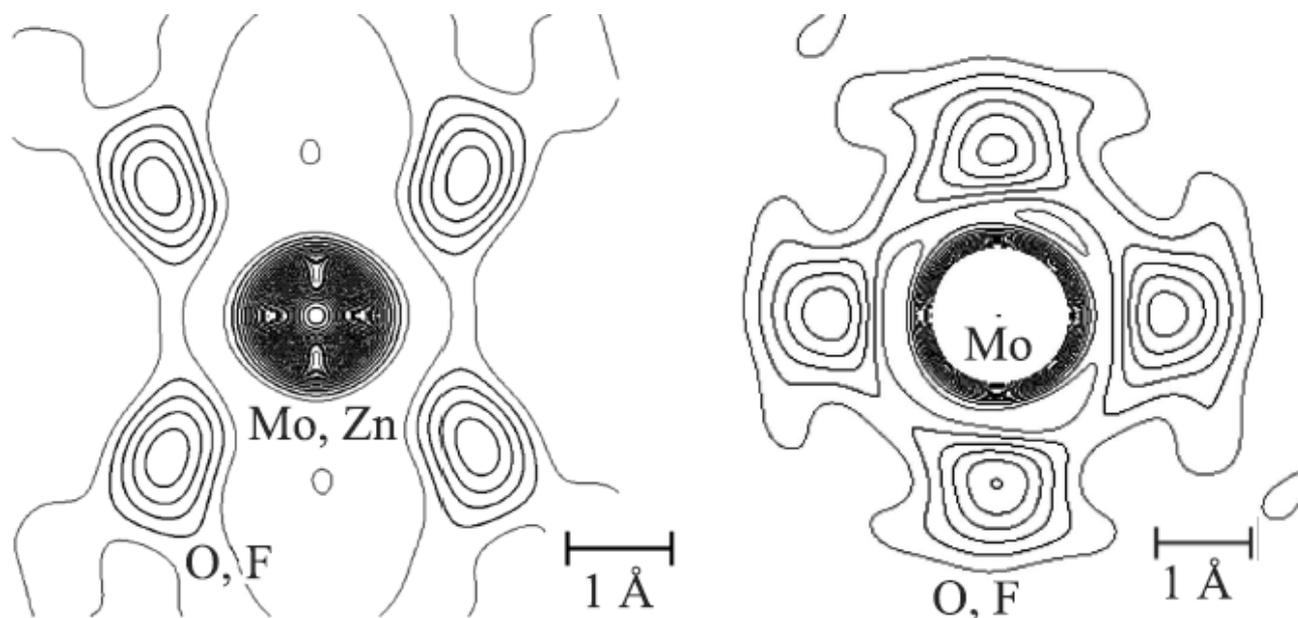


Рисунок 1.14. Карта электронной плотности в октаэдрах $(\text{Zn})\text{MoO}_3\text{F}_3$ (слева), а также $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (справа) [14].

На рисунке 1.15 представлены спектры ИК соединений $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при различных температурах. Видно, что вплоть до гелиевых температур в колебательных спектрах отсутствуют какие-либо заметные изменения, которые можно было бы связать со структурными фазовыми переходами. То есть кубическая структура обоих соединений остается устойчивой вплоть до гелиевых температур.

На рисунке 1.16 и 1.18 показаны экспериментальные спектры комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии соединения $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре.

В структуре кристаллов атом цезия имеет окружение в виде двенадцати квазиоктаэдров MoO_3F_3 , соединенных между собой вершинами [12]. Согласно выполненному расчету в спектрах комбинационного рассеяния $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ полностью симметричные колебания окружения атомов цезия проявляют себя на частотах 370 и 930 cm^{-1} (A_{1g}) (Рисунок 1.17). Спектральная линия 323 cm^{-1}

преимущественно соответствует колебаниям атомов фтора вдоль связи Cs-F, а линия 900 см^{-1} – колебаниям атомов кислорода вдоль связи Cs – O.

Таблица 1.5. Параметры сбора данных и структуры CsZnMoO₃F₃ [14].

Параметр	Значение
Пространственная группа	$Fd\bar{3}m$
Число формульных единиц, Z	8
a (Å)	10.43818 (7)
V (Å ³)	1137.30 (2)
θ -интервал углов, deg	5–120
Число брэгговских рефлексов	58
Число уточняемых параметров	26
R_B , %	1.735
R_{wp} , %	8.228
R_p , %	6.324
R_{exp} , %	5.670
χ^2	1.451

Примечание. R_B – Брэгговский фактор недоверности, R_{wp} – весовой профильный фактор недоверности, R_p – профильный фактор недоверности, R_{exp} – ожидаемый фактор недоверности, $\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$ – качество подгонки.

Таблица 1.6. Координаты атомов, заселенности позиций p и изотропные тепловые параметры (B_{iso}) CsZnMoO₃F₃ [14].

Атом	Позиция	X	Y	Z	p	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Cs	8b	3/8	3/8	3/8	1	4.15(5)
Zn	16c	0	0	0	0.5	3.46(5)
Mo	16c	0	0	0	0.5	3.46(5)
F	48f	1/8	5/8	0.4321(3)	0.5	3.2(1)
O	48f	1/8	5/8	0.4321(3)	0.5	3.2(1)

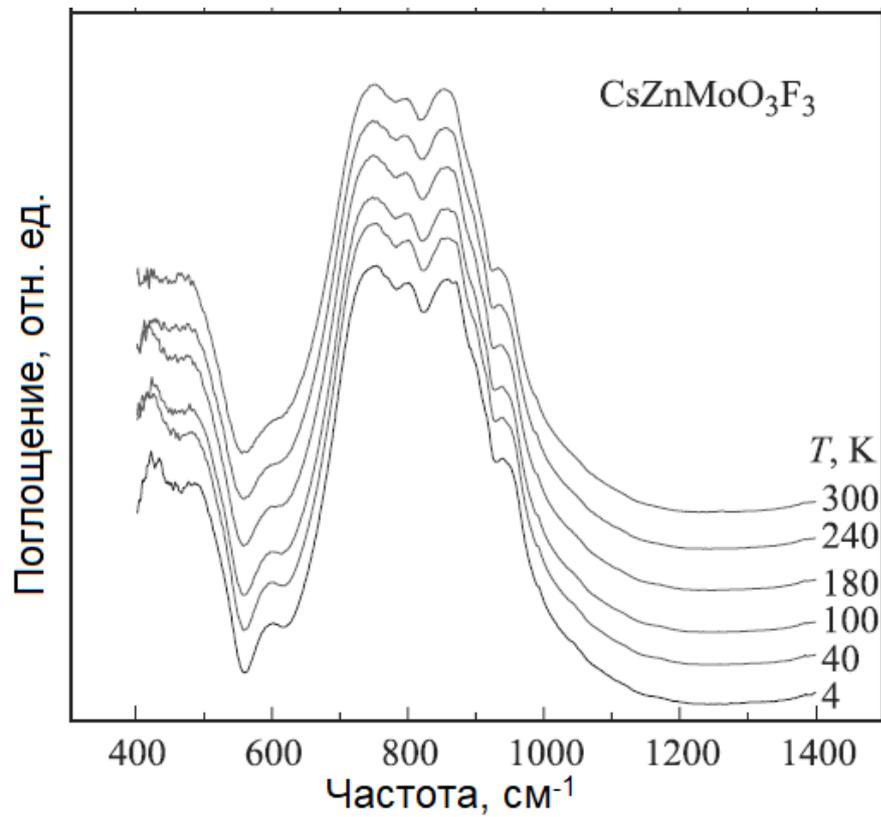


Рисунок 1.15. ИК-спектры соединения $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при различных температурах [14].

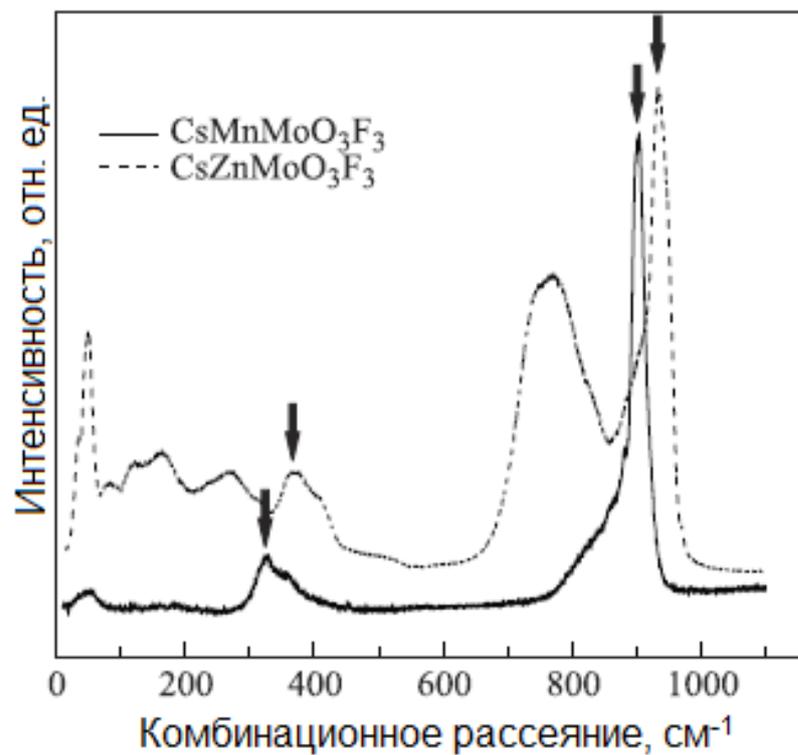


Рисунок 1.16. Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния соединений $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре [14].

Отметим, что в ИК- и КР-спектрах цинковых соединений выполняется правило альтернативного запрета несмотря на то, что кубическая структура этих кристаллов существенно разупорядочена.

В работе [19] были получены сходные результаты в определении структуры $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$. Анализ погасаний отражений подтвердил, что пространственная группа соединения $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ действительно $Fd\bar{3}m$. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) рентгенограммы соединения представлены на рисунке 1.19. Структура является каркасной, в которой октаэдры $\text{Zn}(\text{Mo})\text{O}_3\text{F}_3$ связаны друг с другом вершинами, а ионы Cs находятся в межоктаэдрических полостях. Полиэдры $\text{Zn}(\text{Mo})\text{O}_3\text{F}_3$ представляют собой почти идеальные октаэдры, так как длины связей $\text{Zn}(\text{Mo})\text{-O}(\text{F})$ все одинаковые и равны $1.977(2) \text{ \AA}$, а углы $\text{O}(\text{F})\text{-Zn}(\text{Mo})\text{-O}(\text{F})^*$ (* – операция симметрии $y-1/2, z, x+1/2$) находятся в пределах $87.8\text{--}92.2^\circ$. Ион Cs координирован 6 ионами $\text{O}(\text{F})$ с расстоянием $d(\text{Cs}\text{-O}(\text{F})) = 3.205 \text{ \AA}$ и 12 ионами $\text{O}(\text{F})$ с расстоянием $d(\text{Cs}\text{-O}(\text{F})) = 3.738 \text{ \AA}$, поэтому полная координация иона Cs ионами $\text{O}(\text{F})$ равна 18. Таким образом, оказалось, что ион Cs координирован 12 октаэдрами $\text{Zn}(\text{Mo})\text{O}_3\text{F}_3$ (Рисунок 1.20).

Единственная активная в КР решеточная мода колебаний (T_g) имеет частоту 50 cm^{-1} и относится к колебаниям атомов Cs. Область спектров, находящаяся между низкочастотной решеточной модой колебаний и полносимметричной модой колебаний фтора, соответствует колебаниям октаэдрических групп как целого. ИК-спектры соединения $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ могут быть условно разделены на две области: $550\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ – диапазон полярных деформаций октаэдрического окружения атомов цезия и $450\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ – деформационных колебаний октаэдрических групп ZnO_3F_3 и MoO_3F_3 .

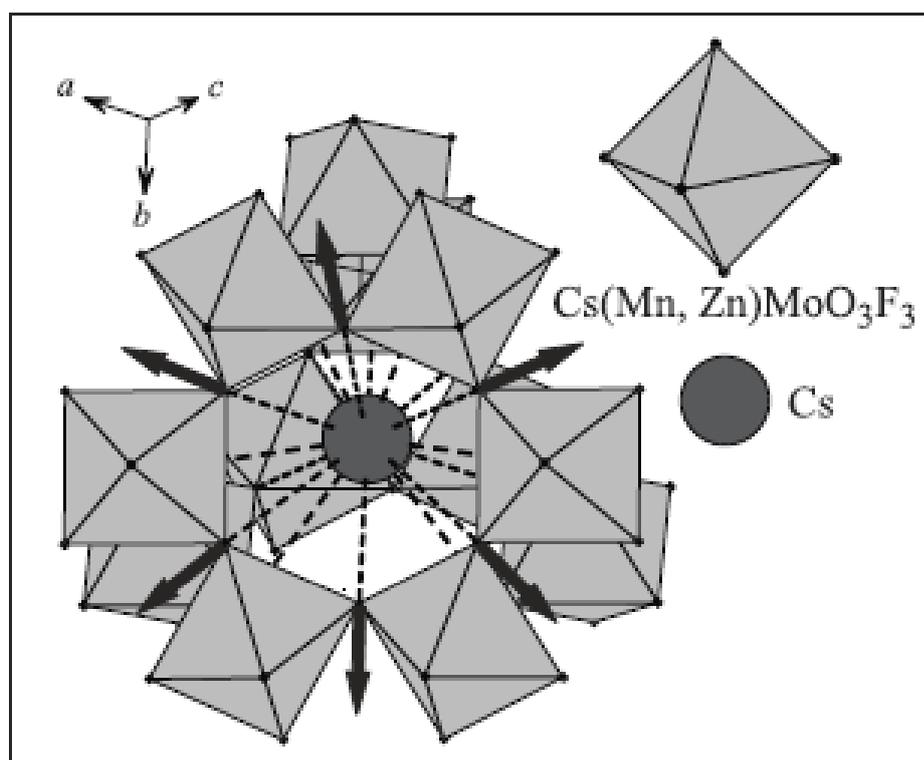


Рисунок 1.17. Полносимметричные колебания окружения атомов цезия, на КР-спектрах они показаны стрелками [12].

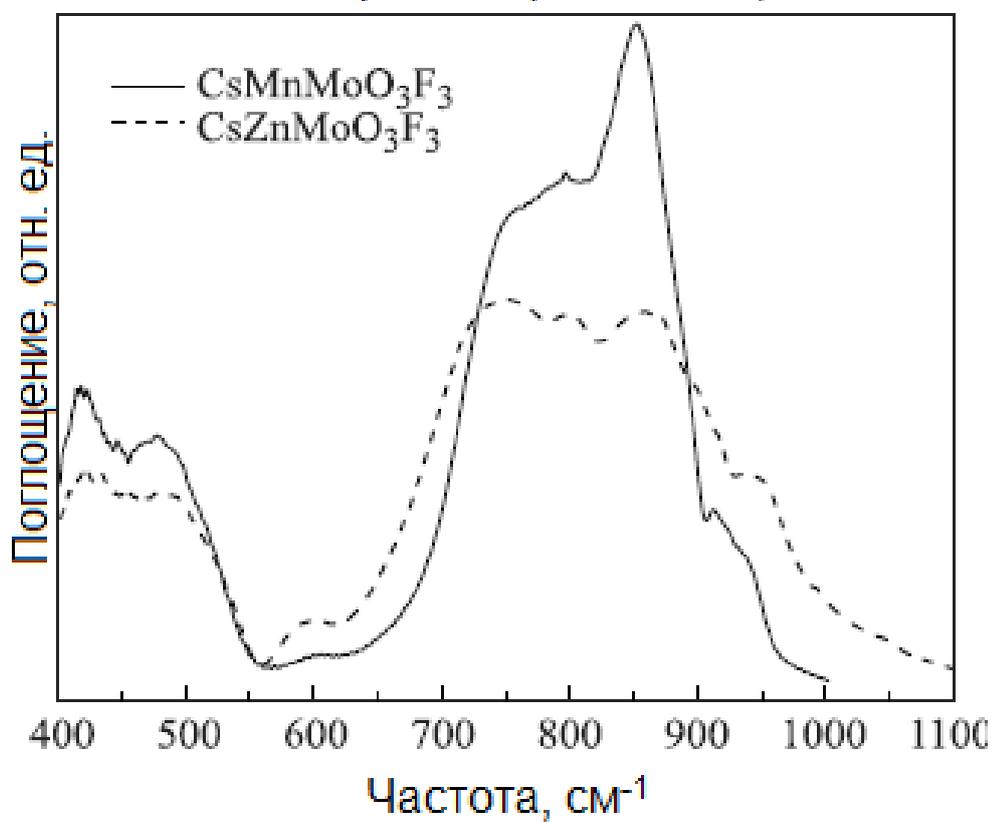


Рисунок 1.18. Экспериментальные ИК-спектры соединений $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре [14].

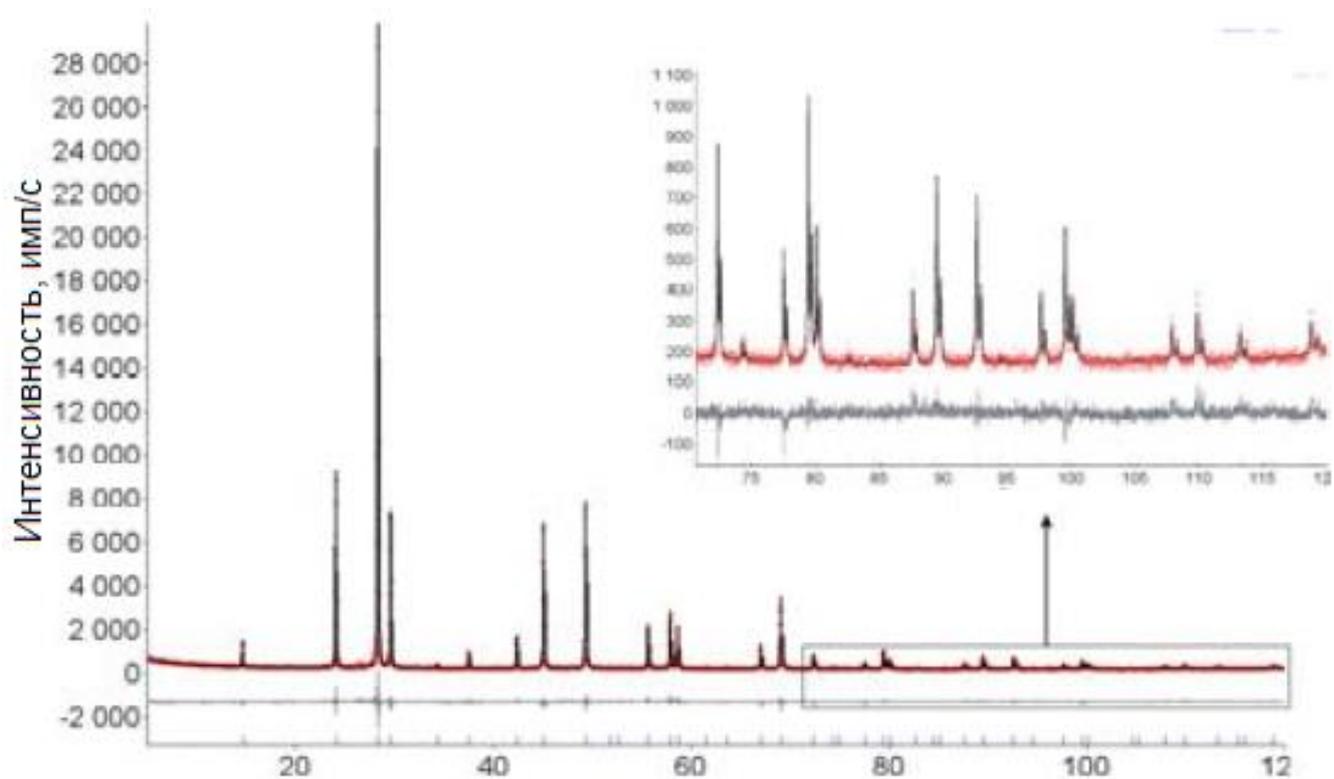


Рисунок 1.19. Разностная рентгенограмма $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ [19].

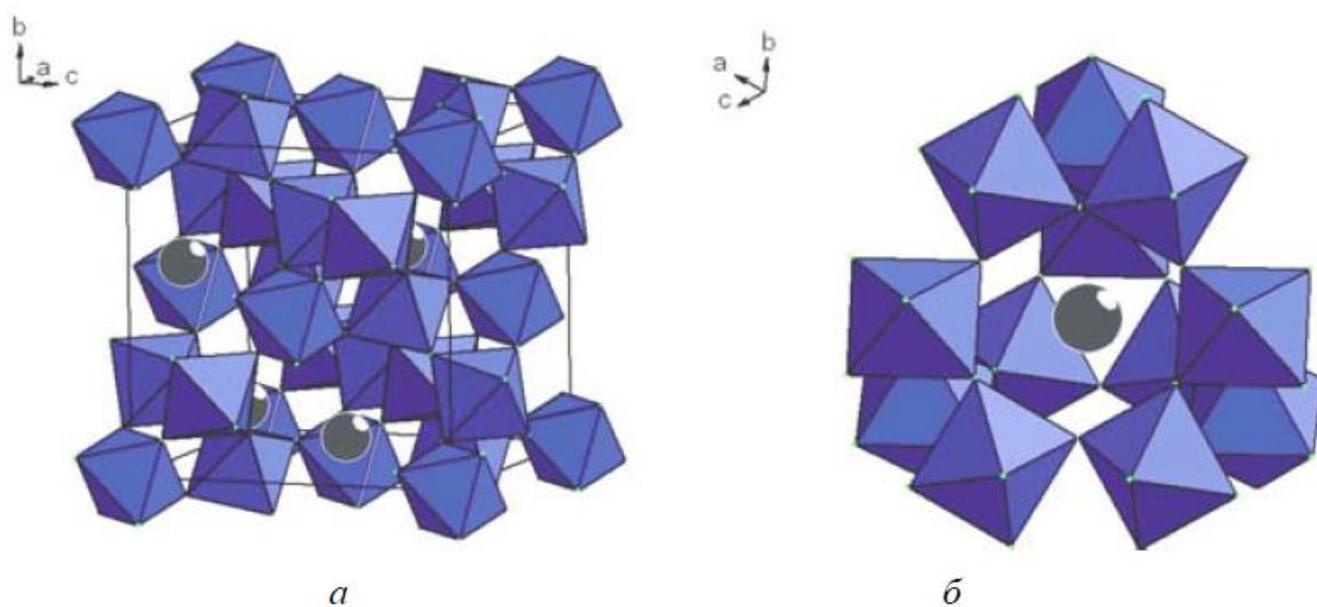


Рисунок 1.20. Структура $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$: $\text{Zn}(\text{Mo})\text{O}_3\text{F}_3$ – октаэдры (а); координация иона Cs 12 октаэдрами $\text{Zn}(\text{Mo})\text{O}_3\text{F}_3$ (б) [19].

1.2. Люминесцентно-оптические свойства оксифторидов и их связь с вольфраматами и молибдатами

Исследования кристаллов $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 , $CsZnMoO_3F_3$, подробное описание которых представлено в главе 1.1, а также в главе 3, показало, что запрещенная зона во всех образцах полностью определяется переходом между $2p$ уровнем кислорода (валентная зона) и наиболее низким незанятым уровнем металла в октаэдрах $Me-O/F$ (зона проводимости). При этом уровни фтора оказываются ниже уровней кислорода, и, как следствие, их присутствие оказывает лишь косвенное влияние, например, уширение основной полосы люминесценции вследствие локальных искажений октаэдров на люминесцентные свойства. Кроме того, оксифторидные кристаллы, являющиеся объектом исследования в данной работе, относительно молодые соединения, не имеющие под собой большой исследовательской базы

По этой причине имеет смысл кратко рассмотреть люминесцентно-оптические свойства наиболее структурно схожих семейств кристаллов. В данном случае такими семействами являются вольфраматы и молибдаты, широко распространенные в практической сфере и имеющие хорошую научную базу, поскольку являются практически значимыми сцинтилляционными материалами.

Механизмы люминесценции будут подробно рассмотрено в главах 3-5, здесь же будут даны известные литературные данные о люминесцентно-оптических свойствах кристаллов вольфраматов и молибдатов. Однако перед тем, как перейти непосредственно к рассмотрению оптических и люминесцентных свойств, а также к их связи с изучаемыми оксифторидами, будут кратко рассмотрены наиболее важные свойства сцинтилляционных материалов и место вольфраматов и молибдатов в данной сфере [36, 37].

1.2.1. Зонная структура вольфраматов

В вольфраматах и молибдатах потолок валентной зоны и дно зоны проводимости формируется и полностью определяется тетраэдрами и октаэдрами $Me-O_4$ или $Me-O_6$ соответственно, где Me – металл. Именно наличию многогранников приписывают общие черты в оптических и люминесцентных свойствах вольфраматов/молибдатов, тогда как различия связывают с влиянием различных катионов A на комплексы MeO_4^{2-} или MeO_6^{6-} . Данная особенность роднит их с кристаллами семейства оксифторидов. Рассмотрим основные особенности зонной структуры на примере $PbWO_4$ (PWO), $ZnWO_4$ (ZWO), $MgWO_4$ (MWO) и $CaWO_4$ (CWO).

В своих работах [38] авторы приводят расчёты общей плотности электронных состояний для верхней основной, валентной зоны и зоны проводимости (Рисунок 1.21). А также зонной структуры и дисперсионных кривых для данных кристаллов (Рисунок 1.22 и Рисунок 1.23 соответственно).

Потолок ВЗ соответствует нулевой энергии. Пунктирной линией обозначен экспериментальный фотоэлектронный спектр. Как видно, верх ВЗ в PWO формируется 2р уровнями O^{2-} . Состояния 6s ионов свинца гибридизируются с состояниями кислорода в области потолка валентной зоны, а также локализуются в узкой подзоне ниже ВЗ.

Дно зоны проводимости в PWO сформировано 5d-орбиталями W^{6+} , которые формируют две группы высокой плотности, однако e – орбиталь не формирует отдельную электронную подзону [39]. Также было показано, что в формировании дна ЗП могут принимать участие 6р состояния иона Pb.

Плотность электронных состояний была рассчитана для моноклинных вольфраматов в работах: для кристалла ZWO в [40, 41], для $MgWO_4$ в работе [42]. В кристаллах вольфрамита кристаллообразующими комплексами являются оксианионы WO_6^{6-} .

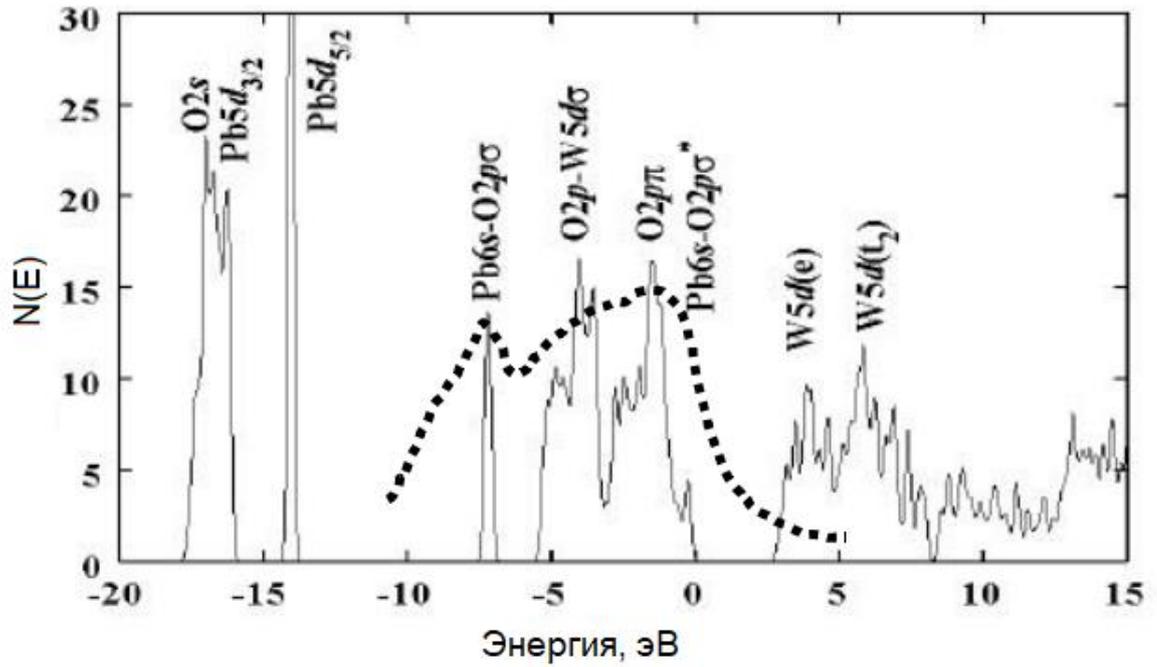


Рисунок 1.21. Диаграмма плотностей электронных состояний для PWO [39].

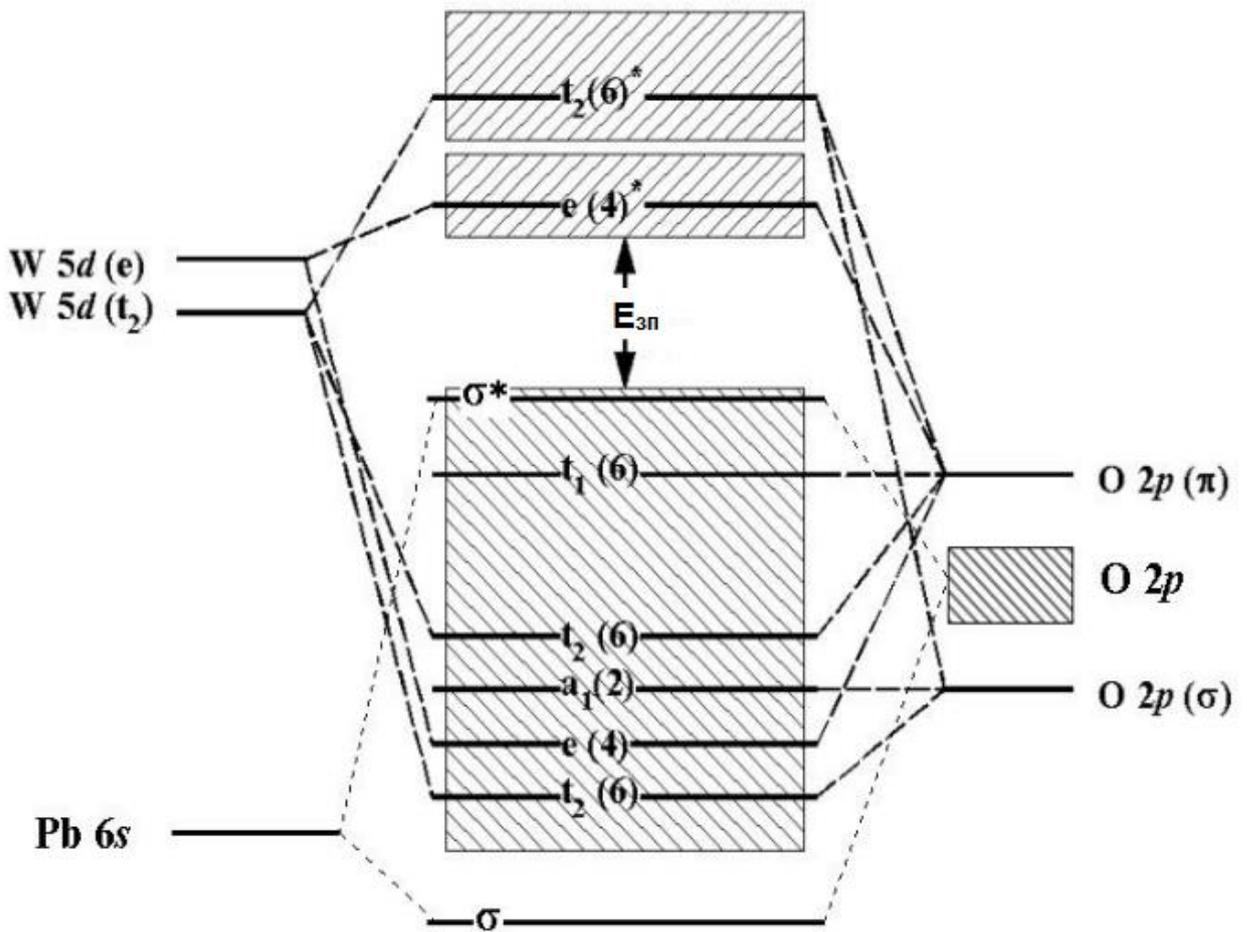


Рисунок 1.22. Принципиальная зонная схема для PWO [38].

Потолок валентной зоны формируется в первую очередь 2p состояниями кислорода с вкладом 5d состояний вольфрама. Этот вклад пренебрежимо мал на потолке валентной зоны, однако становится больше ближе к середине.

Валентная зона $ZnWO_4$ сформирована 2p уровнями O^{2-} . По данным полученным в [43] 3d состояния Zn формируют узкую подзону приблизительно -9 эВ ниже уровня Ферми, которая отделена от ВЗ (Рисунок 1.24). ЗП $ZnWO_4$ образуется двумя частями, каждая из которых сформирована из 5d состояний W^{6+} . Между двумя частями наблюдается щель в 1.6 эВ. Кроме того, в зоне проводимости обнаруживается вклад 2p состояний O^{2-} и 4s состояний Zn.

Рассчитанные значения ЗП $ZnWO_4$ составляют $E_{зп} = 4.6$ эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными полученные в работах: [44] 4.6 эВ и [45] 4.9 эВ.

В $MgWO_4$ подобно $ZnWO_4$ дно ЗП сформировано – 5d состояния W^{6+} , а потолок ВЗ формируют 2p состояния O^{2-} [42]. Основное отличие в строении ВЗ – отсутствие d состояний катиона. Более того, вклад 3s2 электронных состояний катиона в формировании запрещенной и валентной зоны пренебрежимо мал в сравнении с другими компонентами (Рисунок 1.25). Ширина ВЗ оценена в приблизительно 5.3 эВ. Расчетная величина ЗП для $MgWO_4$ составляет $E_{зп} = 3.48$ эВ, однако авторы работы отмечают, что рассчитанная величина нуждается в корректировке на основе экспериментальных данных [42].

Ширина ЗП $E_{зп}$ для $ZnWO_4$ составляет 4.6 эВ при расчете из начала роста отражения (после экситонной структуры) [44]. Также для определения $E_{зп}$ [47] использовались зависимости интенсивности выхода ФЛ от энергий возбуждающих фотонов. Низкоэнергетический порог в спектрах возбуждения фотolumинесценции приблизительно соответствует минимальному значению энергии создания свободных электронно-дырочных пар в $ZnWO_4$. Соответственно, минимальная эффективная энергия возбуждения ФЛ оценочно соответствует ширине запрещенной зоны $E_{зп}$, выше которой образуются свободные электроны и

дырки. Тогда они рекомбинируют друг с другом с образованием кванта света, либо захватываются дефектами, или вызванной деформацией решетки вокруг них. Авторы работы [48] получили порог фундаментального возбуждения $E = 4.9 \pm 0.2$ эВ. Это значение хорошо согласуется с результатами, полученными авторами в работе [44], и совпадает с энергетическим положением максимума 4.9 эВ в спектрах отражения, возникающего вследствие межзонных переходов. Из результатов в работе [48] также следует, что энергия связи экситонов в ZWO равна 0.5 ± 0.2 эВ.

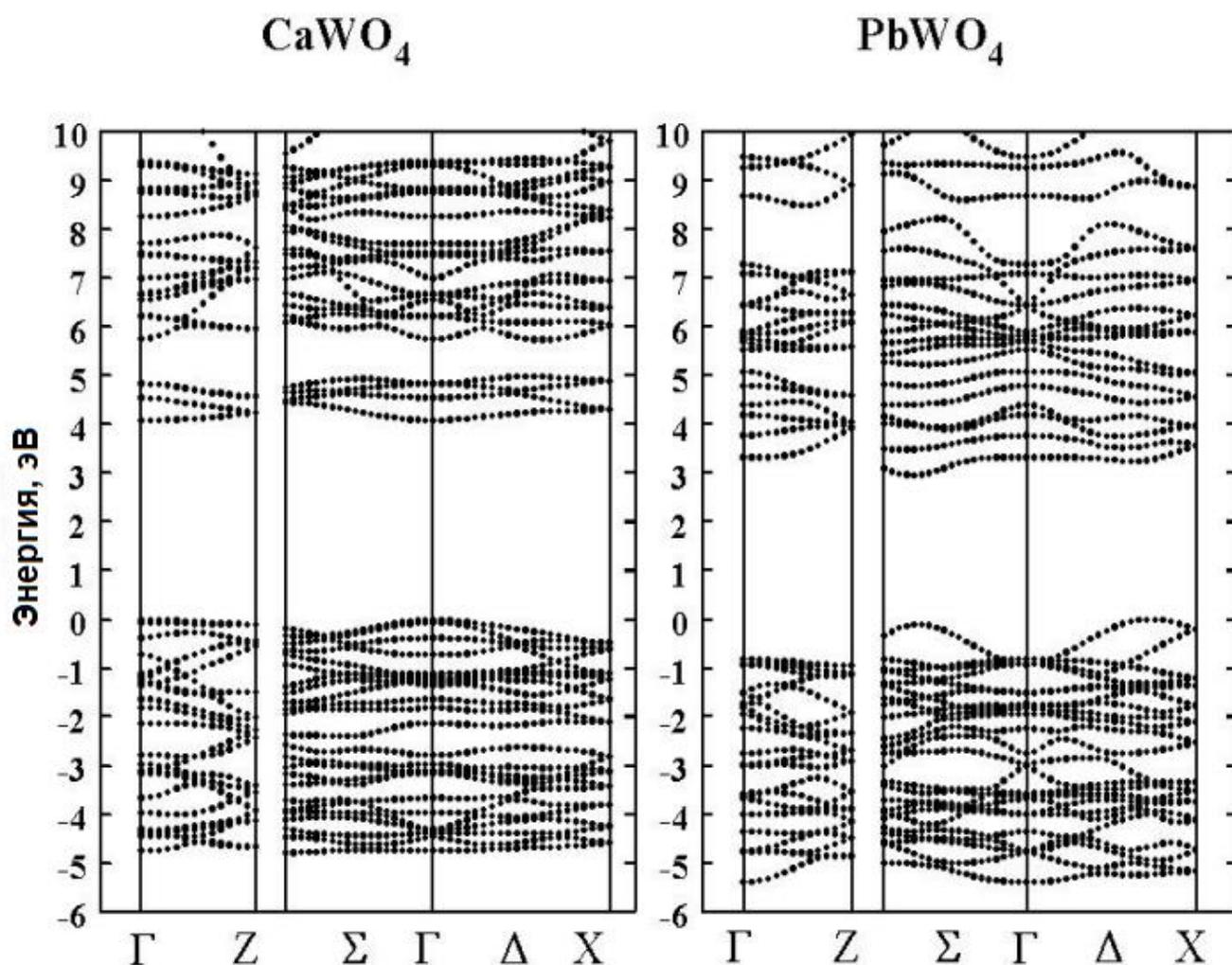


Рисунок 1.23. Дисперсионные кривые для CaWO_4 , PbWO_4 [38].

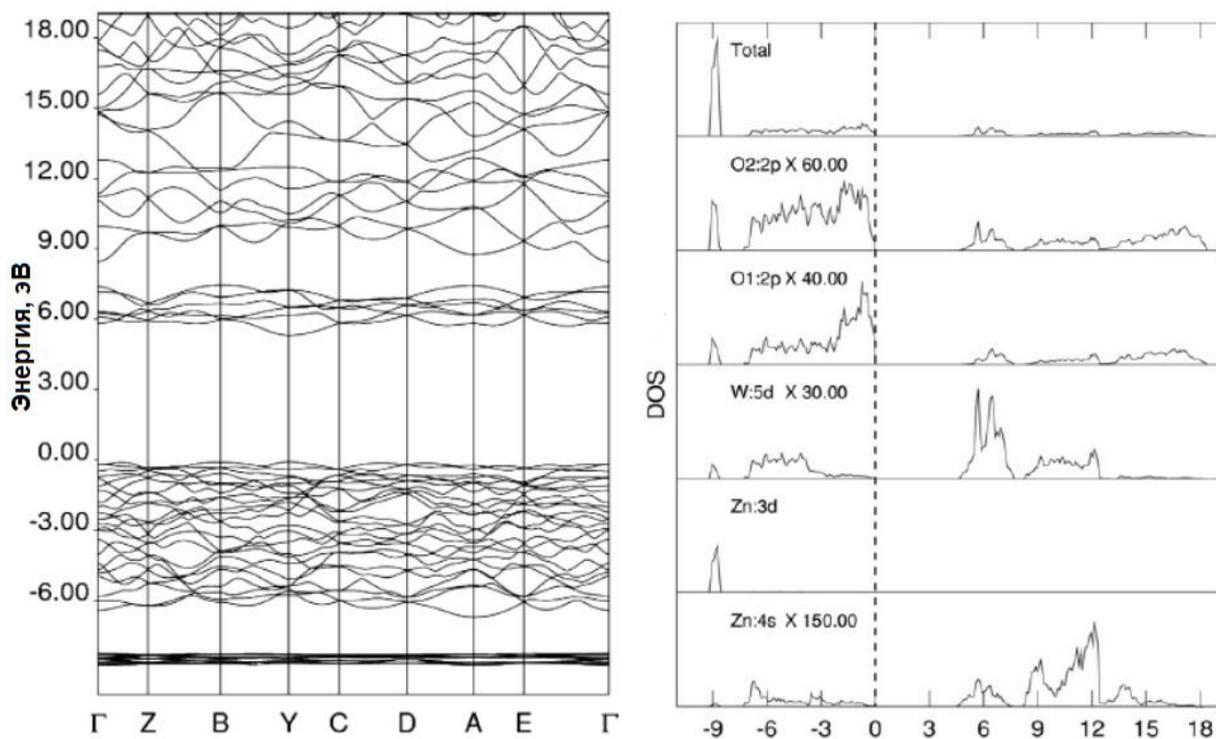


Рисунок 1.24. Дисперсионные кривые (слева) и плотность электронных состояний (справа) для ZnWO_4 [40].

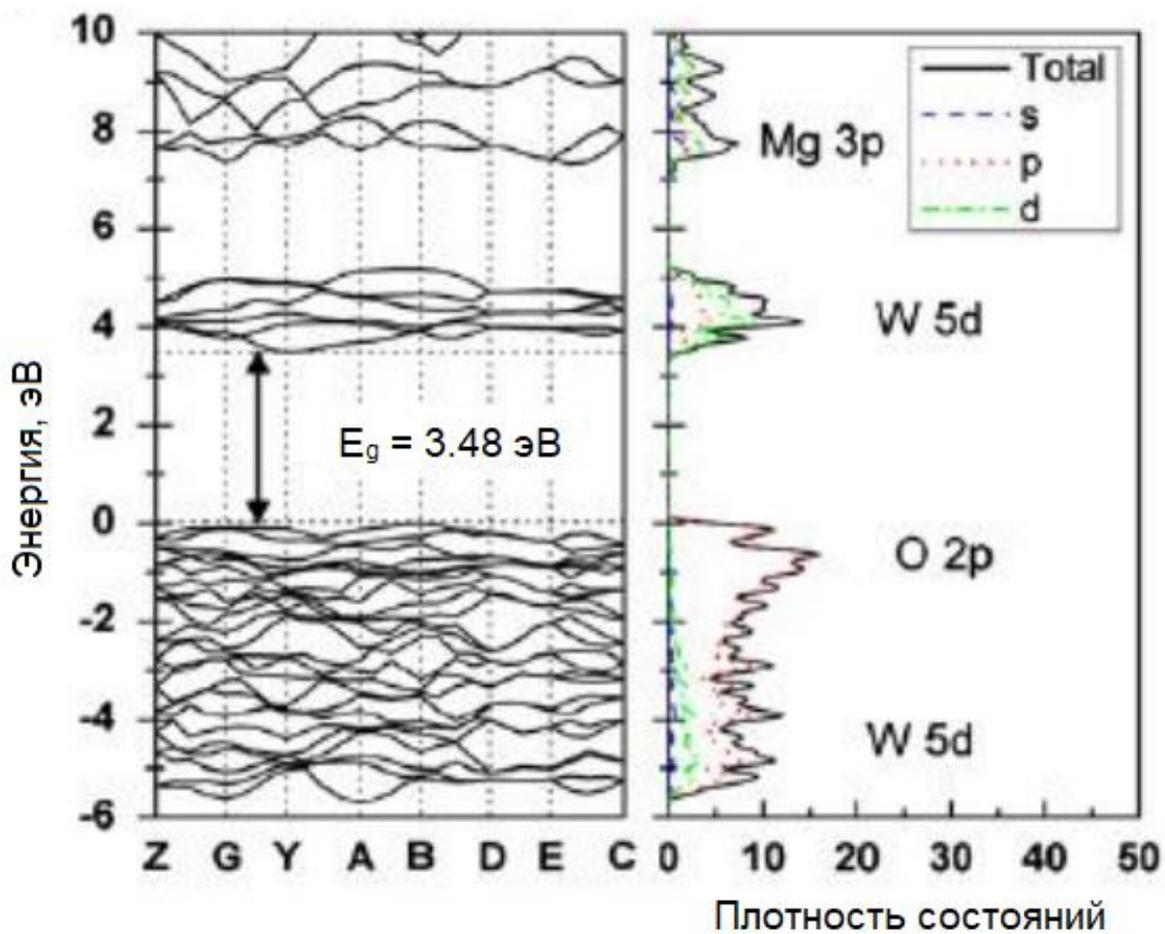


Рисунок 1.25. Дисперсионные кривые для MgWO_4 [46].

1.2.2. Оптические и люминесцентные свойства вольфраматов

В большинстве случаев спектры поглощения вольфраматов характеризуются резким ростом коэффициента поглощения в области ДКФП. При этом характерен низкоэнергетический «хвост» поглощения, связанный с дефектами или примесями, и является хорошим индикатором качества изучаемого образца. На рисунке 1.26 представлены спектры, демонстрирующие наличие таких особенностей в поглощении для некоторых вольфраматов. Хорошо видно, что $MgWO_4$ проявляет сильное поглощение ниже ДКФП, что по мнению авторов [49] связано с присутствием дефектов или примесей, так как изучению подвергся образец из ранней опытной партии монокристаллов $MgWO_4$. В $ZnWO_4$, и в других вольфраматах около краевой полоса поглощения выражена значительно менее ярко, что является индикатором высокого качества монокристаллов. Появление полос поглощения в ZWO связано с присутствием примесей. При этом люминесцентные свойства монокристаллов MWO и ZWO детально изучены [44, 50 – 53], накоплено большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих о подобии изоструктурному вольфрамату кадмия. Особенности наблюдаемой в нем собственной люминесценции, связанной свечением АЛЭ детально описаны в работах [55 – 60].

Люминесценция MWO , ZWO и CWO при $T = 10$ К характеризуется интенсивным широкополосным свечением с максимумом при 485 нм, который смещается в коротковолновую область приблизительно на 20 – 30 нм при росте температуры до комнатной (Рисунок 1.27). Сходство в свойствах спектров люминесценции для представленных вольфраматов указывает на то, что центры свечения обладают идентичной природой и не зависят от катиона. Обычно природу собственного свечения вольфраматов связывают с излучательными электронными переходами в комплексах WO_6^{6-} [44, 50 – 53], что согласуется с поведением спектров отражения для данных вольфраматов в работе [44], которые также

демонстрируют, что электронные состояния катиона не принимают участия люминесцентных в процессах. Тем не менее в работе [48] выдвигается предположение о значительном влиянии электронных состояний цинка на формирование дна ЗП и потолка ВЗ. Именно с переходами на Zn^{2+} связывается экситонная полоса в спектре отражения при $E \geq 3.9$ эВ.

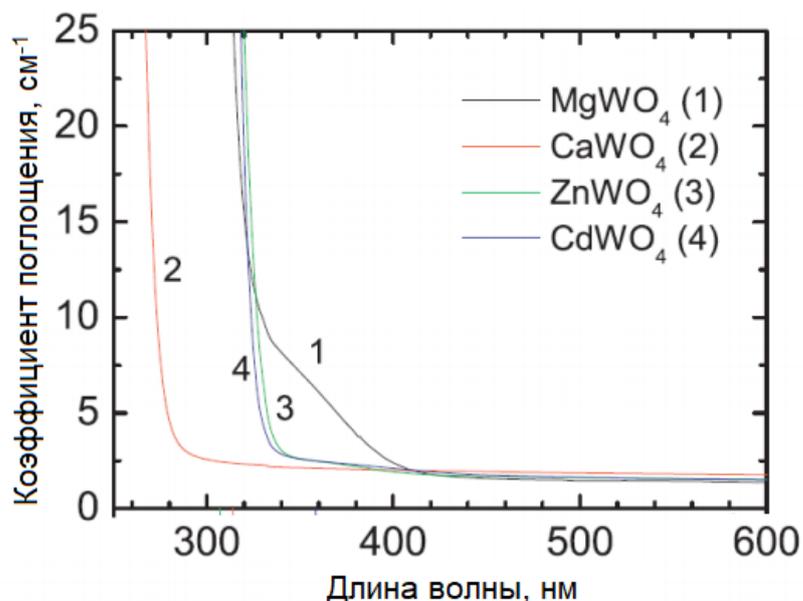


Рисунок 1.26. Спектры поглощения некоторых вольфраматов при $T = 295$ К [49].

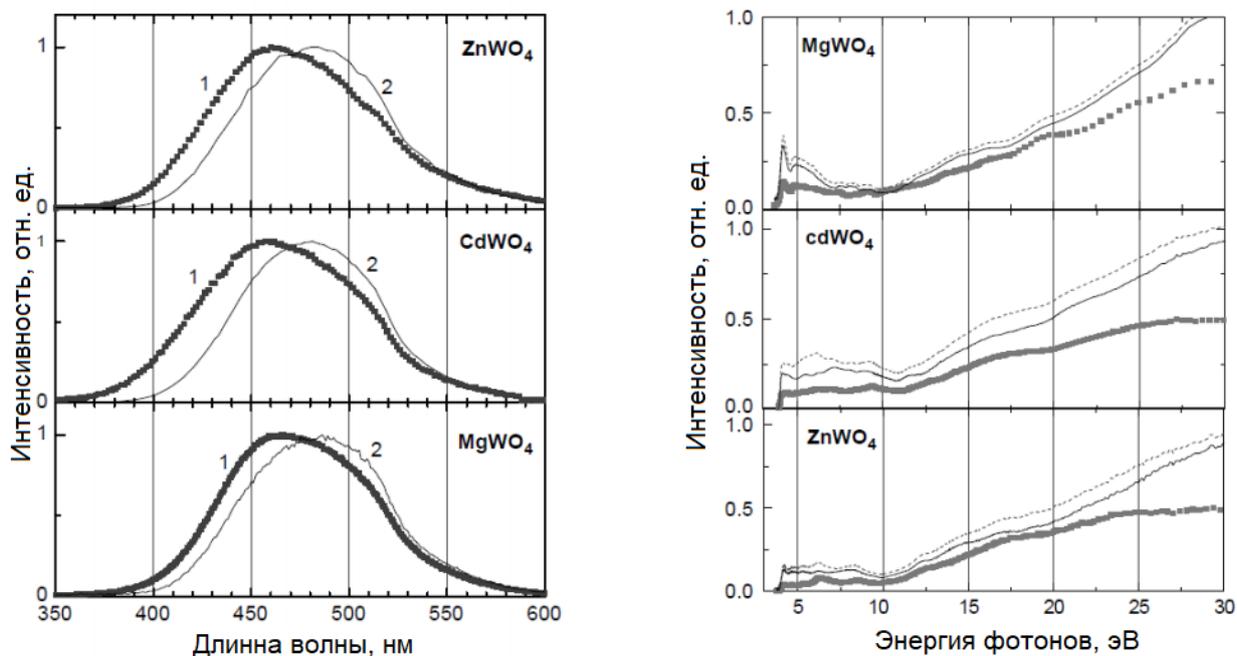


Рисунок 1.27. Спектры люминесценции (слева) при $T = 300$ К (1) и 10 К (2) и спектры возбуждения (справа) записанные при $T = 10$ К для собственного свечения кристаллов типа вольфрамата [44].

При этом предполагается, что экситоны, созданные на ионах цинка, могут мигрировать на молекулярные комплексы WO_6^{6-} с последующим излучательным распадом, энергия фотонов при этом составляет 2.48 эВ.

На рисунке 1.27 представлены спектры возбуждения для MWO, ZWO, CWO. Спектры обладают схожей природой, что свидетельствует о единых механизмах переноса энергии на центры свечения в вольфраматах. В области энергий 4 – 11 эВ в спектрах возбуждения CWO и ZWO интенсивность колеблется около постоянного значения, что свойственно рекомбинационному типу люминесценции при отсутствии конкурирующих процессов. Исследования интенсивности люминесценции от температуры дают представление об особенностях сцинтилляционных процессов в данных кристаллах. Зависимость световыхода для вольфраматов, а также вольфрамата кальция в диапазоне $T = 8 - 310$ К представлено на рисунке 1.28. Измеренные зависимости показывают очень похожую природу для всех исследованных кристаллов: световыход быстро возрастает при снижении температуры до $T = 250 - 280$ К. Такое поведение свидетельствует о начале термоактивированного процесса тушения люминесценции.

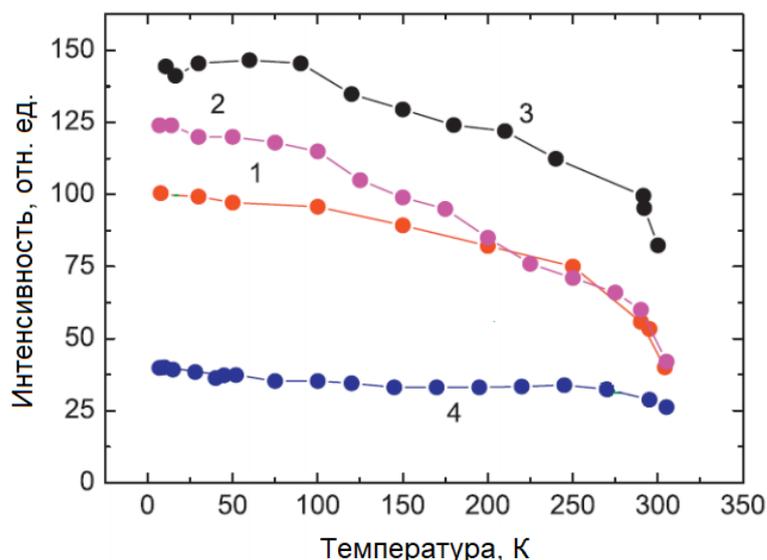


Рисунок 1.28. Температурная зависимость световыхода сцинтилляций в $CaWO_4$ (1), $ZnWO_4$ (2), $CdWO_4$ (3) и $MgWO_4$ (4), измеренная при возбуждении α частицами энергией 5.5 МэВ от источника ^{241}Am [49].

1.3. Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы

Таким образом, принимая во внимание аналитический обзор литературных источников, представленных в настоящей главе, а также обзор сведений, имеющихся к настоящему времени по совокупности экспериментальных данных по спектроскопии кристаллов $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 , $CsZnMoO_3F_3$ можно сделать следующие выводы:

1. В настоящий момент остро стоит вопрос разработки коммерческих нелинейно-оптических кристаллов, которые могли бы быть дополнительно аттестованы люминесцентно-оптическими методами. По этой причине внедрение кислорода как кристаллообразующего атома во фториды и получение кристаллов, обладающих шириной запрещенной зоной порядка $\sim 4 - 5$ эВ, вместо $10 - 12$ эВ, как во фторидах, является перспективным направлением исследований.
2. Вольфраматы и молибдаты имеющие собственное свечение, обусловленное излучательной релаксацией АЛЭ являются чрезвычайно актуальными и востребованными кристаллами, расширение семейства кристаллов, обладающих схожим механизмом люминесценции, так же является перспективным направлением исследований.
3. Оксифториды - относительно молодое семейство, начало изучения этих кристаллов было положено в 1970 – 1980-х годах, и активно продолжалось в течение 2000 – 2010-х годов. Накоплены экспериментальные данные, в первую очередь, связанные с изучением кристаллической и электронной структуры синтезированных образцов, но практически отсутствуют литературные данные о люминесцентно-оптических свойствах.
4. Нет сведений о воздействии и влиянии радиационно-индуцированных дефектов на свойства кристаллов оксифторидов, неизвестна их радиационная стойкость и процессы дефектообразования.

На основании сформулированных выше выводов была определена **цель диссертационной работы** – комплексное исследование и физическая

интерпретация люминесцентно-оптических свойств монокристаллов комплексных оксифторидов. Определение природы люминесценции, основных закономерностей протекающих процессов релаксации электронных возбуждений, оценка влияния на эти процессы радиационных дефектов, индуцированных высокоэнергетическими электронами.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие основные задачи.

1. На примере кристаллов $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 , $CsZnMoO_3F_3$ с применением комплекса различных методик исследовать оптические и люминесцентные свойства в широком интервале температур и энергий фотонного возбуждения, возбуждения импульсным электронным пучком.
2. Дать интерпретацию полученных экспериментальных данных. Определить механизмы излучательной релаксации электронных возбуждений.
3. Изучить влияние облучения быстрыми электронами с энергией 10 МэВ на исследуемые свойства оксифторидов и эффективность образования радиационно-индуцированных дефектов.
4. На основе данных по влиянию радиационно-индуцированных дефектов и сравнения люминесцентно-оптических свойств оксифторидов и фторидов оценить возможность использования люминесцентных методов для контроля качества выращенных оптических кристаллов.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Объекты исследования

Для изучения оптических и люминесцентных свойств кристаллов оксифторидов были выбраны следующие образцы (Рисунок 2.1):

- $K_3WO_3F_3$
- Rb_2KTiOF_5
- $CsZnMoO_3F_3$

Наличие исследований, посвящённых структурному анализу и физико-химическим свойствам данных объектов, и одновременно отсутствие исследований, ставящих своей целью изучение оптических и люминесцентных свойств, послужило поводом к выбору вышеприведенных образцов.

В дополнение к этому были данные о наличии в кристаллах $K_3WO_3F_3$ внутризонной люминесценции с временами высвечивания порядка 1 пс, что представляет практический интерес в позитронно-эмиссионной томографии и прочих приложениях, где необходима точная регистрация одновременно происходящих событий [1].

Кристаллы Rb_2KTiOF_5 обладают структурной схожестью с нелинейно оптическими кристаллами $KTiOPO_4$, которые используются во многих приложениях таких, как генерация второй гармоники (удвоение частоты) или лазерной накачке [54].

Для всех образцов характерны сильные искажения в октаэдрах (M – O, F), где M – вольфрам (W), титан (Ti) и молибден (Mo), а также другие металлы для иных представителей семейства оксифторидов, например, ниобий (Nb). Искажения структурных единиц в кристаллической решетке имеют влияние на нелинейные оптические свойства, поэтому присутствие в октаэдрах фтора является важным

фактором для различных применений оксифторидов в областях нелинейной оптики.

Ниже приведены основные данные по изучаемым образцам, а именно: основные параметры структуры, методы выращивания и аттестация. Подробные литературные данные были изложены в главе 1.

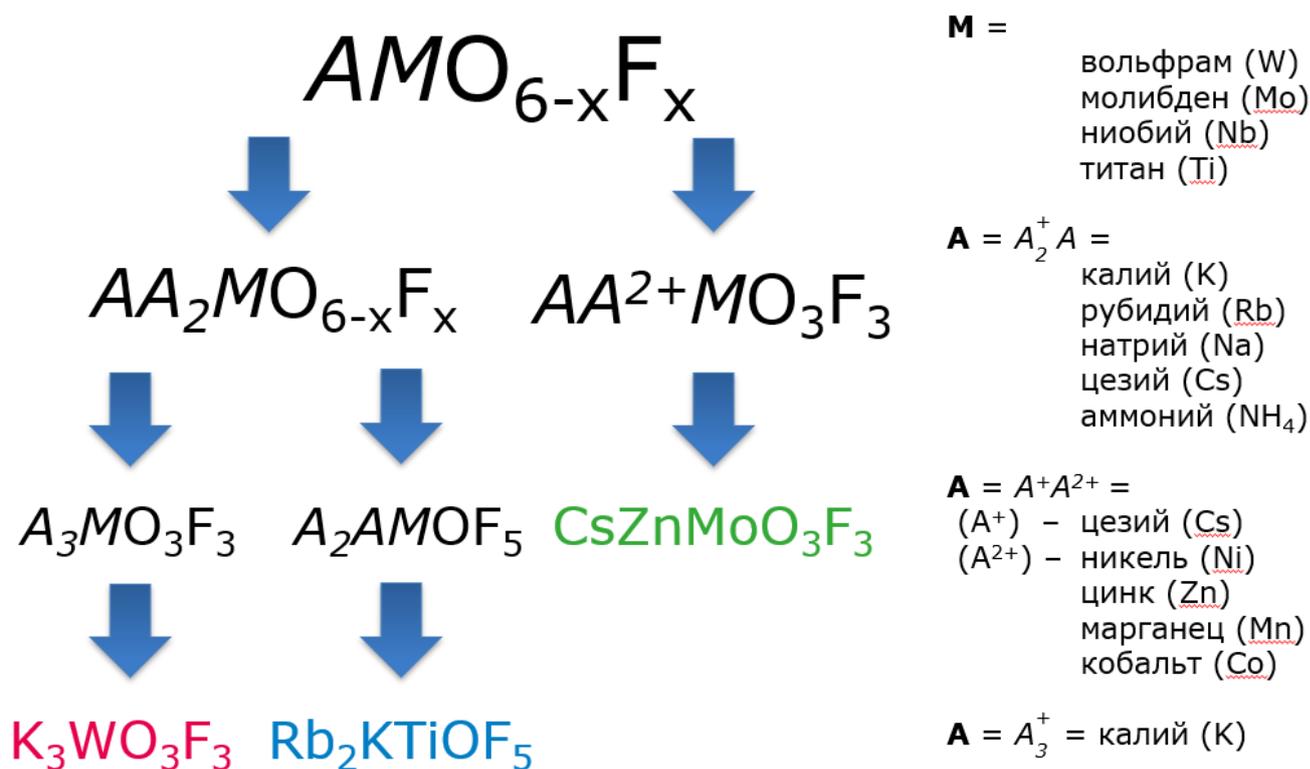
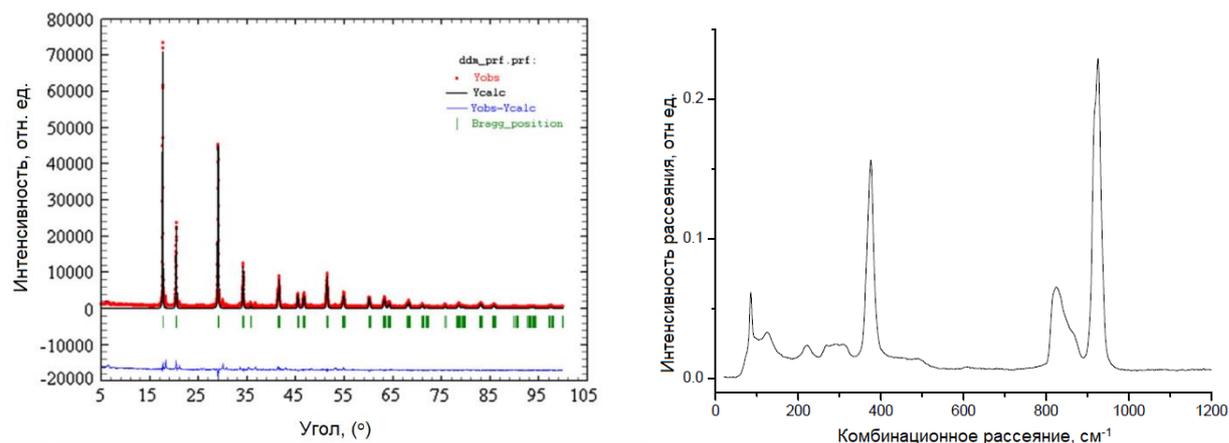


Рисунок 2.1. Семейство и подсемейства экспериментальных образцов.

2.1.1. Оксифторидный кристалл $K_3WO_3F_3$

Кристаллы $K_3WO_3F_3$ были выращены и аттестованы в институте геологии и минералогии СО РАН города Новосибирска. Использовался метод твердофазного синтеза.

Аттестация образцов методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.2а) показала присутствие одной моноклинной фазы со структурными параметрами $a = 8.7459(2) \text{ \AA}$, $b = 8.6930(4) \text{ \AA}$, $c = 6.1650(3) \text{ \AA}$, $\beta = 135.178(2)$ [17].



(а)

(б)

Рисунок 2.2. (а) - Рентгеноструктурный анализ кристалла $K_3WO_3F_3$. (б) - Спектр рамановского рассеяния кристалла $K_3WO_3F_3$. В области от 100 до 500 cm^{-1} видны валентные колебания W – F, в области от 800 до 100 cm^{-1} валентные колебания W – O [24].

Рамановское рассеяние (Рисунок 2.2б) показало присутствие двух областей, соответствующих валентным колебаниям W – O (область 100 – 500 cm^{-1} и W – F (область 800 – 1000 cm^{-1}). Данные, полученные при аттестации образцов, подтверждают, что они действительно являются кристаллами с химической формулой $K_3WO_3F_3$ с моноклинной кристаллической структурой. Основные известные из литературных источников параметры кристалла представлены в таблице 2.1.

Для изучения были выбраны два вида кристаллов $K_3WO_3F_3$: керамика и монокристалл; по своим люминесцентно-оптическим свойствам образцы не показали каких-либо заметных различий, по этой причине в дальнейшем под кристаллами $K_3WO_3F_3$ будет подразумеваться керамический образец.

$K_3WO_3F_3$ относится к оксифторидам с общей формулой $A_3MO_3F_3$, которые обладают кубической симметрией (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) при высоких температурах. При понижении температуры образец испытывает два фазовых перехода [6] при температурах 452 К и 414 К. Первый (452 К), является

переходом типа диэлектрик – сегнетоэлектрик (смещение), второй (414 К) – типа сегнетоэлектрик – параэлектрик (порядок – беспорядок) [24]. Иначе говоря, в условиях проведения экспериментов ($T = 8 - 300$ К) кристалл имеет одну моноклинную фазу G2.

Таблица 2.1. Основные литературные данные о кристаллах $K_3WO_3F_3$

Параметр	Значение
Ширина запрещенной зоны E_g	4.32 эВ
Зона оптической прозрачности	300 – 9400 нм
Структура при комнатной T	Моноклинная
Пространственная группа, Z	$Cm, 4$
Температура фазового перехода	452, 414 К
Структура (при $T > 452$ и 414 К)	Кубическая, Тетрагональная
Пространственная группа, Z (при $T > 452$ и 414 К)	$Fm\bar{3}m, Z = 4$ $I4/m, Z = 10$
Количество смешанных позиций O/F	2

2.1.2. Оксифторидный кристалл Rb_2KTiOF_5

Вторым изучаемым образцом из семейства оксифторидов является кристалл Rb_2KTiOF_5 . Как и у $KWOF$ у данного образца присутствуют сильные искажения в октаэдре (M – O, F), где M в данном случае Ti. Однако для $RKTF$ стехиометрический коэффициент $O/F = 0.2$, что значительно меньше, чем для образцов $KWOF$, где $O/F = 1$, что может послужить причиной появления новых оптических свойств.

Крупные (6 x 8 x 1.5 мм) оптически прозрачные кристаллы Rb_2KTiOF_5 (Рисунок 2.3-а) были выращены и аттестованы в институте геологии и минералогии СО РАН города Новосибирска. Выращивание проводилось методом медленной кристаллизации.

Выращенные монокристаллы были сертифицированы рентгеноструктурным анализом с помощью метода Дебая-Шеррера, подробно метод аттестации был описан в работе [18].

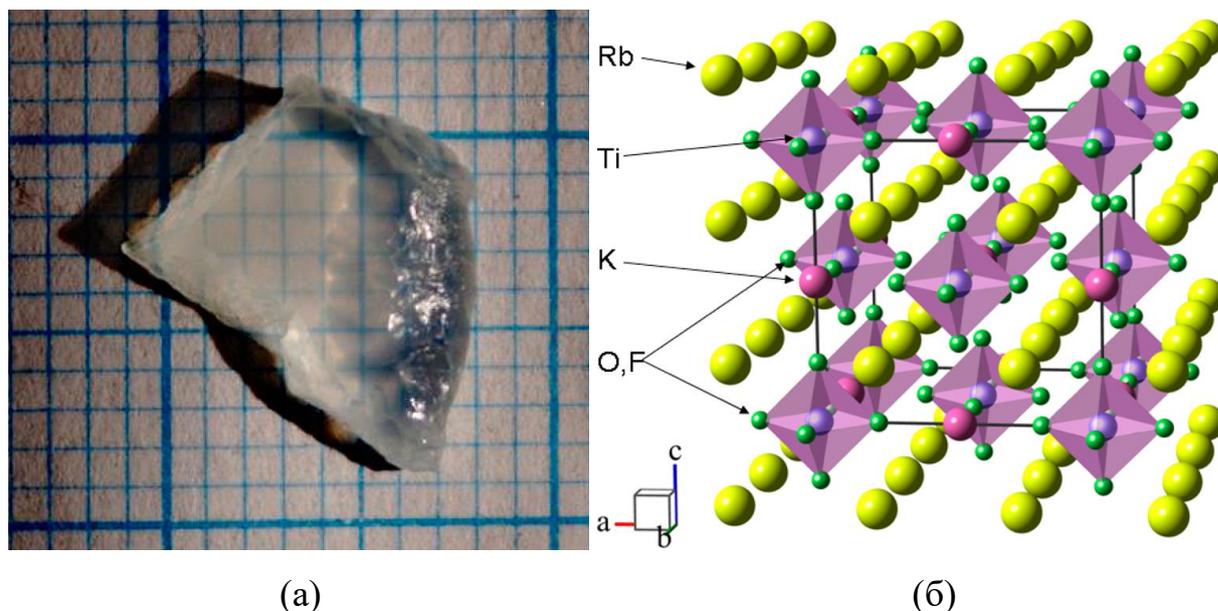


Рисунок 2.3. (а) - Монокристалл $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ размером 6 x 8 x 1.5 мм, выращенный методом медленной кристаллизации. (б) - Кристаллическая структура $\text{G0-Rb}_2\text{KTiOF}_5$ при комнатной температуре. Элементарная ячейка выделена. Одинокие атомы фтора и кислорода опущены для ясности [18].

Таблица 2.2. Основные литературные данные о кристаллах $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$

Параметр	Значение
Ширина запрещенной зоны E_g	3.87 эВ
Зона оптической прозрачности	250 – 9000 нм
Структура при комнатной T	Кубическая
Пространственная группа, Z	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 4
Температура фазового перехода	215 К
Структура (при $T < 215$ К)	Тетрагональная
Пространственная группа, Z (при $T < 215$ К)	I4/m , Z = 10
Количество смешанных позиций O/F	2

При комнатной температуре анионная подрешетка RKTF полностью разупорядочена: кубическая модификация G0 , пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $Z=4$ (Рисунок 2.3-б). При охлаждении происходит ряд низкотемпературных фазовых переходов к более низкосимметричным модификациям RKTF . Первый фазовый переход к низкотемпературной тетрагональной модификации G1 (пространственная группа $\text{I4} / \text{m}$, $Z = 10$) происходит при $T = 215\text{K}$ [61, 62].

Основные известные из литературных источников параметры кристалла представлены в таблице 2.2.

Для высокотемпературной фазы G0 монокристаллов RКТF известны определенные оптические и люминесцентные свойства: диапазон прозрачности на уровне 5% охватывает спектральный диапазон 0,31-9,0 мкм (толщина образца $d = 0,85$ мм, $T = 300\text{K}$), энергия оптической запрещенной зоны $E_{og} = 3,87$ эВ.

2.1.3. Оксифторидный кристалл $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$

Кристаллы $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ были выращены и аттестованы в институте геологии и минералогии СО РАН города Новосибирска. Образцы получены методом спонтанной кристаллизации из расплава. Синтез проводился из безводных ZnF_2 и CsF , а также прокаленного при температуре 600°C MoO_3 , взятых в стехиометрических соотношениях [14].

Кристаллы были аттестованы методом рентгеноструктурного анализа. Было установлено, что при комнатной температуре кристаллы обладают кубической кристаллической структурой с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$ (Рисунок 2.4). Основные известные из литературных источников параметры кристалла представлены в таблице 2.3.

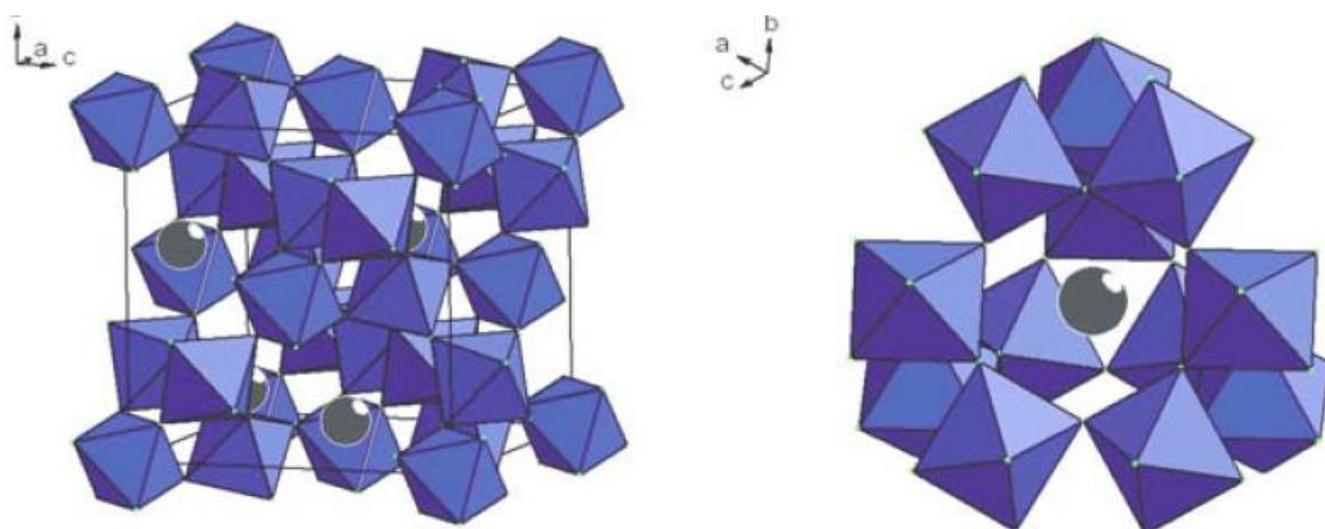


Рисунок 2.4. Структура $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$: $\text{Zn}(\text{Mo})\text{O}_3\text{F}_3$ [19].

Таблица 2.3. Основные литературные данные о кристаллах $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$

Параметр	Значение
Ширина запрещенной зоны E_g	4.2 эВ
Зона оптической прозрачности	Нет данных
Структура при комнатной T	Кубическая
Пространственная группа, Z	Fd3m, 8
Температура фазового перехода	Не обнаружены
Количество смешанных позиций O/F	Не изучалось

2.2. Методы исследования

Экспериментальные данные, представленные в данной работе, получены в основном в лаборатории физики твердого тела кафедры экспериментальной физики физико-технологического института УрФУ. Также в работе представлены данные, полученные с установки SUPERLUMI (HASYLAB, DESY) Германия со станции время-разрешенной спектроскопии накопителя ВЕПП-3. Также используются данные импульсной катодо-люминесценции с установки на базе электронного ускорителя типа Радан-303А Института физики Тартуского университета (Эстония).

Для изучения люминесцентно оптических свойств образцов кристаллов $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ применялись следующие методы:

- 1) Абсорбационная спектроскопия;
- 2) Фотолюминесценция и возбуждение фотолюминесценции в области видимого света и мягкого ультрафиолета при температурах 90 – 500 К;
- 3) Рентгенолюминесценция при температурах 8 – 400 К;
- 4) Кривые термовысвечивания при возбуждении в рентгеновской области и видимым – УФ светом;
- 5) Фотолюминесценция при возбуждении в области вакуумного ультрафиолета при температуре 8 К;
- 6) Время разрешенная импульсная катодолюминесценция (ICL).

2.2.1. Установка по исследованию фотолюминесценции

На рисунке 2.5 представлена функциональная схема автоматизированной установки для измерения фотолюминесценции, деталильные характеристики установки и методы работы на ней приводятся в [63]. На установке возможно получение следующих исследовательских данных: спектров фотолюминесценции ФЛ (область энергий 1.0-6.0 эВ); спектров возбуждения фотолюминесценции ВФЛ (2.5-6.0 эВ); температурных зависимостей фотолюминесценции (80-600 К).

Регистрация люминесценции проводится фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-106. Рабочий диапазон температур составляет 10-600 К. Чтобы этого достичь, применяется вакуумный криостат для работы с криогенными жидкостями, для охлаждения образца – жидкий азот (температура кипения 78 К) или жидкий гелий (температура кипения 4.2 К). В качестве источников возбуждения применяется дейтериевая лампа мощностью 400 Вт со сплошным спектром излучения в УФ-области. Температура образца в криостате контролируется в диапазоне температур 80-520 К платиновым термометром сопротивления типа HRTS-5760-B-T-1-12 с точностью 1 %, а изменяется с применением внешнего нагревателя, вставляемого в кристаллодержатель. Проведение измерений осуществляется по специально разработанной программе LUMDRIVE, задаваемой с ПЭВМ.

Кроме того, установка позволяет получать данные о температурных зависимостях интенсивности ФЛ и РЛ.

- диапазон измерения от 90 К до 500 К;
- точность измерения температуры 1 % определяется точностными характеристиками платинового термометра;
- скорость нагрева 0.33 К/с;

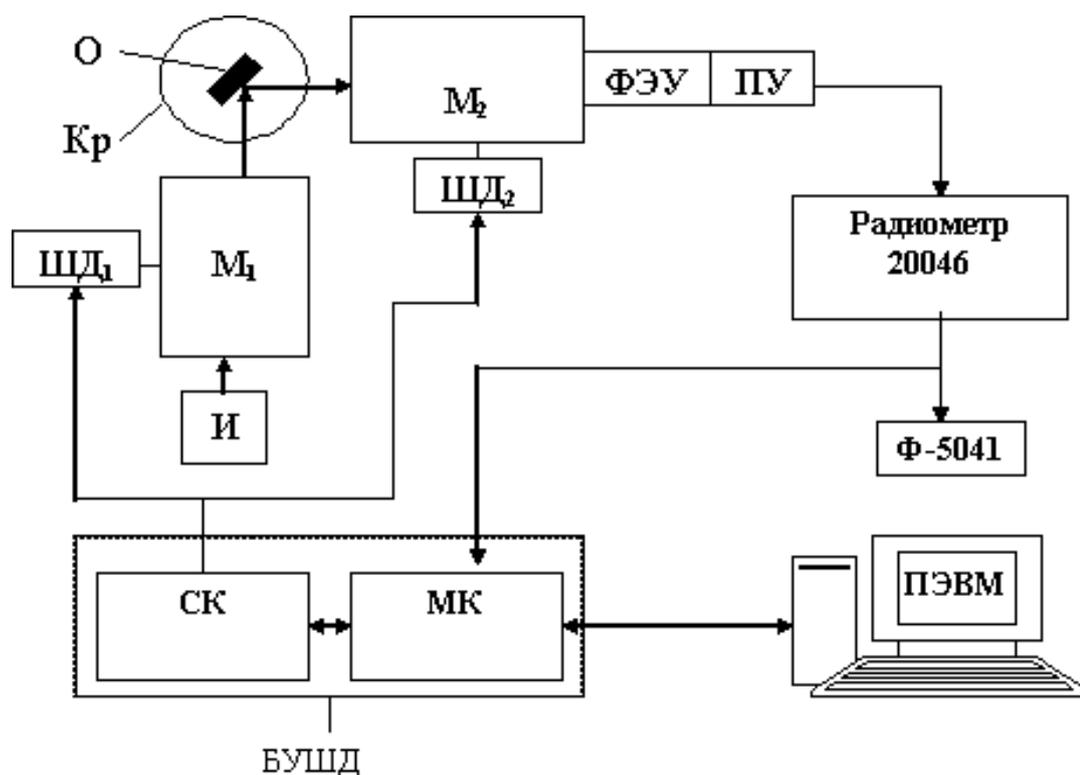


Рисунок 2.5 Функциональная схема автоматизированной установки для исследования фотолюминесценции. Где, И - источник света; М1, М2 - монохроматоры типа ДМР-4; ШД - шаговые двигатели; Кр - азотный криостат; О - образец; ФЭУ - фотоэлектронные умножители; радиометр 20046 включает в себя дискриминатор, усилитель-формирователь выходного сигнала и высоковольтный блок питания ФЭУ; Ф-5041 – вспомогательный частотомер; ПУ – предварительный усилитель; СК – силовой коммутатор; МК - микроконтроллер; БУШД - блок управления шаговыми двигателями [63].

2.2.2. Установка по исследованию рентгенолюминесценции и термостимулированной люминесценции

Структурная схема экспериментальной установки приведена на Рисунок 2.6. Установка позволяет проводить измерения спектров рентгенолюминесценции твердых тел в ультрафиолетовой и видимой области спектра, т.е. в области длин волн 200-800 нм при температуре образца 80-600 К [64] детальные характеристики

установки и методы работы на ней приводятся в [63]. Спектральный диапазон определяется типами монохроматора и фотоэлектронного умножителя. Кроме того, нижняя граница определяется поглощением ультрафиолетового света в воздухе (внутримолекулярные переходы в кислороде при $\lambda < 185$ нм).

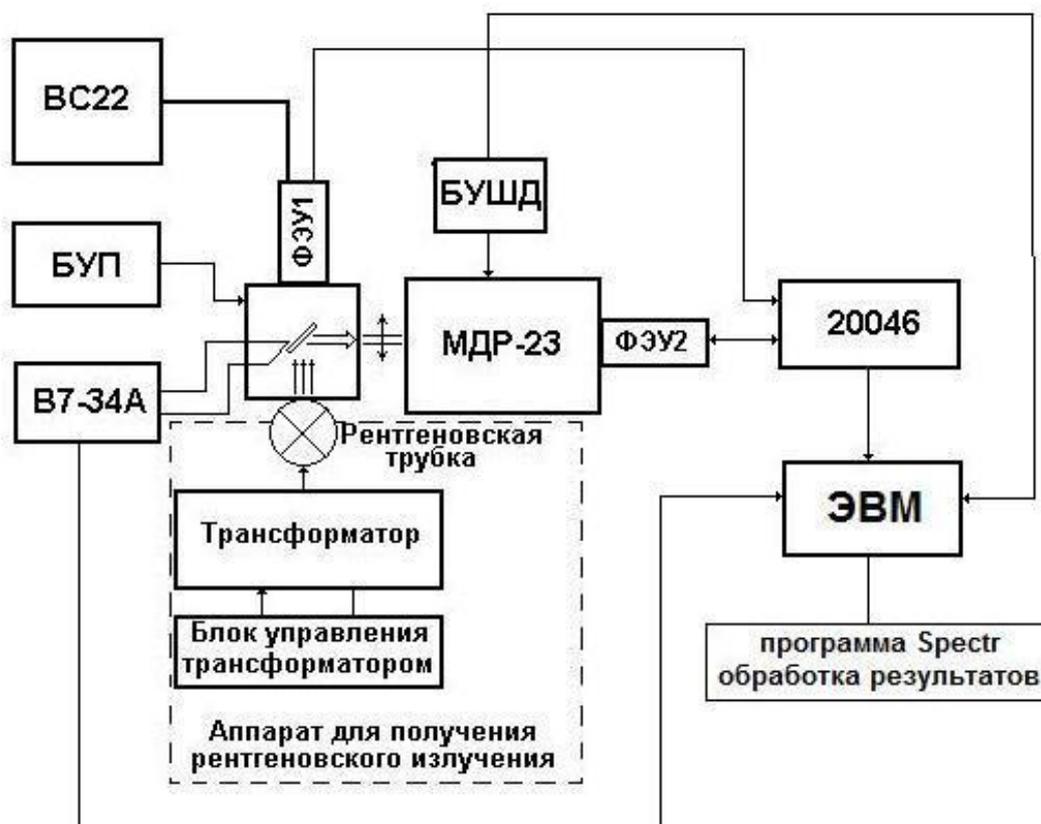


Рисунок 2.6. Структурная схема установки для измерения спектров рентгенолюминесценции и термостимулированной люминесценции

Аппарат для получения рентгеновского излучения типа УРС-55А состоит из блока управления, трансформатора напряжения и рентгеновской трубки типа БСВ-2. Напряжение на трубке 40 – 55 кВ, ток 10 – 14 мА. Криостат вакуумный предназначен для размещения исследуемого образца и создания необходимых температурных режимов эксперимента; он содержит входное окно из тонкой бериллиевой фольги, и три кварцевых оптических окна. Монохроматор решетчатый типа МДР-23 (решетка 1200 штрихов/мм, обратная линейная дисперсия 10 Å/мм). Блок управления шаговым двигателем (БУШД). ФЭУ1 -

фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-39, ФЭУ2 – фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-106. Прибор ROBOTRON 20046 обеспечивает дискриминацию нижнего уровня, усиление сигнала с ФЭУ и формирование выходного сигнала для АЦП. Блок управления нагревателем обеспечивает линейный нагрев образца в криостате с определенной скоростью. Вольтметр В7-34А предназначен для измерения падения напряжения на температурном датчике. ВС-22 - выпрямитель стабилизированный обеспечивает выдачу на ФЭУ1 высоковольтного напряжения (1600 – 1800 В).

2.2.3. Исследования с временным разрешением

Импульсная катодолюминесценция (Тарту, Эстония)

Эксперименты по катодолюминесцентной спектроскопии были проведены в лаборатории катодолюминесцентной спектроскопии Института физики университета г. Тарту (Эстония). Энергия непрерывного электронного пучка, падающего на образец, варьировалась в пределах 5–20 кэВ, ток пучка составлял от 50 нА до 1 мкА, а площадь облучаемого пятна на образце имела значение $\sim 0,5 \text{ мм}^2$. Спектры люминесценции записывались с помощью двух монохроматоров одновременно. Для области энергий фотонов 4.5 – 12 эВ использовался двойной вакуумный монохроматор на дифракционных решетках с солнечно-слепым ФЭУ Hamamatsu R6838 в качестве детектора. Для области энергий 1.5 – 6 эВ использовался либо монохроматор ДМР-4 и блок счета фотонов Hamamatsu H6240, либо спектрограф ARC Spectra Pro-308i и CCD камера.

Образец размещался в гелиевом вакуумном криостате, что позволяло регулировать температуру в пределах 5–410 К с помощью термоконтроллера Lakeshore 331. Откачка камеры с образцом вакуумного монохроматора и электронной пушки производилась сорбционным насосом, охлаждаемым жидким азотом, при этом остаточное давление составляло не более 5×10^{-7} Торр. Для записи кривых термостимулированной люминесценции образец облучался электронным пучком при температуре 5 К, а затем нагревался линейно со

скоростью 10 К/мин. При этом одновременно регистрировалось два сигнала. Первый соответствовал интегральному сигналу по спектру ТСЛ в спектральном диапазоне 1,5–6 эВ, который записывался с помощью блока счета фотонов Hamamatsu H6240, установленного на кварцевое окно, выходящее непосредственно в камеру с образцом. А второй записывался через монохроматор ДМР-4 и соответствовал ТСЛ в узкой спектральной области. При использовании спектрографа ARC и CCD камеры вместо второго сигнала использовалась возможность получать спектры излучения ТСЛ при прохождении заданного диапазона температур (соответствующего пику в интегральной кривой термовысвечивания).

Станция ВУФ спектроскопии SUPERLUMI (Гамбург, Германия)

Часть экспериментальных результатов, представленных в настоящей работе, получены на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) синхротрона DESY (Deutsche Elektronen-Synchrotron) (г. Гамбург, Германия) [65–66].

Станция SUPERLUMI расположена на канале синхротронного излучения накопителя DORIS III, имеющего радиус орбиты 289.2 м. Импульсы синхротронного излучения имели гауссову форму ($FWHM = 120$ пс) с периодом повторения 482 или 192 нс в зависимости от рабочего режима накопителя. Система регистрации позволяла проводить измерения кривых кинетики затухания люминесценции в различных спектральных точках при селективном фотовозбуждении от 3.7 до 35 эВ, а также запись люминесценции в диапазоне от 1.0 до 10.5 эВ и спектров фотовозбуждения люминесценции в нескольких временных окнах шириной Δt , задержанных относительно импульса возбуждения на время δt . В настоящей работе использовались два независимых временных окна: первое с параметрами $\Delta t_1, \delta t_1$, выделяющее быстрый компонент кинетики затухания люминесценции, и $\Delta t_2, \delta t_2$, выделяющее медленный компонент кинетики. Параметры окон устанавливались исходя из формы кинетики затухания люминесценции. Одновременно с время-разрешёнными спектрами

регистрировался спектр без временного разрешения, а также спектр отражения (по отдельной оптической схеме). Измерения проводились как при комнатной температуре, так и при температуре 8 - 10 К.

Станция канала синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3

Представленные в настоящей работе исследования спектров рентгенолюминесценции (РЛ) для кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ были выполнены на станции люминесцентной спектроскопии с временным разрешением канала синхротронного излучения (СИ) накопителя встречных электрон-позитронных пучков ВЭПП-3 Международного центра СИ в Институте ядерной физики им. Будкера СО РАН (г. Новосибирск).

Длина орбиты накопителя ВЭПП-3 составляет 74,4 м, максимальная энергия 2 ГэВ. Все работы на станциях СИ проводятся на электронном пучке. Спектр СИ на выходе из канала охватывает рентгеновский диапазон, энергия фотонов на образце составляла 3-62 кэВ. Экспериментальная станция люминесцентной спектроскопии с временным разрешением разработана и запущена в работу в 1989 г. Э.И. Зининым совместно с В.А. Пустоваровым и А.Л. Рогалевым. Система регистрации на станции реализована с использованием стробоскопического метода электронно-оптической хронографии на основе диссектора ЛИ-602 и монохроматора МДР-23 с дифракционной решеткой 600 штрихов/мм. Станция автоматизирована на базе персонального компьютера и электронных блоков в стандарте КАМАК и «Вишня», разработанных в ИЯФ СО РАН (рис. 2.2). Вся управляющая аппаратура, используемая оператором во время проведения экспериментов, вынесена из бункера СИ в отдельную комнату. Детальное описание установки и методы работы на ней представлены в [68–70].

3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ $K_3WO_3F_3$

Для кристаллов $K_3WO_3F_3$ (KWO_F) были изучены спектры люминесценции в области 1.2 – 6.2 эВ и кинетики затухания люминесценции при возбуждении от импульсного источника УФ излучения видимым и ультрафиолетовым светом (ФЛ) и рентгеновским излучением (РЛ). Также получены спектры возбуждения ФЛ в широкой области энергий (3.7 – 21 эВ) с применением синхротронного излучения при температуре $T = 8$ К. Для различных полос люминесценции измерены температурные зависимости выхода люминесценции. Изучены кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) при возбуждении рентгеновским излучением в области температур 95 – 300К [30].

Перед началом рассмотрения экспериментальных результатов следует упомянуть основные структурные особенности кристаллов KWO_F. Анионная подрешётка KWO_F так же, как и у других оксифторидов демонстрирует сильные локальные искажения, вызванные разной степенью ионизации кислорода и фтора, в данном образце соотношение $O/F = 1$, что с геометрической точки зрения является причиной наиболее сильных искажений локальной структуры. Такая нецентросимметричная структура может являться оптимальной для создания низко симметричных комплексных соединений, обладающих редкими свойствами. Для образцов KWO_F известно, что при комнатной температуре анионная подрешетка упорядочена, параметры кристаллической структуры – моноклинная модификация G2, пространственная группа Cm , $Z = 4$. При нагревании образцов наблюдается серия высокотемпературных фазовых переходов в более высоко симметричные модификации. Фазовый переход $G0 \rightarrow G1$ происходит при температуре $T = 452$ К из кубической фазы G0 с параметрами (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) в тетрагональную фазу G1 с параметрами (пространственная группа $I4/m$, $Z = 10$). Следующий фазовый переход $G1 \rightarrow G2$ наблюдается при температуре $T = 414$ К из фазы G1 с тетрагональной структурой кристаллической решетки в фазу G2, где

структура кристаллической решетки становится моноклинной с параметрами (пространственная группа Cm , $Z = 4$). При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры фазовых переходов не обнаружено. Также отсутствуют литературные данные о наличии других фазовых переходов при дальнейшем охлаждении кристаллов KWOF.

Литературные данные об оптических свойствах, например оптическая прозрачность на уровне выше 5% охватывающая диапазон 0.3 – 9.4 мкм, так же, как и оптическая ширина запрещенной зоны $E_g^o = 4.32$ эВ, измерены только для фазы G2 при комнатной температуре.

Важно отметить, что в литературных данных, подробно изложенных в главе 1 настоящей работы, указано о присутствии по крайней мере двух смешанных позиций Me – O/F в анионных комплексах $[WO_3F_3]^{3-}$, что должно, несомненно, сказаться на люминесцентных свойствах кристаллов.

3.1. Фотолюминесцентные свойства $K_3WO_3F_3$

Для кристаллов KWOF были проведены измерения фотолюминесценции (Рисунок 3.1 и Рисунок 3.2) и возбуждения фотолюминесценции (Рисунок 3.4 и Рисунок 3.5) при температурах $T = 8$ (Рисунок 3.5), 95 (Рисунок 3.2, Рисунок 3.4 – 2, 3) и 293 К (Рисунок 3.1, Рисунок 3.4 – 1).

На рисунке 3.1 показаны спектры люминесценции кристаллов KWOF записанные при температуре $T = 293$ К, при возбуждении фотонами энергией 4.2, 4.7 и 5.2 эВ. Энергия возбуждения выбиралась исходя из максимумов интенсивности возбуждения фотолюминесценции, наблюдаемых в эксперименте. Все представленные спектры для удобства сравнения нормированы на максимум интенсивности.

Следует отметить, что действительная интенсивность полосы люминесценции при возбуждении фотонами энергией 4.2 эВ значительно больше по сравнению с полосами фотолюминесценции при возбуждении энергиями 4.7 и

особенно 5.2 эВ. Как видно из рисунке 3.1, спектры фотолюминесценции имеют комплексную природу и сосредоточены в энергетическом диапазоне от 2.0 до 3.0 эВ.

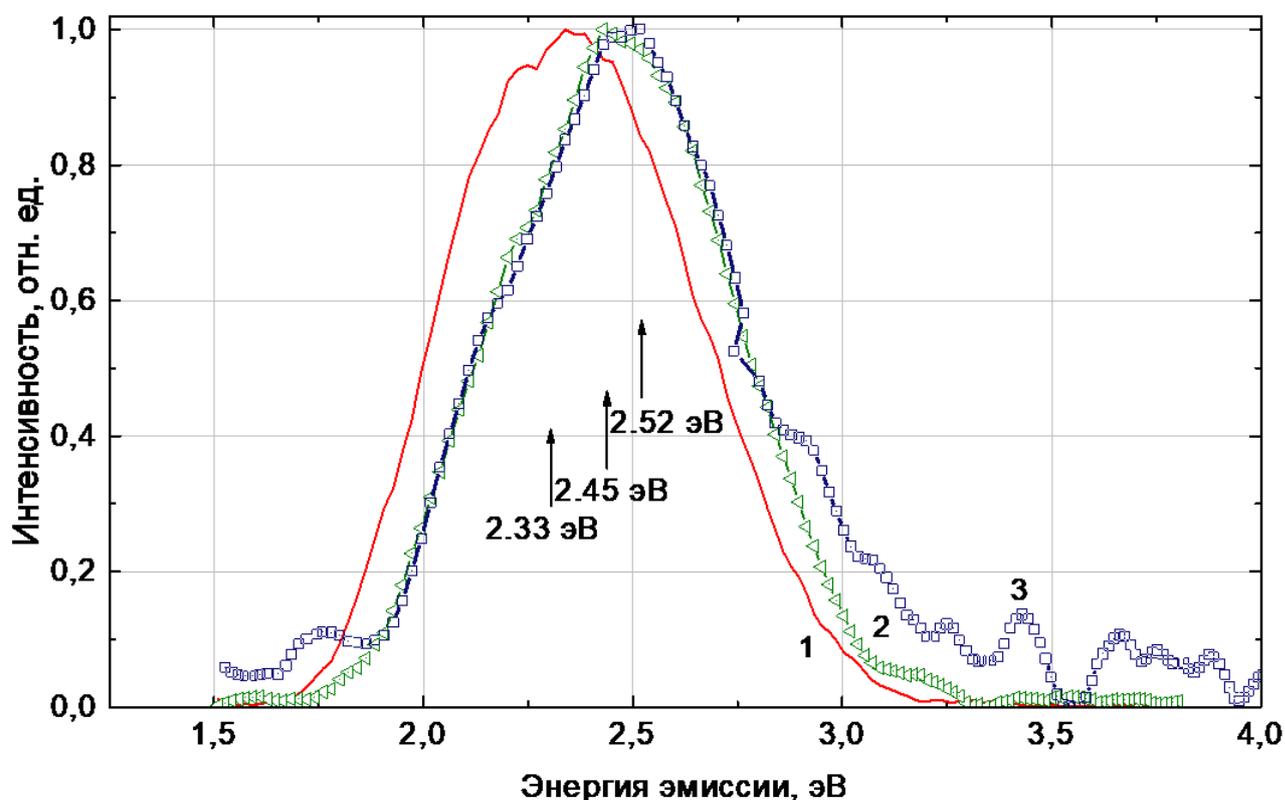


Рисунок 3.1. Нормализованные спектры ФЛ кристаллов $K_3WO_3F_3$, $T = 293$ К. Энергия возбуждения $E_{вз} = 4.2$ (1), 4.7 (2) и 5.2 (3) эВ. Вертикальными стрелками обозначены положения максимумов полос люминесценции.

На рисунке 3.2 показаны спектры люминесценции кристаллов KWO_6F , записанные при температуре $T = 95$ К, при возбуждении фотонами энергией 4.2, 4.7 и 5.2 эВ. Все записанные спектры люминесценции нормированы по максимальной интенсивности.

Как видно из рисунка 3.2, спектры фотолюминесценции, записанные при температуре жидкого гелия, проявляют практически идентичные свойства как и при комнатной температуре, а также обладают комплексной природой свечения; энергетический диапазон, в котором проявляются максимумы фотолюминесценции остался прежним от 2.0 до 3.0 эВ, однако наблюдается

существенное различие в свойствах люминесценции при изменении температуры. Максимум при возбуждении фотонами $E_{вз} = 4.2$ эВ не изменился и находится в $E_{эм} = 2.33$ эВ (Рисунок 3.2 – 1). В случае с максимумом при возбуждении энергиями $E_{вз} = 4.7$ эВ (Рисунок 3.2 – 2) произошел сдвиг в более высокоэнергетическую область спектра приблизительно на 0.07 эВ. Схожее поведение наблюдается и для максимума при возбуждении энергиями $E_{вз} = 5.2$ эВ; его положения в спектре при $T = 293$ К составляет 2.52 эВ, а в спектре ФЛ при $T = 95$ К составляет 2.68 эВ, то есть сдвиг в более коротковолновую область составил 0.16 эВ.

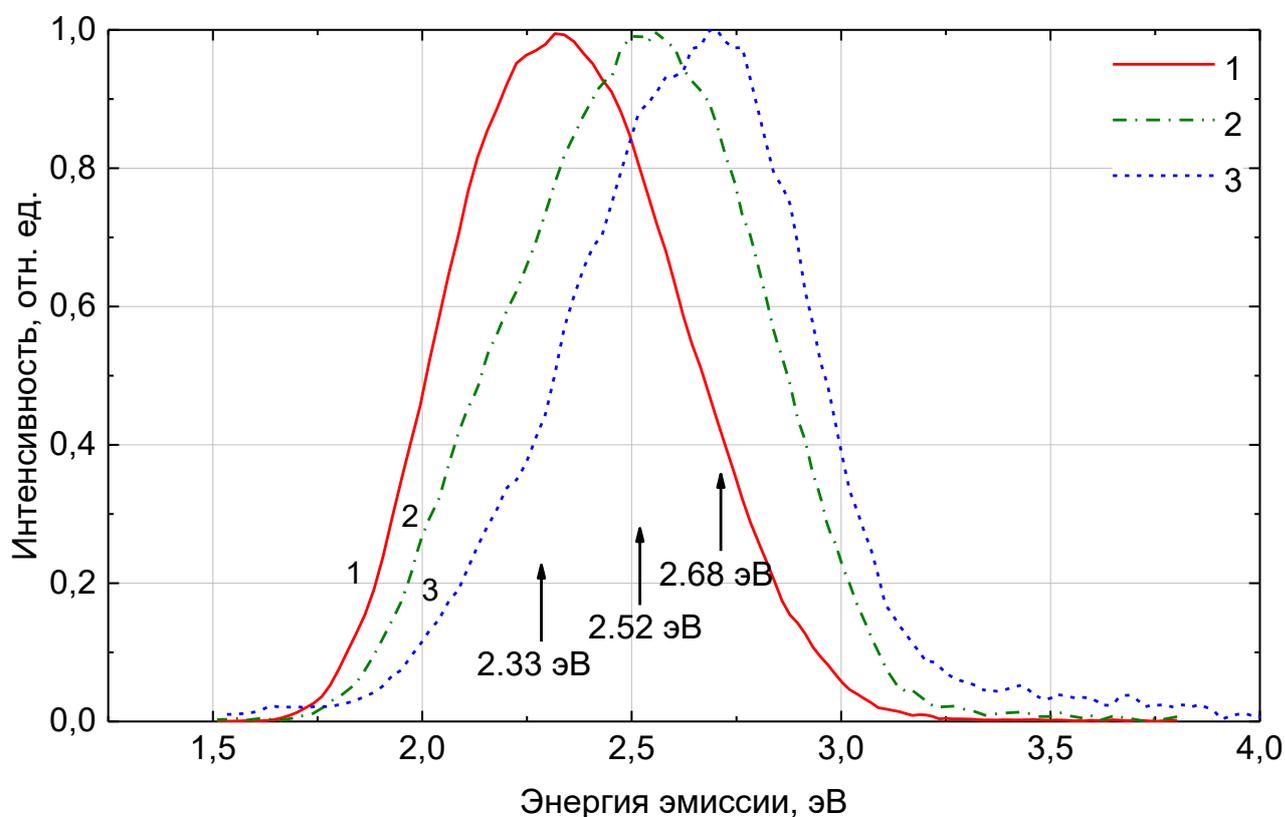


Рисунок 3.2. Нормализованные спектры люминесценции для кристаллов $K_3WO_3F_3$, записанные при температуре $T = 95$ К. Энергия возбуждения $E_{вз} = 4.2$ (1), 4.7 (2) и 5.2 (3) эВ. Вертикальными стрелками обозначены положения максимумов полос люминесценции.

Как при комнатной температуре, так и при $T=8$ К, наблюдается зависимость положения полосы в спектре фотолюминесценции от энергии возбуждающих фотонов, что является дополнительным подтверждением гипотезы о комплексной природе люминесцентной полосы, состоящей из нескольких близко

расположенных элементарных полос люминесценции эффективно возбуждающихся при различных энергиях $E_{вз}$.

В главе 1 было указано, что при оценке структуры образцов KWO₂F кристаллов, было обнаружено присутствие нескольких различных вариантов симметрии иона [WO₃F₃]³⁺ (Рисунок 3.3): меридиональная ромбическая симметрия и лицевая тригональная симметрия, в зависимости от расположения атомов F/O. Это указывает на то, что при различных энергиях возбуждения, возникает люминесценция за счет электронных переходов в октаэдрах WO₃F₃ с различными локальными искажениями.

При понижении температуры от комнатной до температуры жидкого азота наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции, что указывает на присутствие конкурирующих процессов релаксации электронных возбуждений.

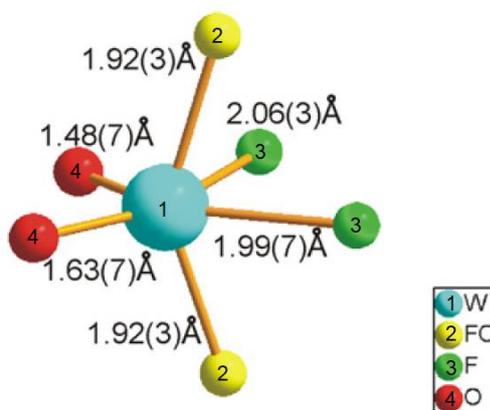


Рисунок 3.3. Модель анионного комплекс [WO₃F₃]³⁻ полученная в работе [71]. Модель наглядно представляет присутствие двух симметрий иона, желтым цветом обозначены смешенные позиции OF.

Спектры возбуждения люминесценции (Рисунок 3.4) были записаны в области длинноволнового края фундаментального поглощения и при температурах $T = 95$ и 293 К как для основной комплексной полосы 2.4 эВ, так и для полосы 3.2 эВ, которая ранее не проявлялась в спектрах фотолюминесценции, однако была обнаружена при изучении кристаллов методом время-разрешённой спектроскопии.

Спектры ВФЛ нормированы по интенсивности для удобства сравнения, действительная эффективность возбуждения в полосе 5.2 эВ более чем на порядок ниже в сравнении с эффективностью на ДКФП.

Спектры возбуждения фотолюминесценции обладают следующими общими свойствами:

1. Эффективное возбуждение полосы ФЛ $E_{эм} = 2.4$ эВ при $T = 95$ и 293 К происходит только в области ДКФП кристаллов KWOF, в тоже время возбуждение в области прозрачности кристаллов не приводит к появлению ФЛ.
2. Максимум эффективности возбуждения полосы ФЛ 3.2 эВ при $T = 95$ К происходит в области межзонных переходов, при $E_{вз} = 5.3$ эВ, в области ДКФП наблюдается полоса с эффективностью порядка 50% от максимума. Как и для полосы ФЛ $E_{эм} = 2.4$ эВ, у коротковолновой полосы 3.2 эВ не наблюдаются эффективного возбуждения в области прозрачности кристалла.
3. Для кристаллов KWOF характерно значительное (более 0.2 эВ при снижении температуры от 293 К до 95 К) смещение полосы возбуждения ФЛ вместе с со смещением ДКФП в сторону более высоких энергий при охлаждении. Такие же особенности поведения спектров ВФЛ при снижении температуры наблюдаются в кристаллах вольфраматов и молибдатов, описанные в главе 1. Собственное свечение вольфраматов/молибдатов обычно приписывается к излучательной релаксации экситоно-подобных возбуждений, локализованных на анионных комплексах WO_6 или WO_4 [38]. На основе этого можно выдвинуть предположение о схожей наблюдаемой природе люминесценции в кристаллах KWOF.
4. В спектрах ВФЛ полосы 2.4 эВ наблюдается резкий спад эффективности возбуждения до 30% и ниже от максимума, при энергиях возбуждения 4.5 эВ. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения до 5.5 эВ эффективность возбуждения продолжает резко снижаться до 10% и ниже.
В свою очередь для спектров ВФЛ полосы 3.2 эВ при 5.3 эВ наблюдается максимум эффективности возбуждения ФЛ; данная особенность значительно

повышает возможности по селективному возбуждению различных полос люминесценции.

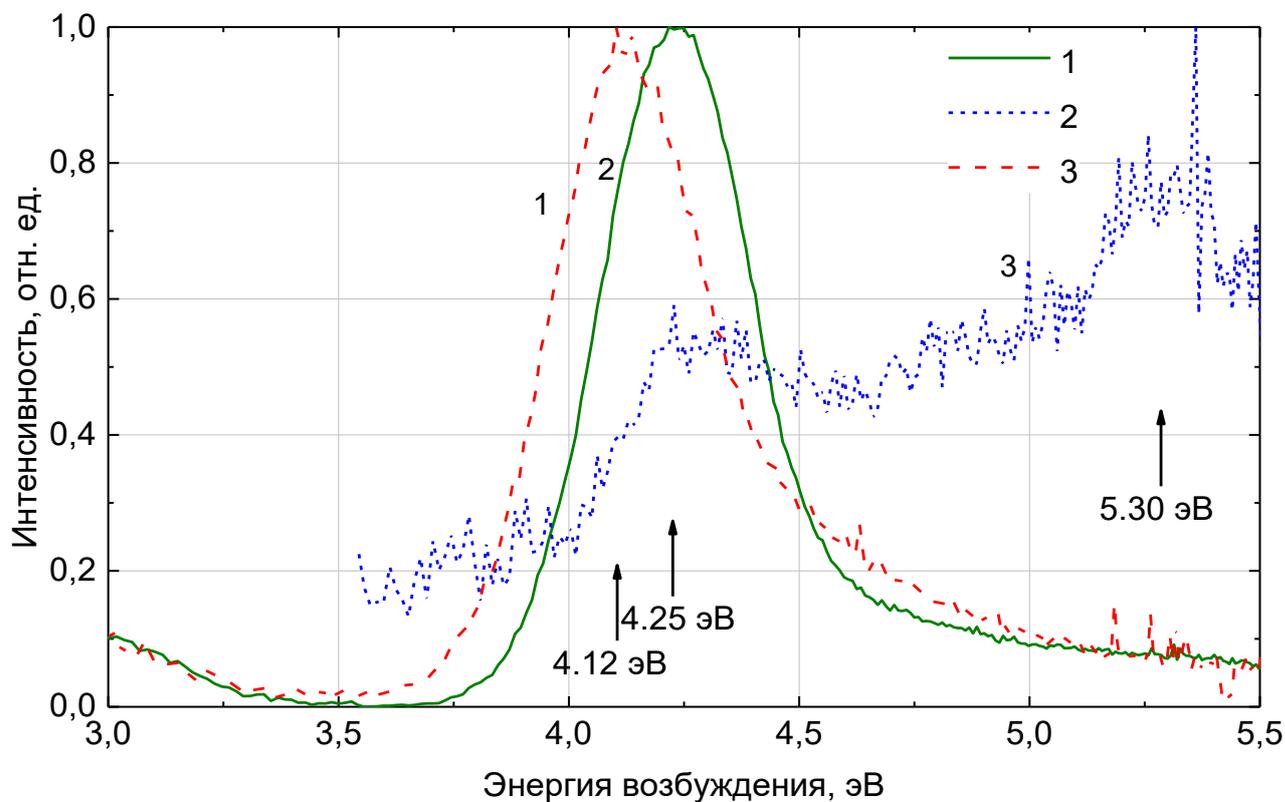


Рисунок 3.4. Спектры возбуждения ФЛ $K_3WO_3F_3$ при $T = 95$ (2, 3), 293 (1) К. Энергия эмиссии $E_{эм} = 2.4$ (1, 3) и 3.2 (2) эВ.

На рисунке 3.5 (кривые 1 и 2) представлены спектры возбуждения фотолюминесценции, записанные в диапазоне энергий $E_{вз} = 3.7 - 21$ эВ для кристаллов $KWOF$ при температуре $T = 8$ К, $E_{эм} = 2.40$ (кривая 1) и 3.2 (кривая 2). Выбор полос, в которых измерялись спектры ВФЛ продиктован данными, полученными при измерении ФЛ (Рисунок 3.1 и Рисунок 3.2).

На рисунке 3.5 – 1 видно, что для полосы $E_{эм} = 2.4$ эВ основной максимум эффективности возбуждения ФЛ приходится на длинноволновый край фундаментального поглощения, а далее, в области вакуумного ультрафиолета, эффективность возбуждения низкая, что говорит о неэффективности транспорта зонных носителей заряда и присутствии конкурирующих каналов захвата с последующей безызлучательной рекомбинацией на дефектах или поверхности кристалла.

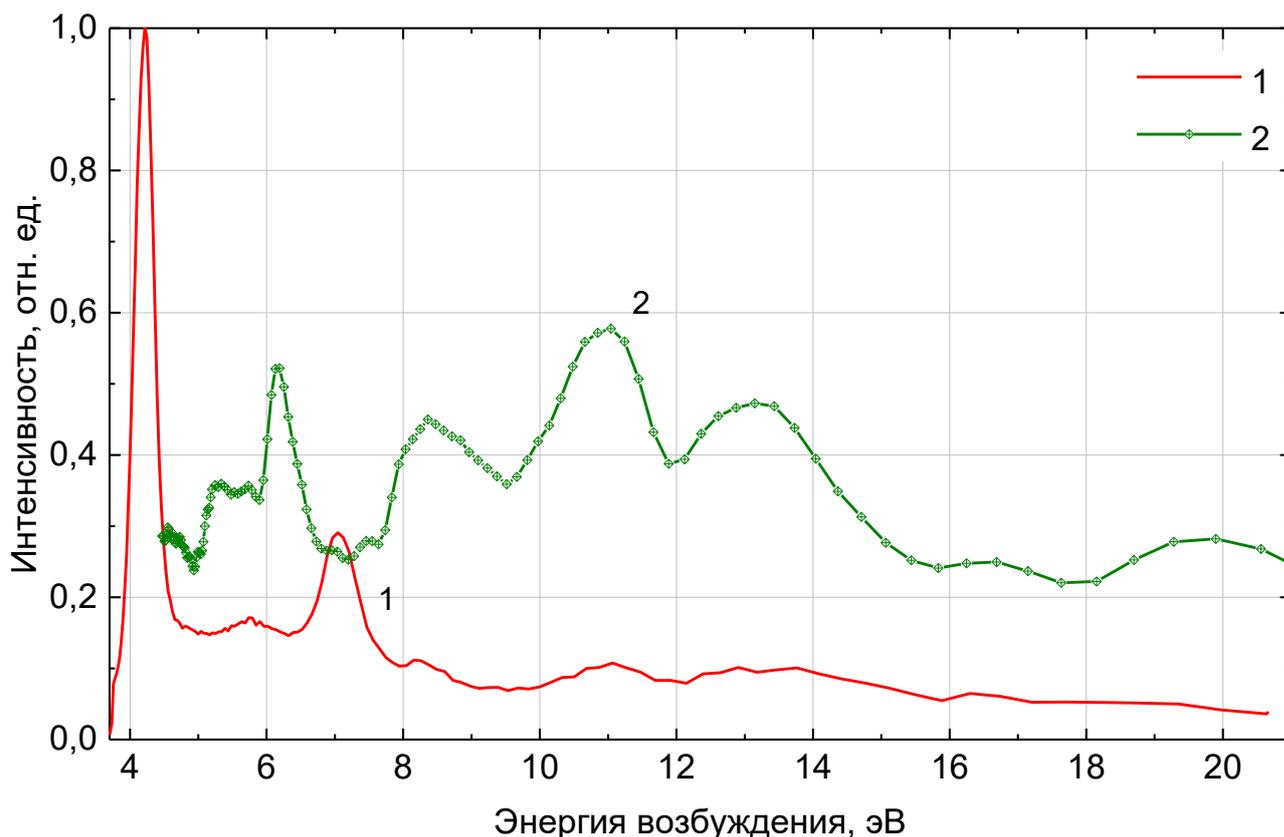


Рисунок 3.5. Спектры возбуждения ФЛ в широкой области спектра кристаллов $K_3WO_3F_3$ з при температуре $T = 8$ К в полосах эмиссии $E_{эм} = 2.40$ (1) и 3.2 (2) эВ.

На рисунке 3.5 – 2 представлен спектр ВФЛ для полосы $E_{эм} = 3.2$ эВ. Спектр был нормирован и разделен на 3 для удобства представления. Диапазон энергий ограничен снизу 4.5 эВ, что не позволяет оценить эффективность возбуждения возле ДКФП. Однако по данным ВФЛ спектроскопии в диапазоне от 3.5 до 5.5 эВ эффективность возбуждения в этой области низкая и увеличивается к 5.3 эВ, что соответствует первому слабовыраженному максимуму на спектре ВФЛ в широкой области. Первый высокоинтенсивный максимум в спектре ВФЛ для полосы 3.2 эВ наблюдается при 6.2 эВ, а в области 7 эВ наблюдается значительный спад эффективности. Поведение полос ВФЛ при энергиях от 6 до 8 эВ значительно различается, фактически наблюдается противофазное взаимодействие, наиболее ярко выраженное в области 7 эВ, где для спектра ВФЛ 2.4 эВ наблюдается второй по интенсивности максимум, а в спектре ВФЛ 3.2 эВ минимальная эффективность возбуждения вплоть до 16 эВ.

Отметим, что для обоих спектров ВФЛ характерна низкая эффективность возбуждения в области выше 15 эВ, что указывает на отсутствие эффекта размножения электронных возбуждений.

На рисунке 3.6 – 1 представлена температурная зависимость выхода ФЛ, записанная в спектрально-селективном режиме при $E_{вз} = 4.2$ эВ и $E_{эм} = 2.4$ эВ для кристаллов KWOF. Хорошо видно, что при комнатной температуре выход ФЛ составляет порядка 30% от выхода фотолюминесценции при минимальной температуре эксперимента. Тушение люминесценции продолжается при превышении температуры 293 К, вплоть до 400 К. В области 100 – 150 К наблюдается отсутствие зависимости выхода ФЛ от температуры. Данная форма кривой хорошо согласуется с классическими представлениями о процессах тушения люминесценции. Зависимость (3.1) является доминирующей в кривой температурной интенсивности выхода ФЛ, а математическое выражение зависимости (3.1) формально соответствует известному закону Мотта для температурного тушения люминесценции.

$$I(T) = A \left[1 + \omega \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (3.1)$$

где A максимальное значение $I(T)$ в наиболее низкотемпературной части действующей области спектра, ω – безразмерный пред-экспоненциальный коэффициент. E – энергия активации температурного тушения люминесценции (эВ), k_B – постоянная Больцмана (эВ/К), T – температура (К). T_1 – обозначим как характеристическую температуру процесса тушения, для которой выполняется выражение $I(T_1) = A/2$, тогда из выражения (3.1) следует:

$$T_1 = -E/k_B \ln \omega, \quad (3.2)$$

С помощью выражения (3.2), выражение (3.1) может быть записано в более удобной для численного анализа экспериментальных данных форме:

$$I(T) = A \left[1 + \exp \left(\frac{-E}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \right]^{-1}, \quad (3.3)$$

Наилучшие параметры аппроксимации кривой температурной зависимости при энергиях возбуждения и эмиссии $E_{\text{эм}} = 2.5$ эВ, $E_{\text{вз}} = 4.2$ эВ: $E = 0.2$ эВ, $T = 275$. E – энергия активации, T – характеристическая температура, при интенсивности выхода ФЛ уменьшается вдвое, A_i – амплитуда в процентах от максимальной интенсивности ФЛ при наиболее низкой температуре, наблюдаемой в эксперименте – 94%.

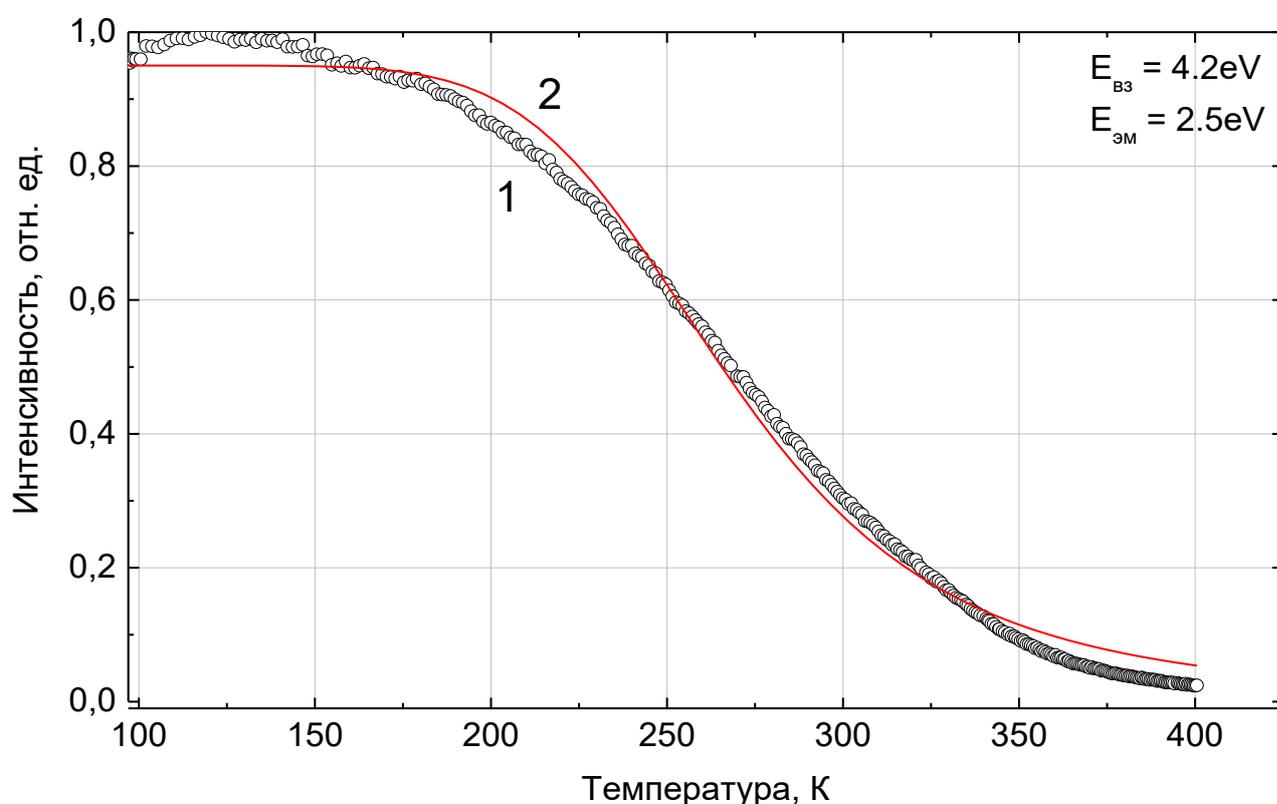


Рисунок 3.6. Температурные зависимости интенсивности выхода фотолюминесценции, записанные в спектрально-селективном режиме при $E_{\text{вз}} = 4.2$ эВ и $E_{\text{эм}} = 2.4$ эВ для кристаллов $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (1). Аппроксимация температурной зависимости по закону Мотта (2). $T_0 = 95$ К.

Следует отметить, что рассмотрение температурных зависимостей полос люминесценции 2.4 эВ и 3.2 эВ несомненно несет физический интерес и позволит конкретизировать температурные режимы, при которых проявляются те или иные процессы релаксации электронных возбуждений; однако ввиду крайне низкой

эффективности выхода ФЛ в области энергий 3.2 эВ и малого суммарного вклада полосы 3.2 эВ в спектрально-интегральном режиме измерений не представляется возможным получить такие экспериментальные данные.

3.2. Термостимулированная люминесценция $K_3WO_3F_3$

На рисунке 3.7 представлены кривые термостимулированной люминесценции, записанные при следующих параметрах $\beta = 0.33$ К/с, $T_0 = 95$ К, $D = 200$ кГр – кривая 1. Запись велась в интегральном режиме в диапазоне энергий 2.0 – 6.2 эВ (диапазон определяется спектральной чувствительностью ФЭУ-71) и в спектрально-селективном режиме в полосе 2.4 эВ – кривая 2. Для сравнения приведена температурная зависимость интенсивности выхода ФЛ в том же диапазоне температур – кривая 3.

Кривые ТСЛ имеют совпадающие максимумы при $T = 125, 150$ и 210 К, при этом определить ширину на полувысоте не представляется возможным ввиду сильного перекрытия полос ни для одной из измеренных кривых. Наблюдается перераспределение интенсивности максимумов при $T = 150$ и 210 К: в интегральном режиме интенсивность полосы при 150 К превышает более чем в 2.5 раза интенсивность полосы 210 К, что указывает на то, что свечение при 150 К происходит не только в полосе 2.4 эВ. Вероятно, освобождение низкоэнергетических ловушек происходит так же и через свечение в полосе 3.2 эВ.

Максимум при 350 К (Рисунок 3.7 – 2) сопровождается увеличением фонового уровня свечения, достигающего 20% от максимума при $T = 150$ К.

3.3. Рентгенолюминесцентные свойства $K_3WO_3F_3$

На рисунке 3.8 представлен спектр РЛ кристаллов $KWOF$ при температуре 90 К. Спектры, представленные пунктирными линиями, даны для сравнения и являются спектрами фотолюминесценции, записанные при температуре 90 К. При комнатной температуре РЛ не обнаружена, что коррелирует с результатами, полученными при изучении спектров возбуждения фотолюминесценции, так как

эффективность транспорта электронных возбуждений низкая, и наблюдается сильное тушение люминесценции при $T > 293$ К.

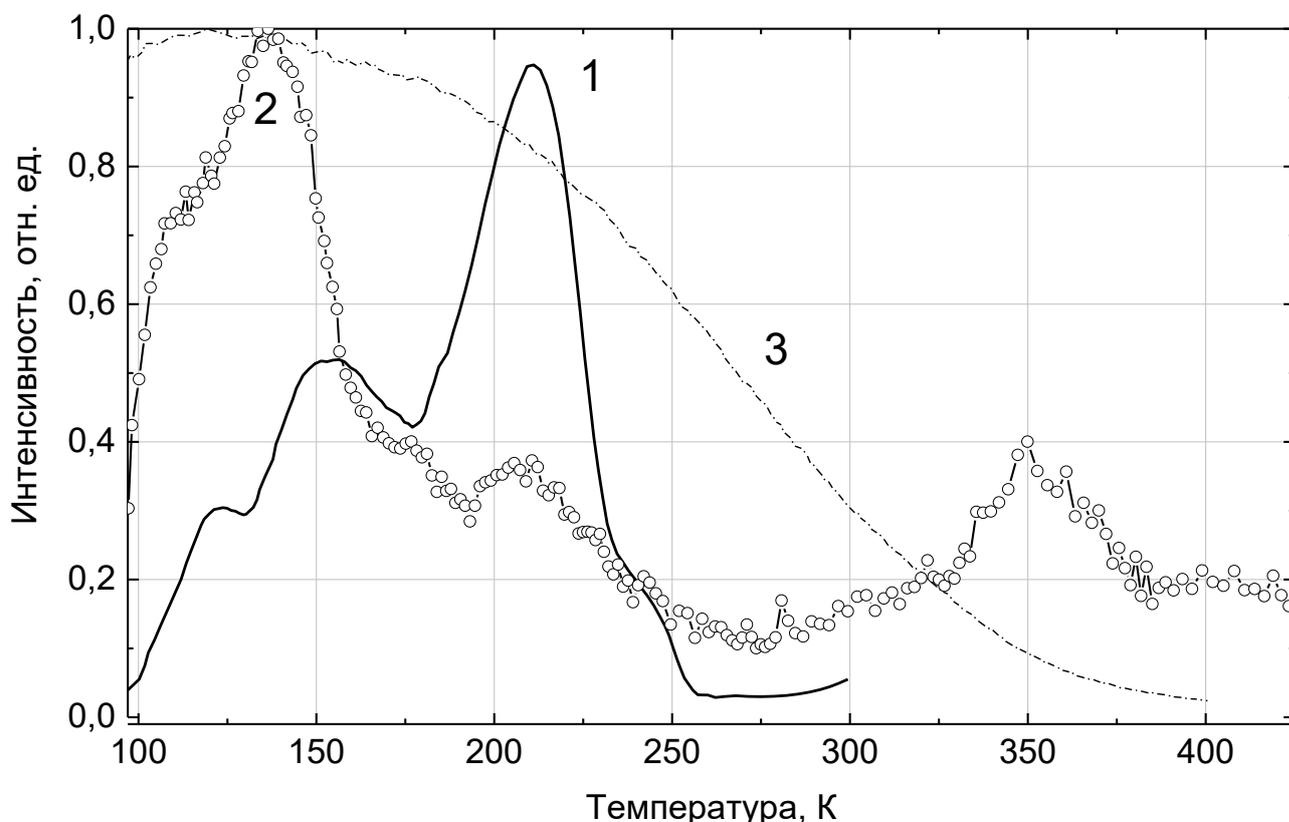


Рисунок 3.7. Кривые термовысвечивания (1, 2) и температурная зависимость ФЛ (3) кристаллов $K_3WO_3F_3$ в полосе 2.4 эВ (2, 3) и в спектрально интегральном режиме (1).

На рисунке 3.1 и рисунке 3.2 отчетливо видно, что основная люминесцентная полоса обладает комплексной природой. Если при фото возбуждении при температуре жидкого гелия наблюдался сдвиг максимума основной полосы в области 2.25 – 2.75 эВ в зависимости от энергий возбуждения (Рисунок 3.1 кривые 2-4), то в случае рентгеновского возбуждения одновременно получены две полосы с максимумом в 2.25 эВ и 2.75 эВ. Отметим, что максимум 2.25 эВ в спектрах ФЛ соответствует полосе, возбуждающейся в области 4.2 эВ, а максимум 2.75 эВ соответствует полосе с наиболее эффективным возбуждением в области 5.2 эВ.

На рисунке 3.8 так же наблюдается присутствие других слабовыраженных максимумов, однако эффективность возбуждения рентгеновским излучением для

кристаллов KWO_3F_3 крайне низкая, и полученный спектр в своем максимуме лишь в 3 раза превышает уровень шума, на основании чего не представляется возможным интерпретировать слабоинтенсивные максимумы в области 1.7 – 1.9 эВ как свечение РЛ.

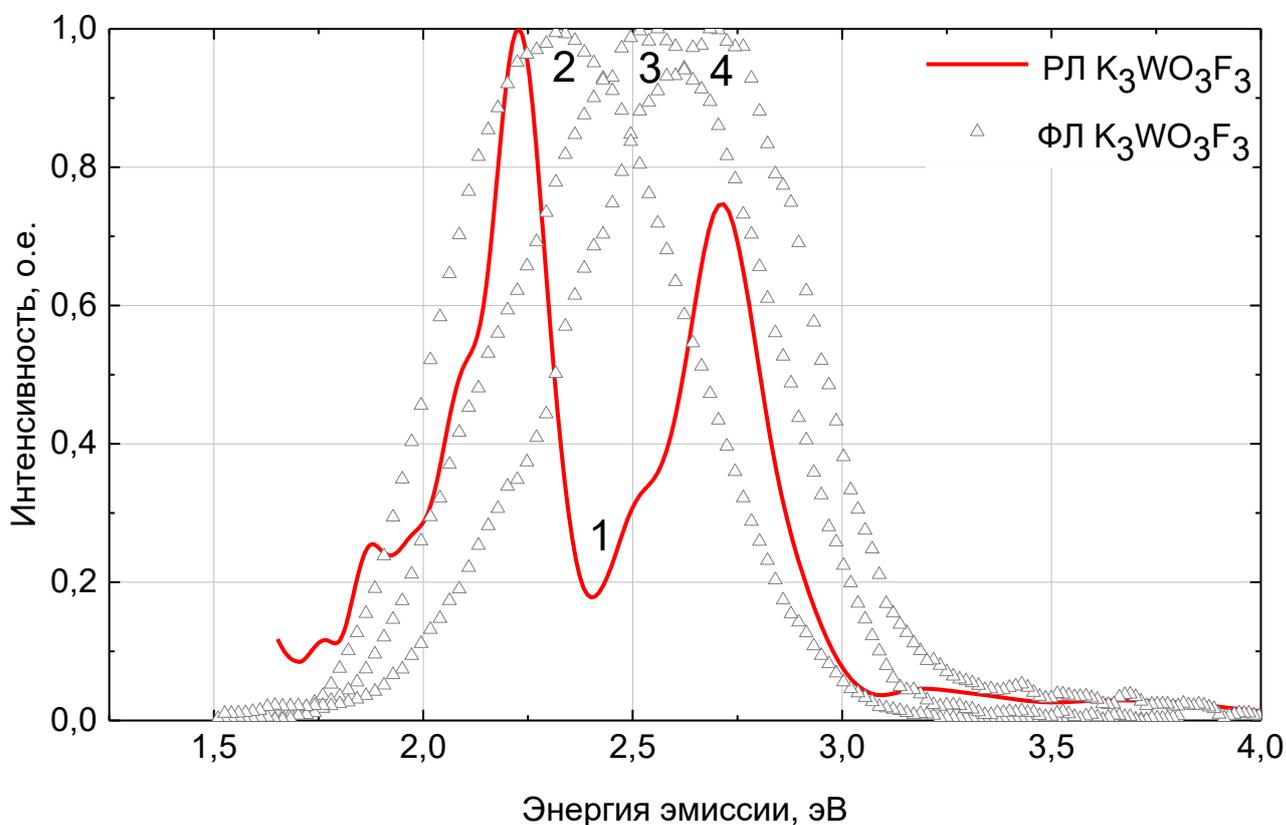


Рисунок 3.8. Спектр рентгенолюминесценции (1), спектры фотолуминесценции с энергиями возбуждения 4.2 (2), 4.7 (3) и 5.2 (4) эВ для кристаллов $K_3WO_3F_3$, записанные при температуре $T = 90$ К.

3.4. Время-разрешённая спектроскопия кристаллов $K_3WO_3F_3$

На рисунке 3.9 представлены спектры ФЛ, измеренные при различных временных окнах при $T = 8.8$ К. Видно, что при измерении люминесценции в окне 0.6 – 6.6 нс (Рисунок 3.9 – 2) надежно обнаруживается полоса 3.2 эВ, которая ранее не проявлялась в стационарных спектрах ФЛ из-за низкой интенсивности на фоне полосы 2.4 эВ. Полоса 3.2 эВ наиболее эффективно возбуждается фотонами с

энергией 4.2 и 5.2 эВ, что соответствует краю фундаментального поглощения и области межзонных переходов.

На рисунке 3.10 показаны измерения кинетики затухания. Для эмиссионной полосы 2.4 эВ надежно определить время затухания не удалось ввиду временного разрешения прибора, однако можно с уверенностью говорить, что она составляет порядка несколько десятков микросекунд, что хорошо согласуется с литературными данными о молибдатах, вольфраматах и экспериментальными данными по другим оксифторидам.

Для полосы 3.2 эВ была проведена аппроксимация нс- кинетики затухания люминесценции двумя экспоненциальными кривыми (Рисунок 3.10). Значения $\tau_1 = 1,8$ нс и $\tau_2 = 11$ нс дают наиболее удовлетворительный результат с минимальным уровнем погрешности. Мы полагаем, наличие двух разных значений τ может быть связано с искажением кристаллической структуры и, как следствие, с различным локальным окружением WO_3F_3 центров собственной люминесценции.

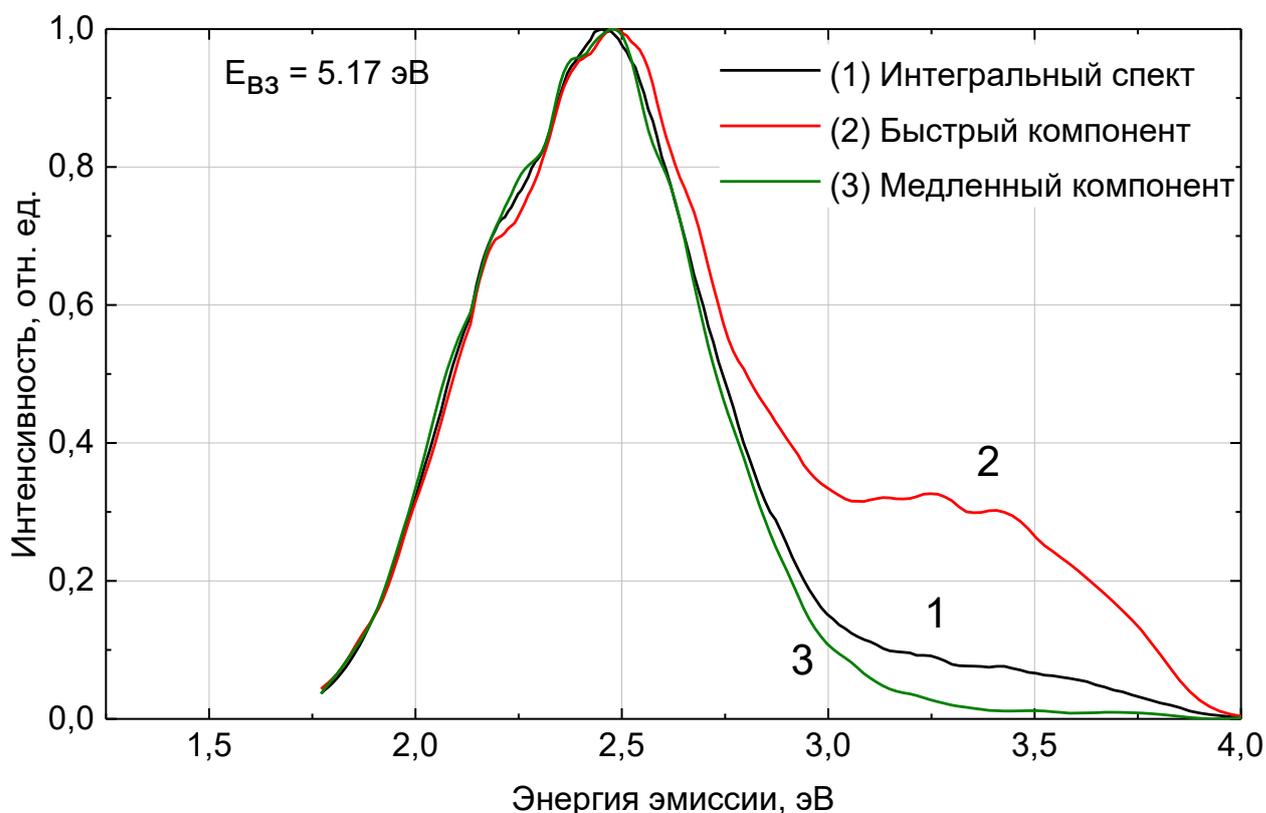


Рисунок 3.9. Спектры время-разрешенной спектроскопии для $K_3WO_3F_3$, при $T = 8$ К, $E_{B3} = 5.17$ эВ, временные окна $\Delta t = 0 - \infty$ (1), 0.6 – 6.6 нс (2), 32 – 80 нс (3).

Общий способ возбуждения, но при этом на три порядка различающиеся кинетика, которые для основной полосы свечения люминесценции 2.4 эВ находится в микросекундном диапазоне, а для, ранее не наблюдавшейся, полосы 3.2 эВ в наносекундном диапазоне, позволяет предположить синглетный характер электронного перехода, формирующего эту полосу ФЛ с максимумом в 3.2 эВ.

Обсудим более подробно механизмы возбуждения люминесценции в кристалле $K_3WO_3F_3$ (Рисунок 3.11). При возбуждении существует высокая вероятность электронного излучательного перехода от триплетного уровня центра люминесценции в основное состояние (электронный переход в октаэдрах WO_3F_3). Такой переход запрещен правилами отбора, и в результате время затухания ФЛ составляет несколько десятков микросекунд. В случае, когда электрон в возбужденном состоянии центра люминесценции находится на синглетном уровне, правила отбора позволяют сделать излучательный переход в основное состояние, в этом случае кинетика затухания ФЛ характеризуется временем затухания в тысячи раз меньше.

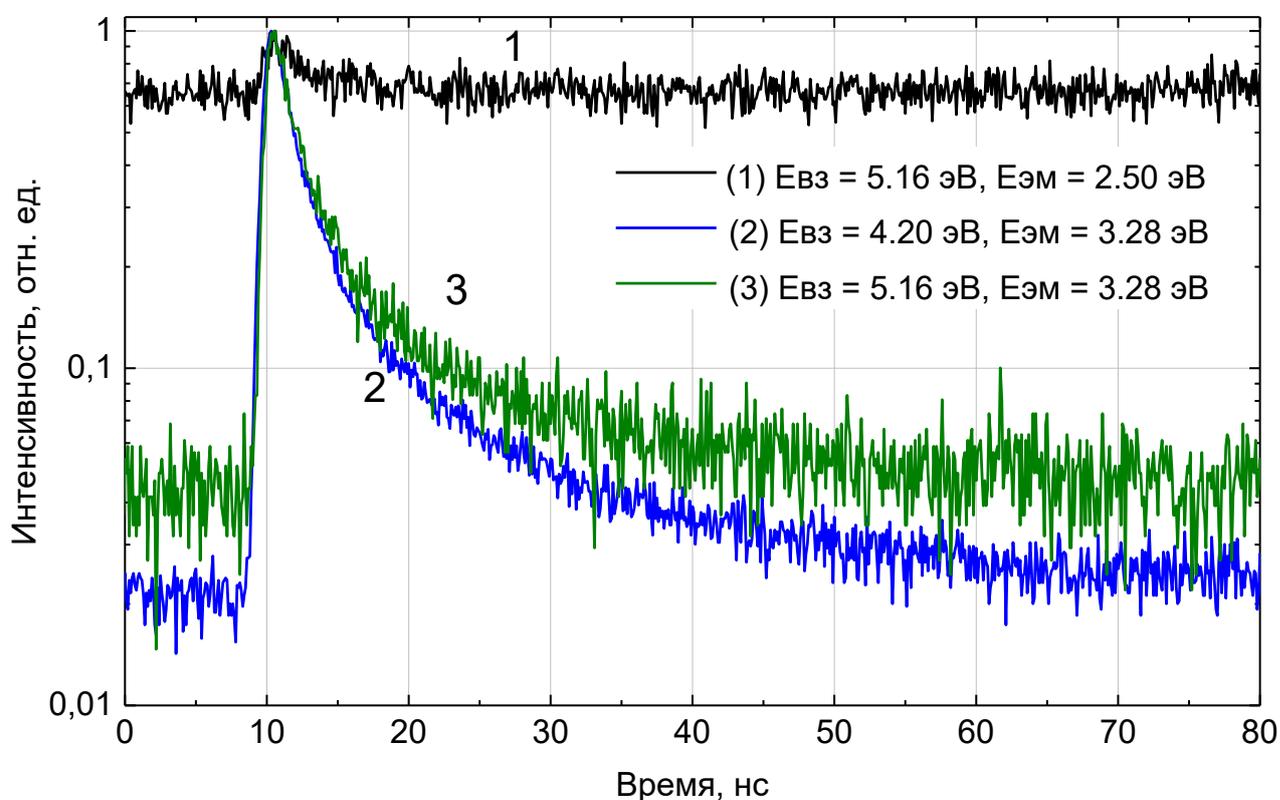


Рисунок 3.10. Кинетики затухания для $K_3WO_3F_3$, записанные при температуре $T = 8$ К, $E_{вз} = 5.16$ (1, 3), 4.20 (2) эВ, $E_{эм} = 2.50$ (1), 3.28 (2, 3) эВ.

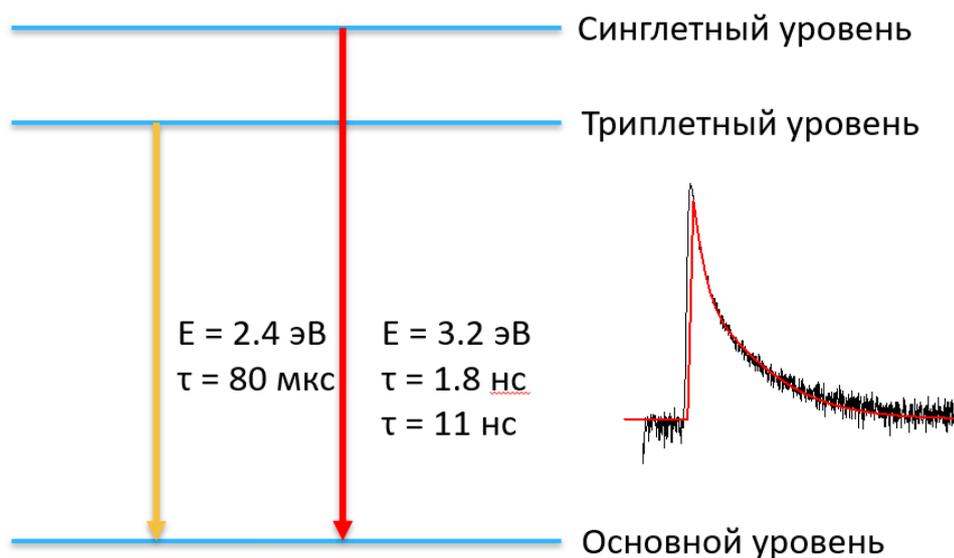


Рисунок 3.11. Энергетическая диаграмма автолокализованного экситона.

3.5. Природа люминесцентных полос в кристаллах

$K_3WO_3F_3$

Рассмотрим основные свойства $K_3WO_3F_3$, которые определяют характер люминесценции в этих кристаллах. Базисом для этого обсуждения в основном являются спектроскопические результаты, полученные в ходе экспериментальной работы и представленные выше. Кроме того, были привлечены литературные данные о люминесценции некоторых кристаллов со сложными анионами, которые детально рассматривались в главе 1.

Основной структурной единицей (главной особенностью структуры семейства оксифторидов в целом) является компактная анионная подгруппа, для данного кристалла ей является $[WO_3F_3]^{3-}$. Из рисунка 3.3 хорошо видно, что шестикоординированный ион W^{4+} окружен шестью ионами O_3F_3 , расположенными вдоль вершин октаэдра так, что ион O либо F расположен в каждой вершине. Вершины октаэдра, где нет возможности однозначно определить позиции каждого иона в отдельности, часто называют «смешанными O/F позициями». Расстояние $r(W - O/F)$ в анионной группе варьируется в широких пределах: для $r(W - O)$ 1.48 и 1.63 Å, для $r(W - F)$ 1.99 и 2.06 Å и для $r(W - O/F)$ 1.92 Å. Для каждой анионной группы существует слабо связанный шестикоординированный катион: K^+ - ион с

$r(\text{K} - \text{O}/\text{F}) \sim 2.0 - 3.0 \text{ \AA}$ (подробные значения даны в [11], и также представлены в аналитическом обзоре в главе 1 таблица 1.3)

В кристаллах KWOF вершина валентной зоны и смежная энергетическая область от 0 до -5 эВ образованы орбиталями W , O и F . Существует довольно большая гибридизация между $\text{W } 3d$ и $\text{O}/\text{F } 2p$ состояниями, которая проявляется в образовании сильной ковалентной связи между W и O/F -ионами. Дно зоны проводимости образовано орбиталями W , поэтому переходы между полосами с наименьшей энергией происходят внутри анионной группы $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$.

На основе анализа спектров ВФЛ в широкой области (Рисунок 3.5) видно, что в основном эффективность возбуждения сосредоточена на длинноволновом краю фундаментального поглощения и в области 5.2 эВ ; далее при увеличении энергии эффективность возбуждения низкая. Следовательно, электронные возбуждения (экситоны молекулярного типа) локализованы внутри структурного фрагмента $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$, и их подвижность крайне низкая.

Автолокализация экситонов проявляется в спектрах в виде большого ($1.5 - 2.0 \text{ эВ}$) стоксового сдвига основной полосы свечения ФЛ.

3.6. Выводы по люминесцентно-оптической спектроскопии кристаллов $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$

Были исследованы номинально чистые кристаллы KWOF , выращенные методом твердофазного синтеза. Исследование этих кристаллов проводилось методами оптической и люминесцентной спектроскопии, включая методы низкотемпературной люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. В результате анализа экспериментальных данных получены следующие результаты:

1. Широкополосное свечение в области 2.5 эВ со стоксовым сдвигом $1,5 \text{ эВ}$ с микросекундной кинетикой затухания в кристаллах KWOF связано с собственным свечением – люминесценцией АЛЭ из возбужденного триплетного

состояния. Излучение формируется электронными переходами внутри структурного фрагмента $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$.

2. Различная дисторсия кристаллической решетки KWOF проявляется в изменении стоксового сдвига полосы люминесценции АЛЭ. Наблюдается изменение положения максимума полосы (от 2.25 эВ до 2.75 эВ) в спектрах ФЛ и коррелированный сдвиг максимума спектра возбуждения ФЛ в области ДКФП. В низкотемпературных спектрах РЛ и ИКЛ наблюдается одновременное присутствие двух полос при 2.25 и 2.75 эВ, что подтверждает зависимость энергетического положения полосы люминесценции от энергии возбуждения. То есть, как и при селективном создании экситонов близи ДКФП так и при образовании электронно-дырочных пар (рекомбинационная люминесценция) проявляется дисторсия кристаллической решетки KWOF .

3. Полоса люминесценции 3.28 эВ в низкотемпературных спектрах ФЛ со временем затухания 2 нс (измеренная с применением синхротронного излучения УФ-диапазона) по своим свойствам соответствует электронным переходам из синглетного возбужденного состояния автолокализованного экситона.

4. При межзонном возбуждении в ВУФ-области выше ДКФП выход ФЛ падает, что указывает на неэффективный транспорт зонных носителей заряда из-за конкуренции их безызлучательной рекомбинации на дефектах кристаллической структуры.

5. Температурная зависимость выхода ФЛ АЛЭ при возбуждении в области ДКФП хорошо аппроксимируется формулой Мотта с энергией активации 0.2 эВ. Это указывает, что как и для вольфраматов и молибдатов тушение люминесценции АЛЭ в оксифториде KWOF связано с внутрицентральной безызлучательной релаксацией состояний АЛЭ. Этот вывод подтверждается исследованиями ТСЛ рентгенизованных кристаллов KWOF : основной пик 210 К на кривой термовысвечивания в области тушения ФЛ АЛЭ по спектральному составу не соответствует свечению АЛЭ.

4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$

Для исследования монокристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ (RKTF) был применен обширный комплекс люминесцентно-оптических методик. Были исследованы спектры оптического поглощения, установлено правило Урбаха, определены его параметры. Исследованы низкотемпературные спектры отражения ($T = 7 \text{ K}$, $E = 3.7 - 22 \text{ эВ}$), спектры фотолюминесценции в области $1.2 - 6.2 \text{ эВ}$, спектры ИКЛ и кинетики затухания люминесценции при возбуждении наносекундным электронным пучком, а также кинетики затухания люминесценции при импульсном возбуждении ультрафиолетовым светом и рентгеновским излучением (с применением синхротронного излучения). Кроме того, изучены спектры возбуждения ФЛ в широкой спектральной области $3.7 - 22 \text{ эВ}$ при температуре $T = 7 \text{ K}$. Для различных полос люминесценции измерены температурные зависимости выхода РЛ и изучены кривые термовысвечивания (ТСЛ) в области $7 - 400 \text{ K}$.

Перед началом рассмотрения экспериментальных результатов следует упомянуть основные структурные особенности кристаллов RKTF. Анионная подрешётка RKTF так же, как и у других оксифторидов демонстрирует сильные локальные искажения, вызванные разной степенью ионизации кислорода и фтора, однако в данном образце соотношение $O/F = 0.2$, что значительно ниже, чем, например для KWO_2F кристаллов, где $O/F = 1$. Это может являться причиной новых отличных свойств образца. Для образцов RKTF известно, что при комнатной температуре анионная подрешетка разупорядочена, параметры кристаллической структуры – кубическая модификация G_0 , пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. При охлаждении образцов наблюдается серия низкотемпературных фазовых переходов в более низко симметричные модификации. Первый фазовый переход при снижении температуры происходит при 215 K в тетраганальную модификацию G_1 (пространственная группа $I4/m$, $Z = 10$), о наличие других фазовых переходов

отсутствуют литературные данные, однако на их присутствие могут косвенно указывать экспериментальные данные.

Литературные данные об оптических свойствах, например, оптическая прозрачность на уровне выше 5%, охватывающая диапазон 0.31 – 9.0 мкм, так же как и значение оптической ширины запрещенной зоны $E_g^o = 3.87$ эВ, имеются только для высокотемпературной фазы G0.

4.1. Оптическая спектроскопия $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$

На рисунке 4.1 представлен фрагмент спектра оптического поглощения монокристалла RKTf в области длинноволнового края фундаментального поглощения при $T = 293$ К. Как известно, [67, 72] экспоненциальное увеличение поглощения в некоторых диэлектриках, включая ионные кристаллы, полупроводники и органические кристаллы, следует эмпирическому правилу Урбаха-Мартинсена:

$$a(E) = a_0 \exp\left[\frac{E - E_0}{E_U}\right], \quad (4.1)$$

где a_0 и E_0 характеристические параметры вещества. $E_U = k_B T / \sigma$ энергия Урбаховского края поглощения, σ – параметр крутизны, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. В полулогарифмической системе координат уравнение имеет вид прямой линии с наклоном a и сдвигом b .

$$\ln a = aE + b, \quad (4.2)$$

$$a = \frac{1}{E_U}, \quad (4.3)$$

$$b = \ln a_0 - aE_0, \quad (4.4)$$

Спектр оптического поглощения состоит из двух спектральных интервалов. На рисунке 4.1 хорошо видно, что резкое монотонное возрастание коэффициента поглощения происходит начиная с энергий $E = 3.7$ эВ. При $E > 3.7$ эВ кривая оптического поглощения с «хвостом» Урбаха низкоэнергетической части

фундаментального поглощения. Из формулы (2) следует, что эта часть спектра в полулогарифмической системе координат должна аппроксимироваться прямой линией $y_2 = a_2E + b_2$.

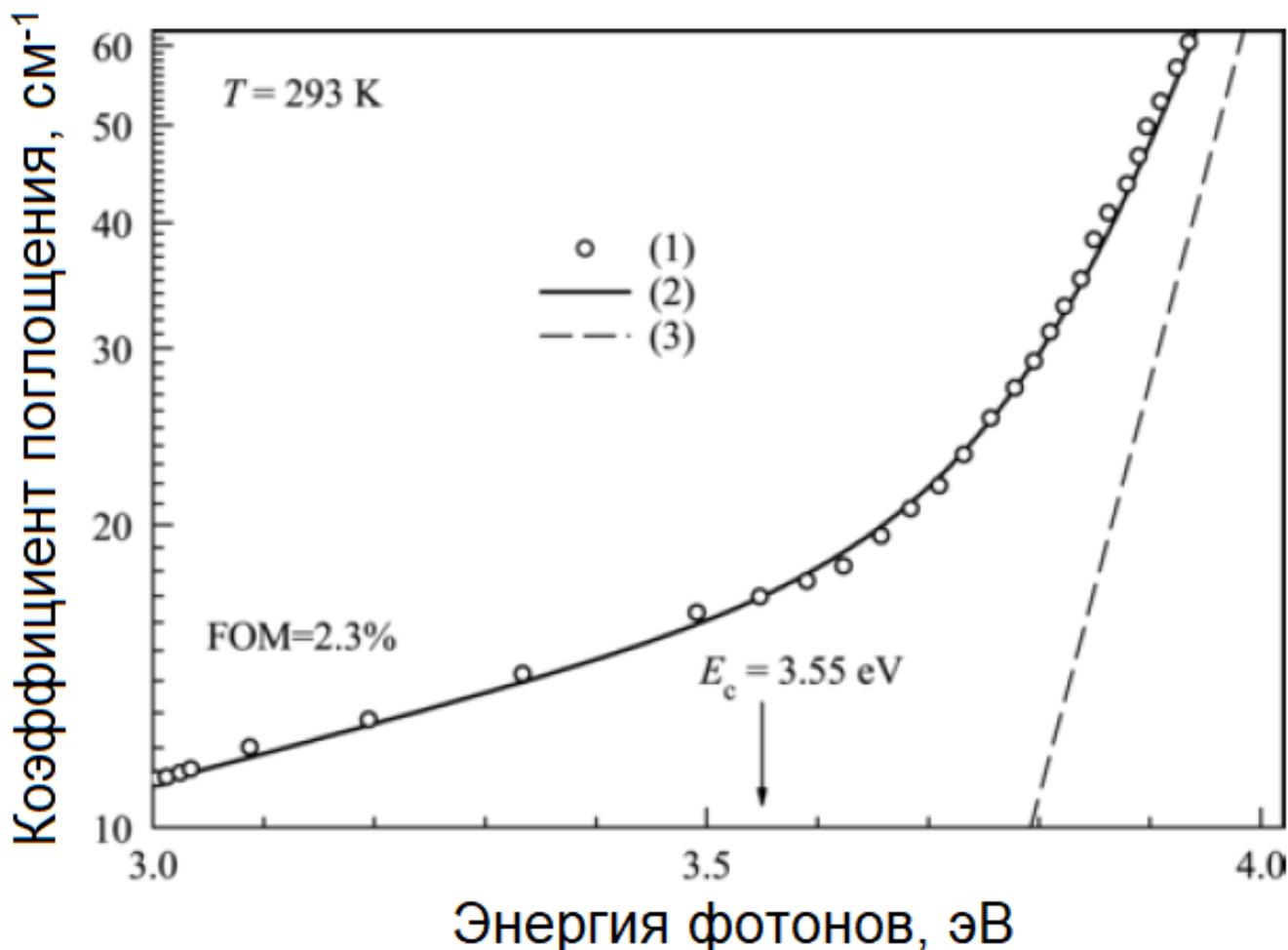


Рисунок 4.1. Спектр оптического поглощения монокристалла Rb₂KTiOF₅ (толщина образца 1 мм) при T = 293 К в ультрафиолетовой области спектра (1). Аппроксимация экспериментальных результатов (2). Составляющая, связанная с длинноволновым краем фундаментального поглощения (3). Вертикальная стрелка обозначает энергию E_c, определенную как точка, где кривая 3 достигает значения 1 см⁻¹.

В низкоэнергетической области спектра (E < 3,7 эВ) преобладают процессы, которые, вероятно, обусловлены влиянием неопознанных структурных дефектов. В полулогарифмической системе координат низкоэнергетическая часть спектра также формально аппроксимируется прямой линией $y_1 = a_1E + b_1$.

Аппроксимация всего спектра оптического поглощения (Рисунок 4.1) была сделана суммированием этих двух компонентов:

$$a(E) = \exp(y_1) + \exp(y_2), \quad (4.5)$$

Кривая (Рисунок 4.1 – 2) соответствует наилучшему приближению экспериментальных данных с использованием теоретической кривой по формуле (4.5).

Параметры при этом получились следующие: $a_1 = 0.645$; $b_1 = 0.484$; $a_2 = 9.498$; $b_2 = -33.719$.

На основе этого была определена энергия отсечки E_c , при которой коэффициент поглощения a равен 1 см^{-1} . Чтобы найти E_c была экстраполирована линия y_2 в область более низких энергий.

$$E_c = -b_2/a_2 = 3.55 \text{ эВ}, \quad (4.6)$$

Область энергий, лежащая ниже E_c соответствует области прозрачности кристалла. Из формулы (4.3) также можно определить значения некоторых параметров правила Урбаха-Мартинсена для температуры $T = 293 \text{ К}$. Энергия Урбаха: $E_U = 1/a_2 = 105 \text{ мэВ}$. Параметр крутизны: $\sigma = k_B T/E_U = 0.24$.

Следует отметить, что для монокристаллов RКТF параметр крутизны σ при комнатной температуре несколько меньше, чем в ряде оксидов, например, в бериллате лантана, где $\sigma = 0.30$.

На Рисунок 4.2 показаны низкотемпературные ($T = 8 \text{ К}$) спектры отражения (угол падения света 17°) для монокристаллов RКТF в области длинноволнового края фундаментального поглощения. Начальный спектр отражения записывался в диапазоне энергий $3.7 - 22 \text{ эВ}$, нижняя граница 3.7 эВ ограничена экспериментальным оборудованием, однако для последующей обработки данных необходимо было расширить область измеряемого спектра до 3.0 эВ . Значения $R(E)$ для расширенного диапазона были рассчитаны по данным работы [18]. На рисунке

4.2 представлен расширенный спектр $R(E)$, некоторые максимумы отмечены римскими цифрами для удобства описания. Как видно из рисунка 4.2 коэффициент отражения $R(E)$ увеличивается в области длинноволнового края фундаментального поглощения совместно с изменением энергии возбуждения от низкоэнергетической границы регистрируемого энергетического интервала до пика фундаментального поглощения ($E_{вз} = E_c$) и двух локальных максимумов I и II (5.4 и 6.1 эВ). С последующим увеличением энергии наблюдается дальнейшее увеличение $R(E)$ до двух частично перекрывающихся максимумов III и IV (7.5 и 8.3 эВ). Пик отражения V (10.6 эВ) доминирует в спектре отражения. В диапазоне энергий $E_{вз} = 10.6 - 11.6$ эВ коэффициент отражения уменьшается до исходного уровня, наблюдаемого при $E_{вз} = E_c$. Кроме того, наблюдается ряд низкоинтенсивных пиков VI-XI, расположенных в области более высоких энергий $E_{вз} = 11.6 - 21$ эВ.

Анализ экспериментального спектра отражения (Рисунок 4.2) был выполнен методом Крамерса-Кронинга с профессором И.Н. Огородниковым [74]. Был рассчитан полный набор оптических констант, однако ниже будут рассмотрены лишь некоторые из них, которые будут использованы в дальнейшем при анализе данных люминесцентной спектроскопии.

На рисунке 4.3 представлены спектры оптических констант $n(E)$, $k(E)$, $\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$, вычисленные методом Крамерса-Кронинга для низкотемпературного спектра отражения, рассмотренного ранее. Эти оптические константы являются действительной (n , ϵ_1) и мнимой (k , ϵ_2) частью функции комплексного показателя преломления (\hat{n}) и комплексной диэлектрической проницаемости ($\hat{\epsilon}$).

Из общей теории [75] следует, что пик поглощения ($k(E)$) элементарного осциллятора имеет симметричную форму, и энергетическое положение пика на спектре совпадает с энергией осциллятора. Из рисунка 4.3 хорошо видно, что данные функции равны нулю в области оптической прозрачности кристаллов ($E_{вз} < E_c$). Затем выше энергии E_c начинается их резкое увеличение вплоть до пика I (5.4 эВ). Для функции ϵ_2 пик I является, во-первых, самым низкоэнергетическим, а во-

вторых, доминирующим пиком. В этой связи целесообразно связывать пик I с межзонными переходами с наименьшей энергией, происходящими между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. Пороговая энергия межзонных переходов (например, через ЗП) может быть определена геометрически как пересечение пунктирной линии с нулевым уровнем, что соответствует $E_{33} = 4.2$ эВ (Рисунок 4.3).

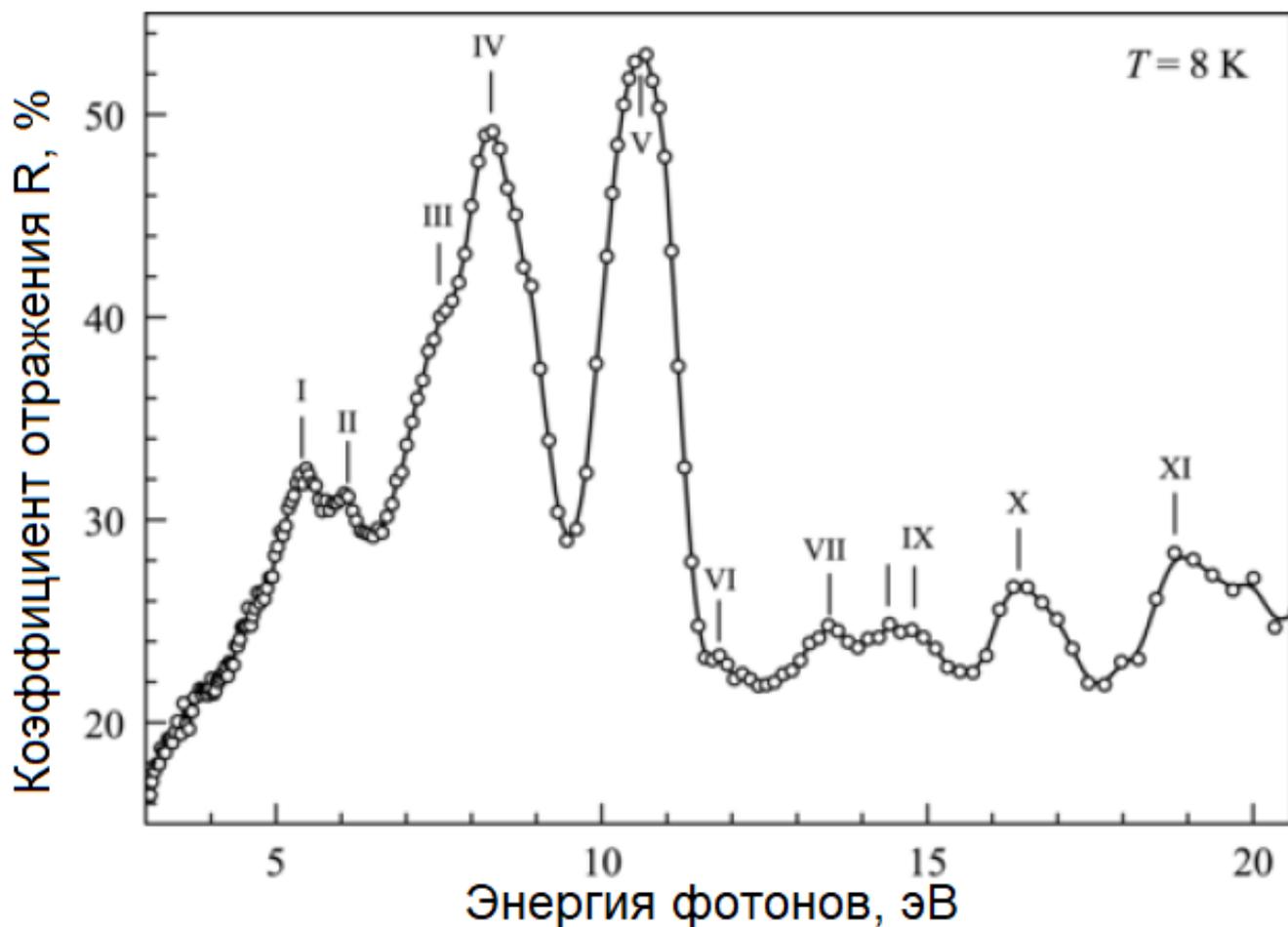


Рисунок 4.2. Спектр отражения монокристаллов Rb_2KTiOF_5 при температуре $T = 8$ К. Римскими цифрами указаны определенные пики отражения (I – XI).

Набор максимумов I – IV в диапазоне энергий 5.4 – 8.3 эВ в оптических спектрах RKTF определяется как обусловленный электронными переходами из потолка валентной зоны глубиной приблизительно 5 эВ. Это хорошо согласуется с данными, представленными в работе [76] в той части, что верхние состояния валентной зоны кристаллов RKTF, расположенные в диапазоне энергий от -5 эВ до

непосредственно вершины валентной зоны, определяются вкладом атомных орбиталей титана Ti, кислорода O и фтора F.

Согласно общей теории оптических процессов [75], интенсивный пик поглощения при $E_{вз} = E_V$ может быть вызван плазмонным резонансом. Это предположение может быть подкреплено следующими доводами: во-первых, функция $\epsilon_2(E)$ в области пика V имеет максимальное значение, во-вторых, на плазмонный резонанс также указывает значение энергии E_p в модели почти свободных электронов приблизительно равная 10 эВ. В-третьих, характеристическая функция потерь энергии электронов – $\text{Im}(1 + \hat{\epsilon})^{-1}$ в окрестности максимума V имеет абсолютный максимум, который обычно трактуется как возбуждение плазмонов – коллективных колебаний электронного газа.

Максимумы, наблюдаемые при энергиях выше 11 эВ (VI – XI), следует отнести к электронным переходам с глубоких квази-основных уровней в зону проводимости. Они проявляются в спектрах $k(E)$ и $\epsilon_2(E)$ как слабоструктурированный фон, поскольку глубокие квази-основные состояния образуют очень слабые связи с соседними атомами по причине экранирования электронами, находящимися на более высоких энергетических уровнях. К таким глубоким состояниям следует отнести область валентной зоны глубже -5 эВ, образованную атомными орбиталями 4p Rb, 3p K и 2s кислорода O, которые ранее были определены в работе [76]. На рисунке 4.3 подписаны ассоциированные на основании расчетных значений энергий электронных переходов максимумы VI – XI с состояниями Rb 4p (VII), K 3p (X), и O 2s (XI).

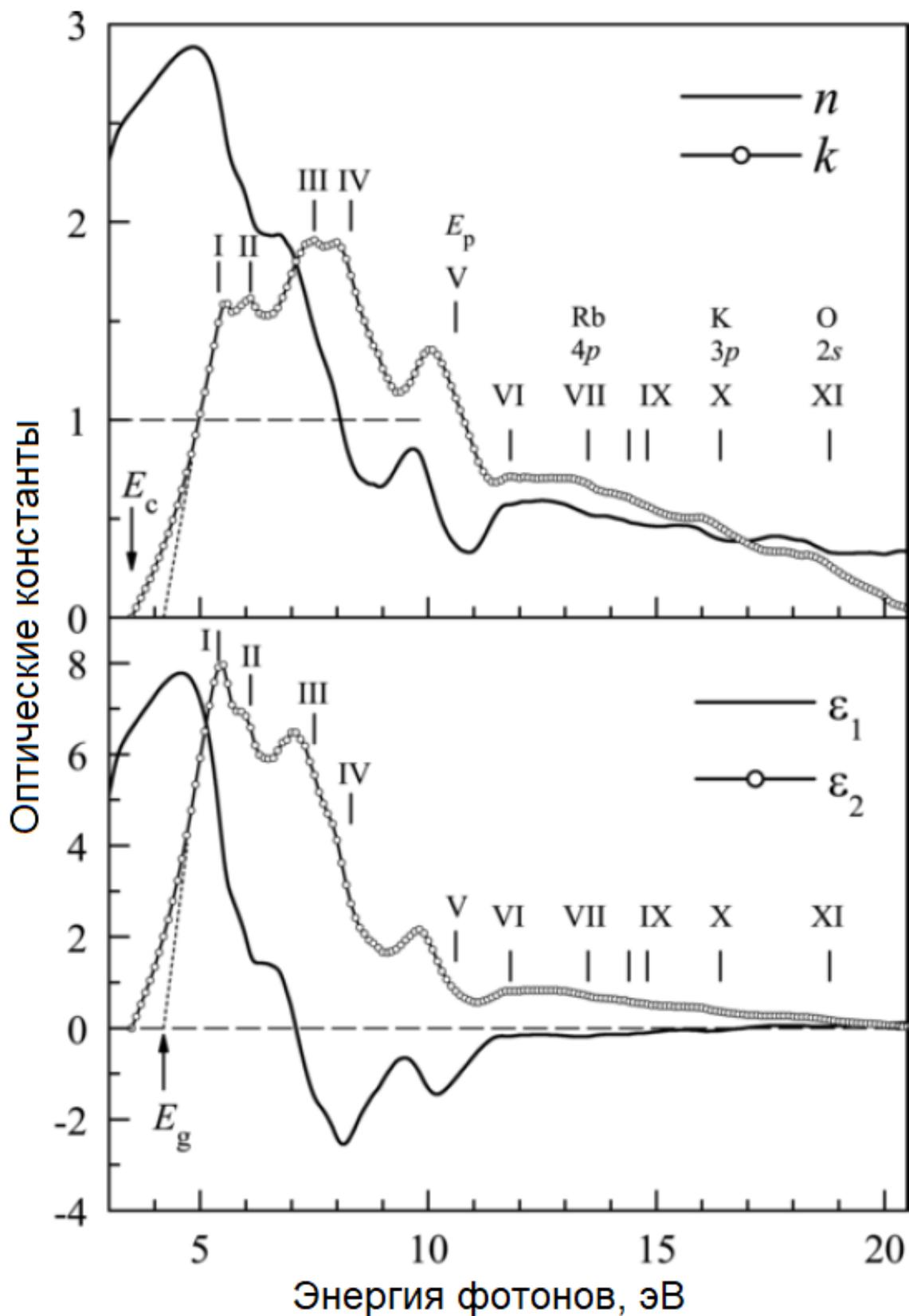


Рисунок 4.3. Спектры оптических констант $n(E)$, $k(E)$, $\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$, определенные методом Крамерса-Кронинга по низкотемпературному спектру отражения. Греческими цифрами обозначены максимумы отражения, соответствующие рисунку 4.2.

4.2. Люминесцентная спектроскопия $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$

На рисунке 4.4 показаны спектры ФЛ $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ при температурах $T = 8, 95$ и 293 К при возбуждении фотонами энергией 4.2 эВ. Энергия возбуждения выбиралась исходя из максимума интенсивности фотолюминесценции, наблюдаемого в эксперименте. Все записанные спектры люминесценции нормированы на максимум интенсивности. Как видно из рисунка 4.4, спектры фотолюминесценции имеют комплексную природу и сосредоточены в энергетическом диапазоне от 1.75 до 2.75 эВ. Сравнение нормированных спектров ФЛ, записанных при различных температурах, позволило выдвинуть обоснованное предположение о наиболее значимых компонентах этого спектра.

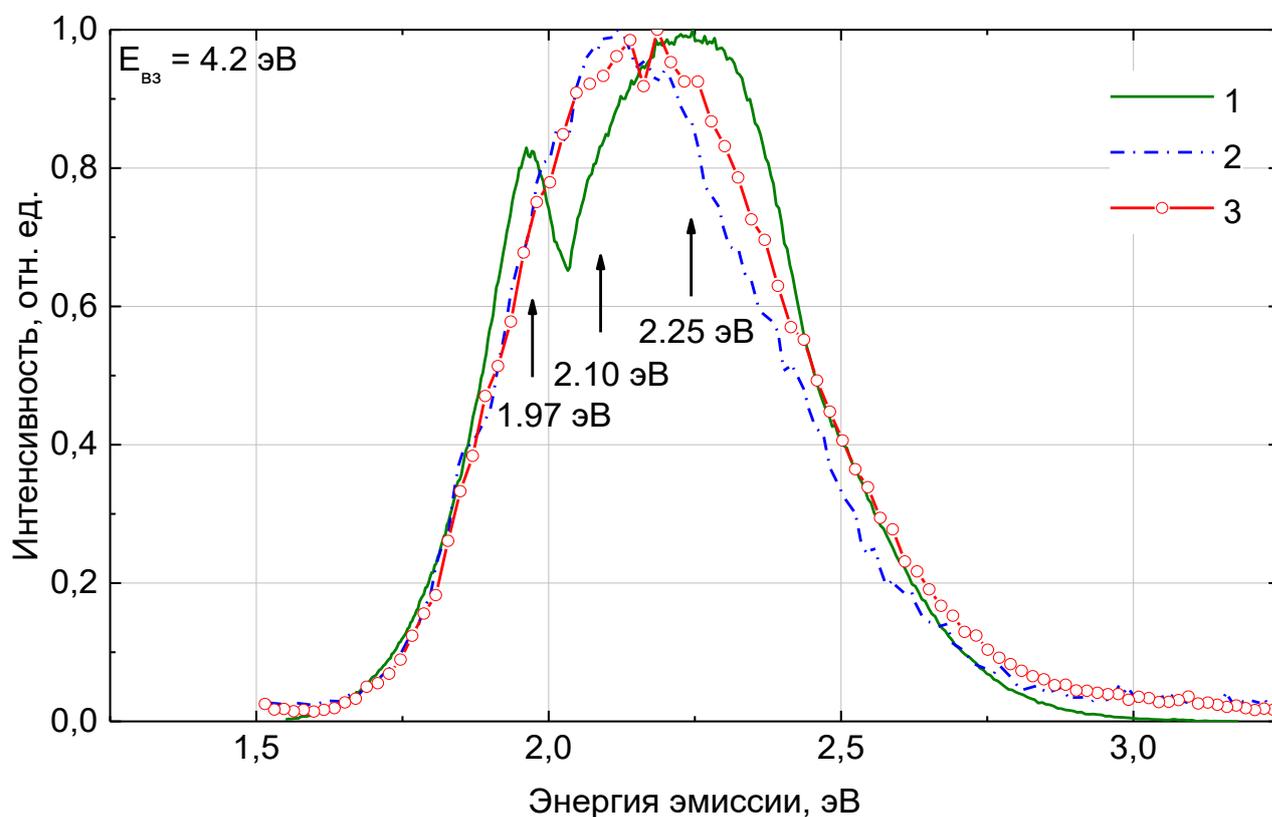


Рисунок 4.4. Спектры люминесценции монокристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, записанные при температурах 8 (1), 95 (2), 293 (3) К. Энергия возбуждения $E_{\text{вз}} = 4.2$ эВ. Вертикальными стрелками обозначены положения максимумов полос люминесценции.

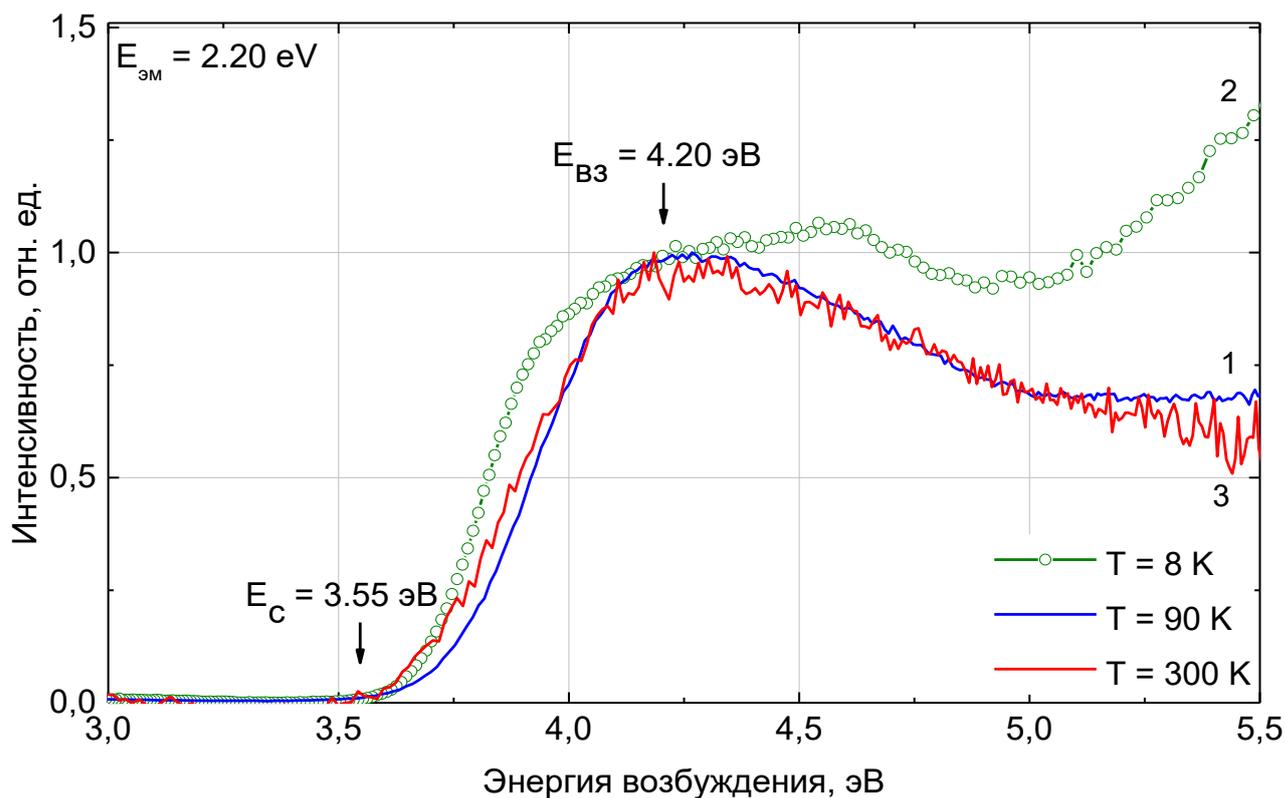


Рисунок 4.5. Спектры возбуждения фотолюминесценции $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, записанные при температурах $T = 8$ (1), 95 (2), 293 (3) К. Энергия эмиссии $E_{\text{эм}} = 2.2$ эВ.

Вертикальные стрелки на рисунке 4.4 указывают положение предполагаемых отдельных полос люминесценции: 1.97 (красная полоса), 2.10 (оранжевая полоса) и 2.25 (желто-зеленая полоса) эВ. Также в спектрах ФЛ видно, что форма каждого записанного спектра излучения зависит от температуры кристалла. Для $T = 8$ К спектр ФЛ представлен узкой полосой, максимум которой приходится на энергию $E = 1.97$ эВ. Данная полоса в значительной степени перекрывается с близлежащей широкой и, по всей видимости, комплексной полосой ФЛ 2.25 эВ. При температурах $T = 95$ и 293 К наблюдается одна широкая комплексная полоса излучения с максимумом 2.10 эВ.

На рисунке 4.5 представлены спектры возбуждения фотолюминесценции, записанные в области ДКФП и при температурах $T = 8, 95$ и 293 К. Спектры ВФЛ нормированы по интенсивности к условной единице в точке 4.2 эВ.

Спектры возбуждения фотолюминесценции обладают следующими общими свойствами:

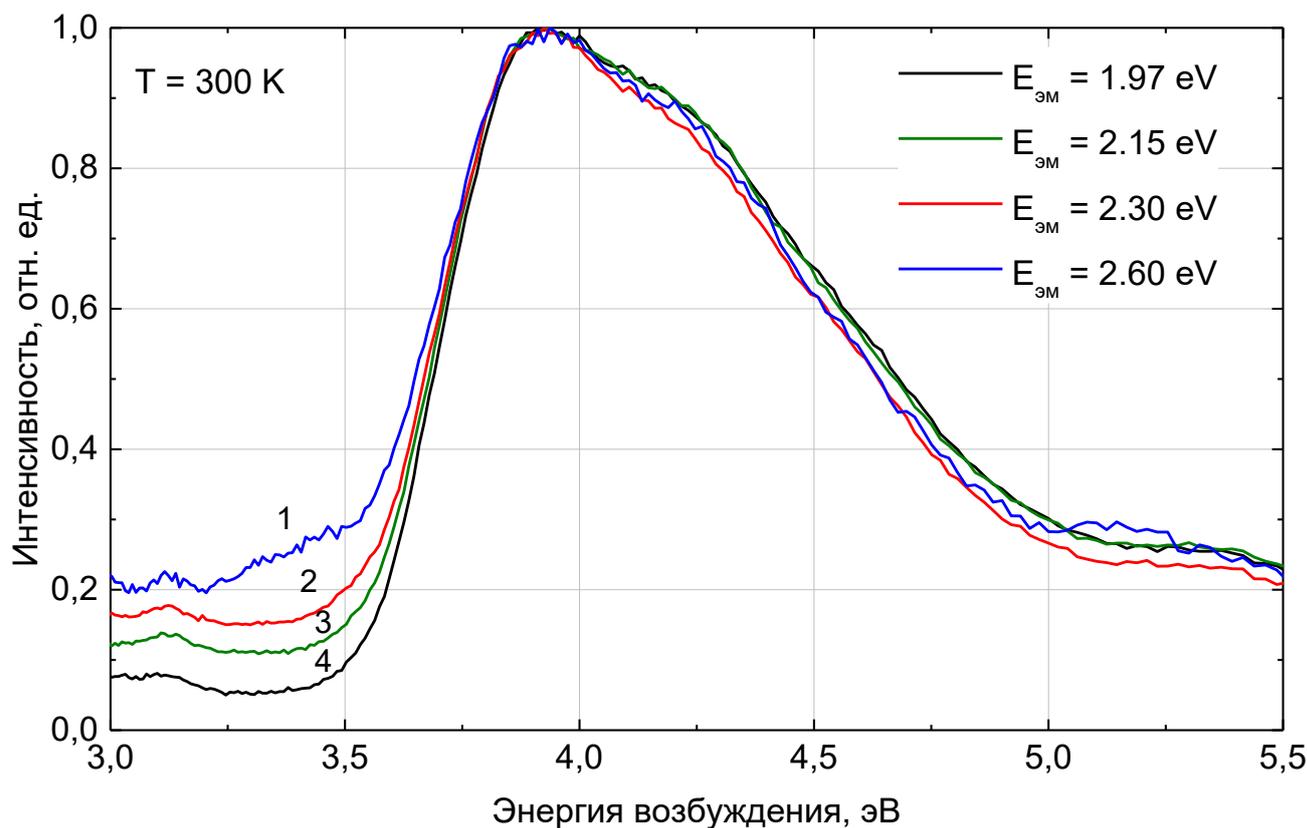


Рисунок 4.6. Спектры возбуждения фотолюминесценции в полосах $E_{эм} = 2.60$ (1), 2.30 (2), 2.15 (3), 1.97 (4) эВ кристаллов Rb_2KTiOF_5 при $T = 300$ К.

1. Эффективное возбуждение всех рассмотренных полос фотолюминесценции происходит только в области длинноволнового края фундаментального поглощения кристаллов $RKTF$ ($E_{вз} > E_c$), в то же время возбуждение в области прозрачности кристаллов ($E_{вз} < E_c$) не приводит к какому-либо заметному выходу ФЛ.
2. Для кристаллов $RKTF$ при температуре $T = 293$ К низкоэнергетическая часть спектра ВФЛ (Рисунок 4.5) сравним по форме с низкоэнергетическим краем фундаментального поглощения (Рисунок 4.1), записанным при такой же температуре при $\alpha < 50$ $см^{-1}$. Как видно из рисунка 4.5, при температурах $T = 8$ и 95 К низкоэнергетическая часть спектров ВФЛ подвержена незначительным изменениям по сравнению со спектром, записанным при комнатной температуре. Однако отсутствуют экспериментальные данные по оптическому поглощению кристаллов $RKTF$ при температурах $T = 8$ и 95 К, на основании чего можно выдвинуть только предположение, что при низких

температурах форма низкоэнергетического края спектра ВФЛ будет так же соответствовать низкоэнергетическому краю фундаментального поглощения. В этом случае наблюдаются низкотемпературные флуктуации формы длинноволнового края фундаментального поглощения, вызванные различной разупорядоченностью кристаллической решетки монокристаллов RKTF $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow \dots$

3. Для энергии возбуждения $E_{вз} = 4.2$ эВ максимумы в спектрах возбуждения, записанные при $T = 95$ и 293 К, составляют около 93% от такового для ВФЛ-максимума, записанного при $T = 8$ К. Отметим, что для $T = 8$ К ВФЛ-максимум в интервале энергий $E_{вз} = 3.55\text{--}5.0$ эВ расположен при 4.6 эВ.
4. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения $E_{вз}$ от точки максимальной эффективности до 5 эВ происходит небольшое снижение интенсивности выхода ВФЛ.
5. В области энергий $E_{вз} = 5.0 - 5.6$ эВ поведение спектров ВФЛ, записанных при различных температурах для кристаллов RKTF, различно. Интенсивность возбуждения фотолюминесценции увеличивается ~ 1.5 раза для спектра $T = 8$ К и остается неизменной для спектров при $T = 95$ и 293 К.
6. Спектры возбуждения фотолюминесценции, записанные при различных энергиях (Рисунок 4.6 и Рисунок 4.7 спектры ВФЛ при 300 и 8 К соответственно). Наблюдается небольшой сдвиг в сторону более высоких энергий при понижении температуры, при этом полосы люминесценции $E_{эм} = 1.9, 2.1$ и 2.25 эВ имеют идентичные спектры возбуждения.

На рисунке 4.8 (кривые 1 и 2) представлены спектры ВФЛ, записанные в диапазоне энергий $E_{вз} = 3.7 - 21$ эВ для монокристаллов RKTF при $T = 8$ К, $E_{эм} = 2.45$ (кривая 1) и 2.0 (кривая 2). Выбор полос, в которых измерялись спектры ВФЛ, продиктован данными, полученными при измерении ФЛ (Рисунок 4.4).

На рисунке 4.8 (кривая 3) представлен для сравнения оптический спектр поглощения $\mu(E)$, рассчитанный из спектра показателя поглощения $k(E)$ по формуле:

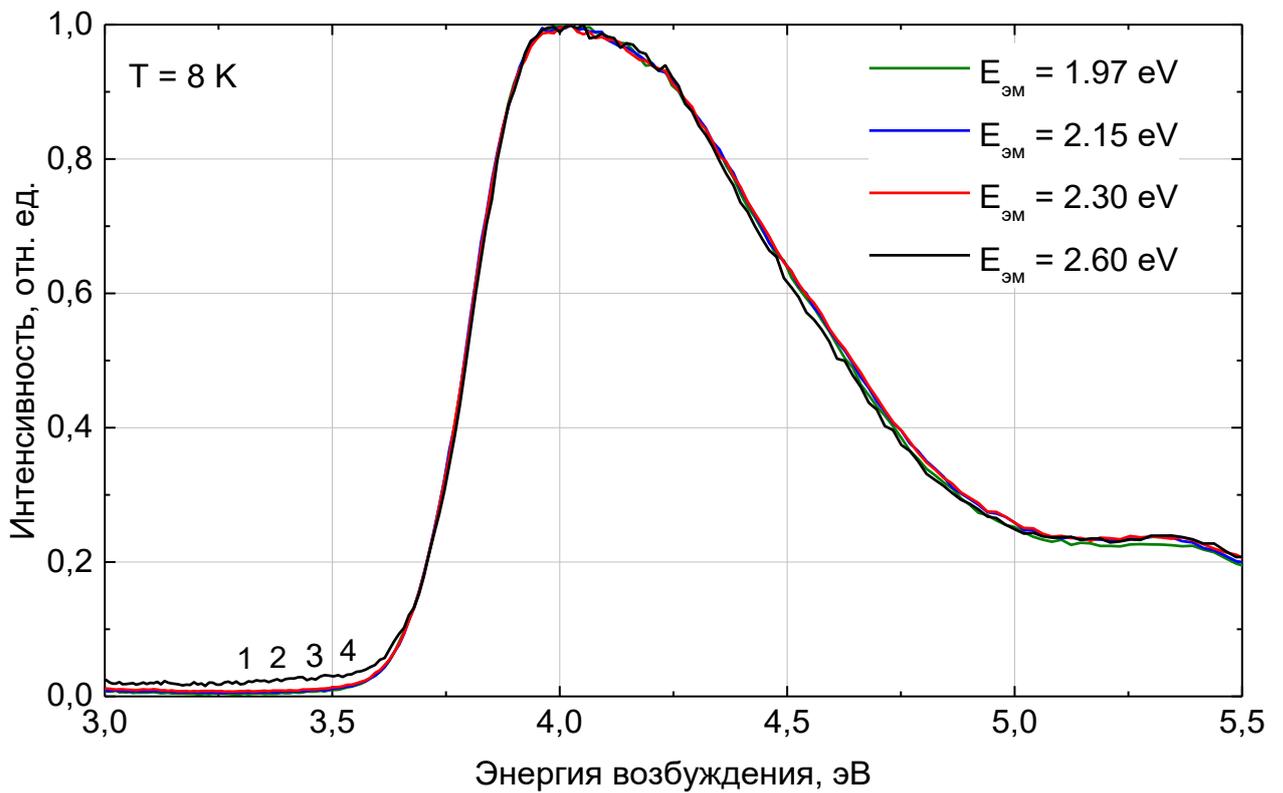


Рисунок 4.7. Нормализованные спектры возбуждения фотолуминесценции в полосах $E_{эм} = 2.60$ (1), 2.30 (2), 2.15 (3), 1.97 (4) eV для кристаллов Rb_2KTiOF_5 записанные при температуре $T = 300$ К.

$$\mu(E) = \frac{4\pi k(E)}{\lambda}, \quad (4.7)$$

где λ – длина волны, соответствующая энергии возбуждения. Из рисунка 4.8 видно, что основное резкое увеличение интенсивности возбуждения фотолуминесценции происходит в энергетическом интервале от E_c до E_g (3.55 – 4.2 эВ), в этой же области фундаментальное поглощение еще достаточно низкое. Выше E_g начинается интенсивное фундаментальное поглощение (более чем 10^6 см⁻¹), что определяет наблюдаемый спектр ВФЛ. В энергетической области максимумов с I по IV интенсивность возбуждения фотолуминесценции максимальна, однако выше 8.2 эВ интенсивность начинает уменьшаться и ускоряется в области максимума V.

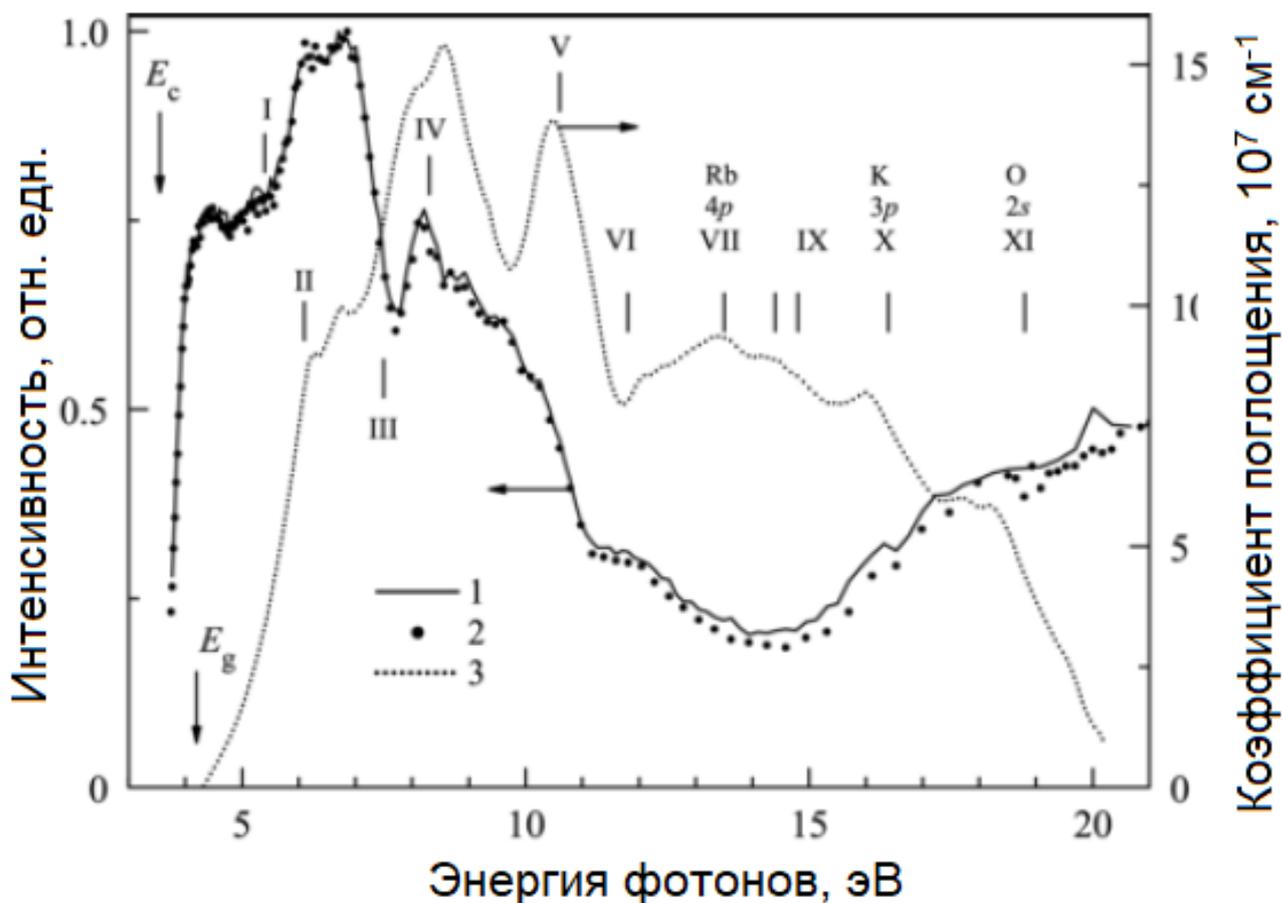


Рисунок 4.8. Нормализованные спектры возбуждения фотолюминесценции в широкой области для монокристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ записанные при температуре $T = 8$ К в полосах люминесценции $E_{\text{эм}} = 2.45$ (1) и 2.0 (2) эВ. Спектр коэффициента поглощения $\mu(E)$, определенный методом Крамерса-Кронига по низкотемпературному спектру отражения (3). Вертикальные стрелки обозначают энергетические точки E_c и $E_{\text{зп}}$. Римские цифры обозначают определенные максимумы отражения (I–XI) в соответствии с рисунком 4.2.

Это свидетельствует о том, что в диапазоне энергий возбуждения от 3 до 21 эВ наибольший вклад в ВФЛ вносят оптические переходы из верхних состояний валентной зоны в состояния вблизи дна зоны проводимости, то есть электронные переходы в пределах анионных групп $[\text{TiOF}_5]^{3-}$. В окрестности пика V (около 10,5 эВ) колебательные силы этих переходов истощаются, и интенсивное оптическое поглощение, вызванное возбуждением поверхностных плазмонов, не способствует ВФЛ. В энергетической области пиков поглощения VI–XI, обусловленных

переходами с остовных уровней, наблюдается антибатное поведение между спектрами поглощения и возбуждения фотолюминесценции. Другими словами, оптические переходы с глубоких уровней не способствуют ВФЛ. Это подтверждает выдвинутое ранее утверждение о том, что оптические переходы, приводящие к возбуждению наблюдаемой люминесценции, локализируются в структурных фрагментах $[\text{TiOF}_5]^{3-}$.

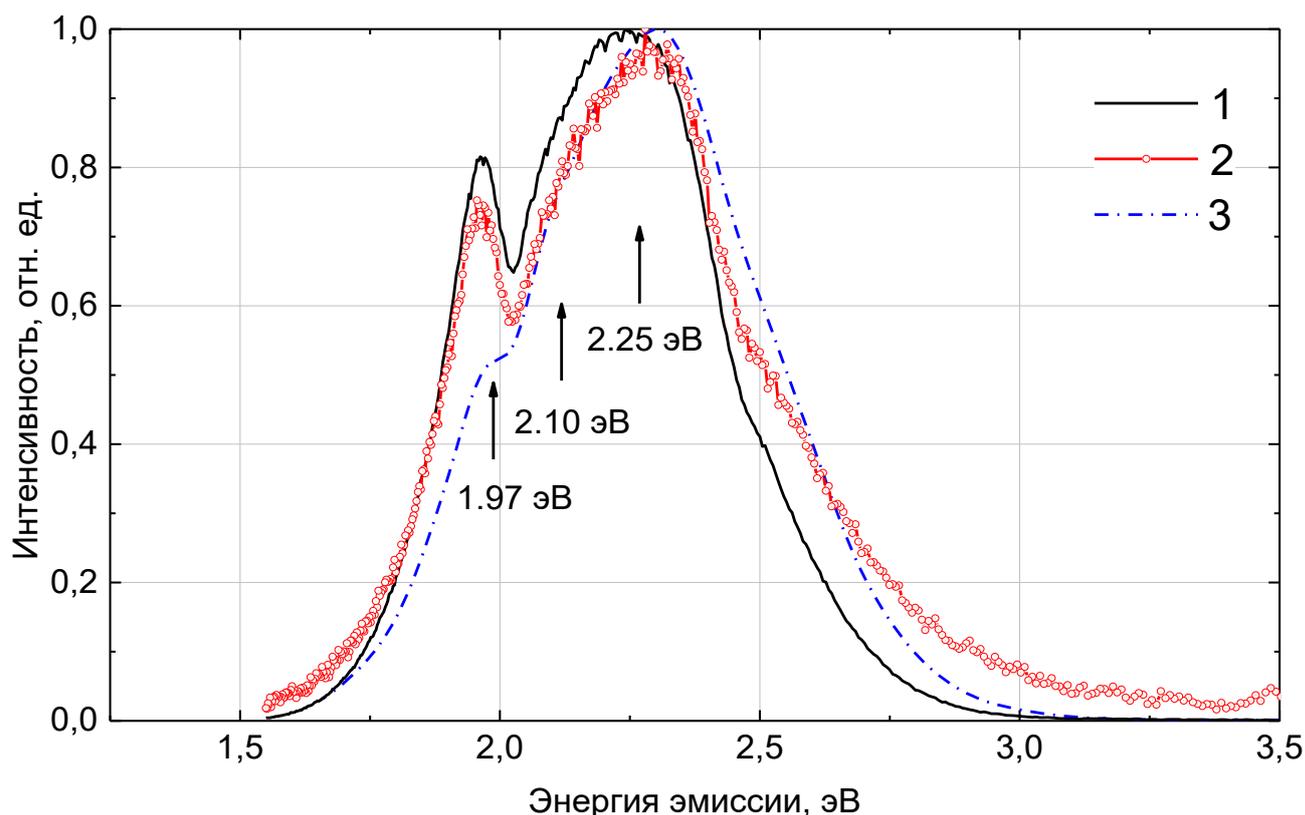


Рисунок 4.9. Спектры рентгенолюминесценции для кристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ записанные при температуре $T = 8$ (1), 95 (2) и 293 (3) К. Вертикальными стрелками обозначены наблюдаемые максимумы ФЛ (Рисунок 4.4).

На рисунке 4.9 показаны стационарные спектры рентгенолюминесценции, записанные для монокристаллов RKTf при трех различных температурах $T = 8$, 95 и 293 К. Форма спектров РЛ (Рисунок 4.9) аналогична спектрам ФЛ (Рисунок 4.4), записанных при тех же температурах. Как видно из рисунка 4.9–а, форма спектров РЛ также зависит от температуры, но есть заметные различия в деталях. Все три РЛ–спектра имеют основной максимум при $E_{\text{эм}} = 2.25$ эВ, а в области энергий около 2.10 эВ наблюдается только слабовыраженное плечо. При температурах $T = 8$ и 293

К узкие полосы излучения энергией $E_{эм} = 1,97$ эВ отчетливо проявляется в спектрах РЛ тогда, как при $T = 95$ К полоса 1.97 эВ выражена слабо и представляет собой невысокой интенсивности плечо. При $T = 95$ и 293 К спектры РЛ в энергетическом диапазоне 2.5 – 3.5 эВ демонстрируют интенсивность люминесценции до 10% от таковой при максимуме ФЛ. Это может свидетельствовать о рекомбинационном характере люминесценции в диапазоне энергий 2.5 – 3.5 эВ.

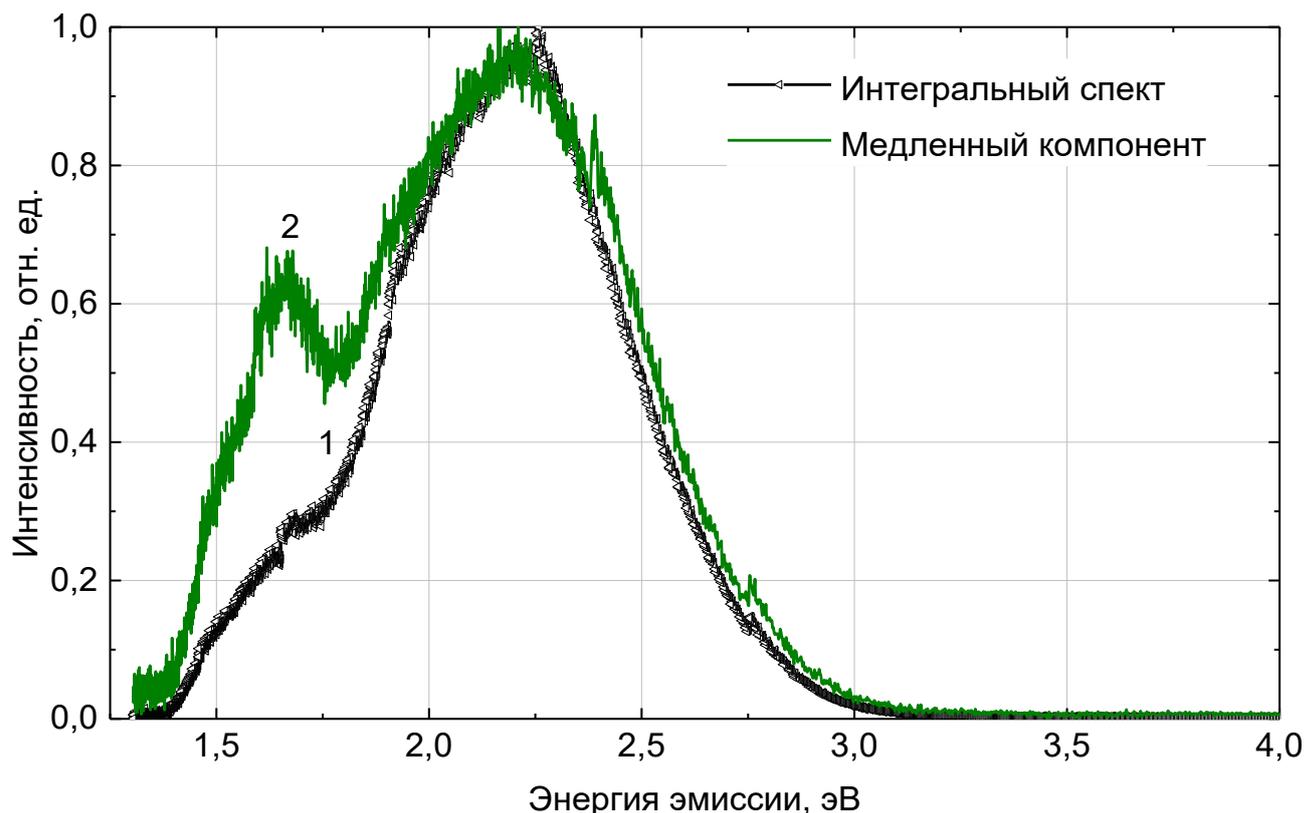


Рисунок 4.10. Спектры импульсной катодолюминесценции для Rb_2KTiOF_5 , записанные при температуре $T = 8$ К, временные окна $\Delta t = 0 - 3$ мс (1), $0,1 - 3$ мс (2).

На рисунке 4.10 представлены спектры ИКЛ с временным разрешением, записанные при температуре $T = 293$ К в двух временных окнах: от 0 до 3 мс - (Рисунок 4.10 – 1) интегральный спектр, и от 0.1 до 3 мс - (Рисунок 4.10 – 2) медленная компонента спектра. Каждый спектр ИКЛ состоит из двух полос при $E_{эм} = 1.7$ и 2.2 эВ с отношением амплитуд ≈ 18 для интегрального спектра и около 4 для медленной компоненты спектра. Следует отметить два важных факта. Во-первых, форма спектра ИКЛ в целом аналогична форме спектра ФЛ. Однако

энергетическое расположение красного ИКЛ-максимума смещено примерно на 0.3 эВ по сравнению с таковым для красного ФЛ-максимума. Во-вторых, оба ИКЛ-максимума (1.7 и 2.2 эВ) значительно перекрываются, поэтому соотношение их амплитуд можно определить только очень приблизительно. Несмотря на это, можно с уверенностью утверждать, что наблюдаемый распад полосы 2.2 эВ происходит в диапазоне времен до 100 мкс.

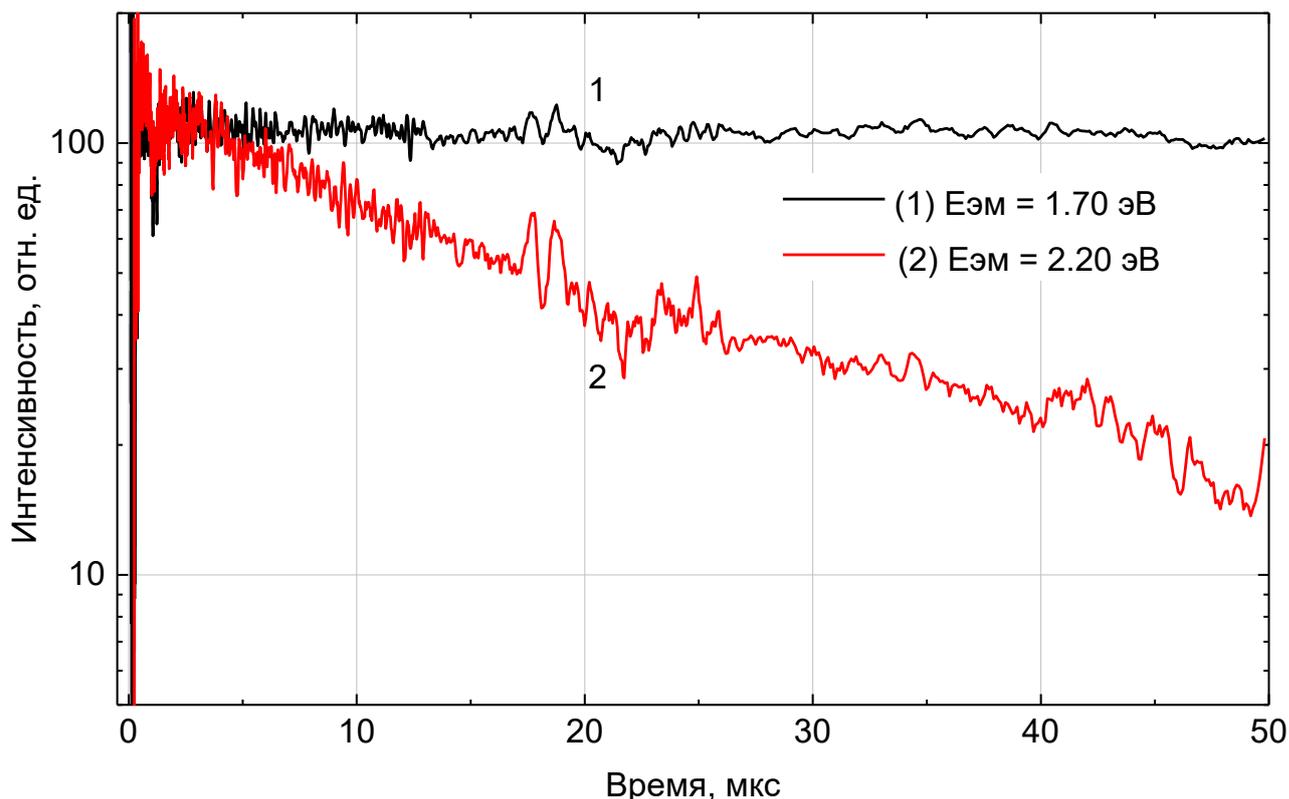


Рисунок 4.11. Кинетики затухания для Rb₂KTiOF₅, записанные при температуре T = 8 К, E_{эм} = 1.70 (1), 2.20 (2) эВ.

На рисунке 4.11 представлена кинетика затухания ИКЛ, записанная при T = 293 К в полосах E_{эм} = 1.7 и 2.2 эВ. Как видно на рисунке 4.11, кинетика затухания для обеих полос люминесценции характеризуется практически неинерционным увеличением интенсивности, однако полоса 1.7 эВ обладает очень медленной кинетикой распада, которая в данных пределах измерения представлена как постоянный уровень — пьедестал. В то же время полоса 2.2 эВ характеризуется моноэкспоненциальной кинетикой с временем затухания 19 мкс.

Таким образом, спектрально-кинетические измерения ИКЛ подтверждают данные спектроскопии ФЛ и РЛ о сложной природе полосы люминесценции в области 2,2 эВ в $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$. Разделение этой полосы излучения на два компонента обусловлено электронными переходами в октаэдрах TiOF_5 с различными локальными искажениями, как и в случае с кристаллами $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$.

4.3. Температурная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$

На рисунке 4.12 представлены температурные зависимости выхода РЛ, записанные в интегральном по времени режиме для двух диапазонов эмиссии 2.7 и 2.3 эВ (Рисунок 4.12 а и б соответственно). На качественном уровне обе температурные зависимости выглядят практически одинаковыми и состоят из трех интервалов, различающихся по характеру.

В низкотемпературной области 7 – 100 К температурная зависимость выхода РЛ подчиняется зависимости (4.8):

$$I_S(T) = A_0 \left[1 + \omega_0 \exp \left(T/T_S \right) \right]^{-1}, \quad (4.8)$$

где A_0 максимальное значение $I_S(T)$ в наиболее низкой температурной области спектра, ω_0 – безразмерный предэкспоненциальный коэффициент, T_S – постоянная (К), T – температура (К).

В интервале температур 100–130 К зависимость (4.9) является доминирующей в кривой температурной зависимости выхода РЛ. Ее математическое выражение формально соответствует известному закону Мотта для температурного тушения люминесценции:

$$I_1(T) = A_1 \left[1 + \omega_1 \exp \left(\frac{-E_1}{k_B T} \right) \right]^{-1}, \quad (4.9)$$

где A_1 максимальное значение $I_1(T)$ в наиболее низкотемпературной части действующей области спектра, ω_1 – безразмерный предэкспоненциальный

коэффициент, E_1 – энергия активации температурного тушения люминесценции (эВ), k_B – постоянная Больцмана (эВ/К), T – температура (К).

В температурном интервале выше 130 К, зависимость (4.10) является определяющей (доминирующей) в спектрах температурных зависимостей выхода РЛ.

$$I_2(T) = A_2 \left[1 + \sum_{i=2}^3 \omega_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (4.10)$$

Здесь A_2 – максимальное значение $I_2(T)$ в диапазоне минимальных температур, ω_i – безразмерные предэкспоненциальные коэффициенты. E_i – энергии активации температурного тушения РЛ, k_B – постоянная Больцмана (эВ/К), T – температура (К).

С помощью выражения (3.2), выражения (4.8, 4.9, 4.10) могут быть записаны в более удобной для численного анализа экспериментальных данных форме.

Экспериментальные температурные зависимости кривых температурной зависимости интенсивности выхода рентгенолюминесценции в исследуемом температурном диапазоне $T = 7 - 380$ К (Рисунок 4.12) были аппроксимированы суммой трех составляющих по формуле:

$$I(T) = I_S + I_1 + I_2, \quad (4.11)$$

Наилучшие параметры аппроксимации представлены в таблице 4.1. Они были получены с погрешностью FOM = 0.86 % для полосы РЛ 2.7 эВ и FOM = 0.75 % для полосы РЛ 2.3 эВ. На рисунке 4.12 представлены графически полученные кривые аппроксимации: суммарная кривая $I(T)$ и ее компоненты I_S , I_1 и I_2 .

Таблица 4.1. Параметры аппроксимации температурных зависимостей выхода РЛ $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ для полос РЛ $E_{\text{эм}} = 2.7$ и 2.3 эВ: A_i – амплитуда в процентах от максимальной интенсивности РЛ при наиболее низкой температуре, наблюдаемой в эксперименте; ω_i и E_i – предэкспоненциальный коэффициент и энергия активации; T_S – постоянная; T_i – характеристическая температура, при которой вклад данного i -процесса уменьшается вдвое.

i-процесс	Параметры модели				
	A_i , отн. едн.	$\text{Ln } \omega_i$	E_i	T_S	T_i
$E_{\text{эм}} = 2.7$ эВ (FOM = 0.86 %)					
0	48.7	3.1	–	37.3	114.4
1	22.5	21.9	0.29	–	152.4
2	30.1	8.8	0.19	–	249.8
3		32.9	0.88	–	309.8
$E_{\text{эм}} = 2.3$ эВ (FOM = 0.75 %)					
0	54.7	4.2	–	28.1	117.1
1	14.6	28.1	0.34	–	140.6
2	30.7	9.4	0.18	–	219.4
3		39.4	0.90	–	265.8

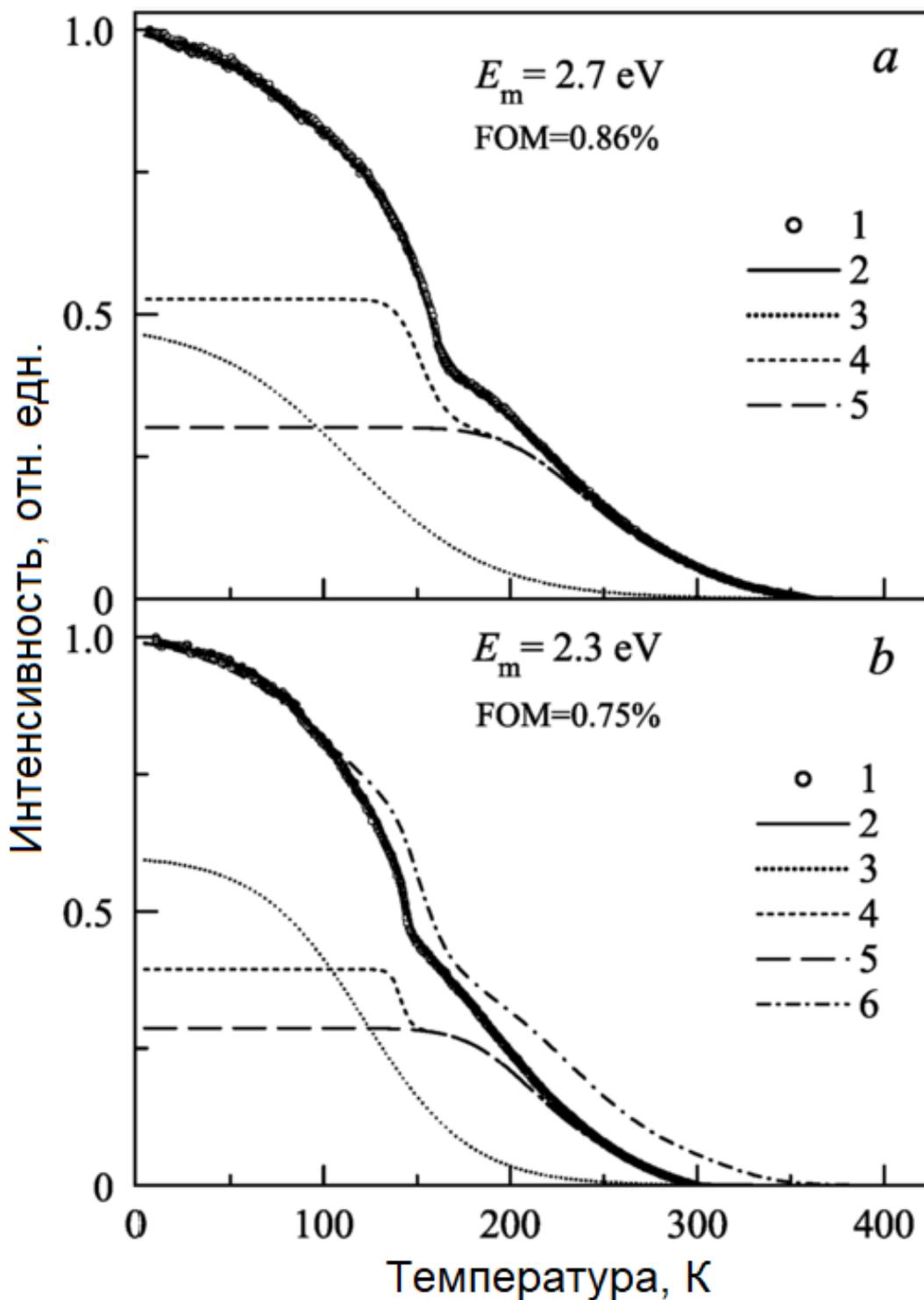


Рисунок 4.12. Температурные зависимости интенсивности выхода рентгенолюминесценции, записанные в интегральном по времени режиме для двух диапазонов эмиссии 2.7 (а) и 2.3 (б) эВ кристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$. Сплошная аппроксимирующая кривая (2) наиболее качественно описывает кривую (1). Кривые (2 – 5) являются наиболее подходящими составляющими: I_S (3), $I_1 + I_2$ (4) и I_2 (5). Кривая (6b) показана для сравнения и совпадает с кривой (2a).

4.4. Термостимулированная люминесценция $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$

На Рисунок 4.13а – 1 представлена кривая низкотемпературной ТСЛ, записанная при следующих параметрах ($\beta = 0.1$ К/с, $T_0 = 7$ К, $D = 20$ кГр). Запись велась в интегральном режиме в диапазоне энергий 2.0 – 6.2 эВ. Для сравнения приведена температурная зависимость интенсивности выхода РЛ в том же диапазоне температур и при том же способе (Рисунок 4.13а – 2).

Кривая ТСЛ слабо структурирована и имеет максимум при температуре $T = 189$ К, при этом ширина на полувысоте составляет 60 К. Форма и ширина доминирующего пика 189 К не характерны для классических ТСЛ максимумов. Ниже $T = 100$ К не наблюдаются другие значимые максимумы ТСЛ. Следует отметить два важных факта. Во-первых, максимум находится в температурном диапазоне, где наблюдается очень сильное температурное тушение люминесценции (Рисунок 4.13а – 2). Во-вторых, данный максимум ТСЛ находится в непосредственной близости от температуры наблюдаемого фазового перехода $G1 \rightarrow G0$, максимум которого приходится на $T = 215$ К, в связи с этим невозможно достоверно исследовать форму максимума свечения ТСЛ и определить его параметры. На данном этапе исследования можно с уверенностью говорить только о сложной природе данного свечения при $T = 189$ К.

Некоторую дополнительную информацию можно получить, исследуя кривую свечения ТСЛ, полученную при параметрах ($\beta = 0.3$ К/с, $T_0 = 95$ К, $D = 200$ кГр). Выявлена дополнительная структура кривой ТСЛ за счет использования более мощного источника рентгеновского возбуждения. Данные по измерениям кривых ТСЛ представлена на Рисунок 4.13б – 1. Запись велась в диапазоне температур $T = 95 - 410$ К в двух различных режимах: в спектрально-интегрированном режиме $E_{эм} = 2.0 - 6.2$ эВ (Рисунок 4.13б – 4), в спектрально-селективном режиме ($E_{эм} = 2.2$ эВ) с использованием монохроматора (Рисунок 4.13б – 5). Для сравнения приведена температурная зависимость выхода РЛ в полосе 2.2 эВ (Рисунок 4.13б - 3).

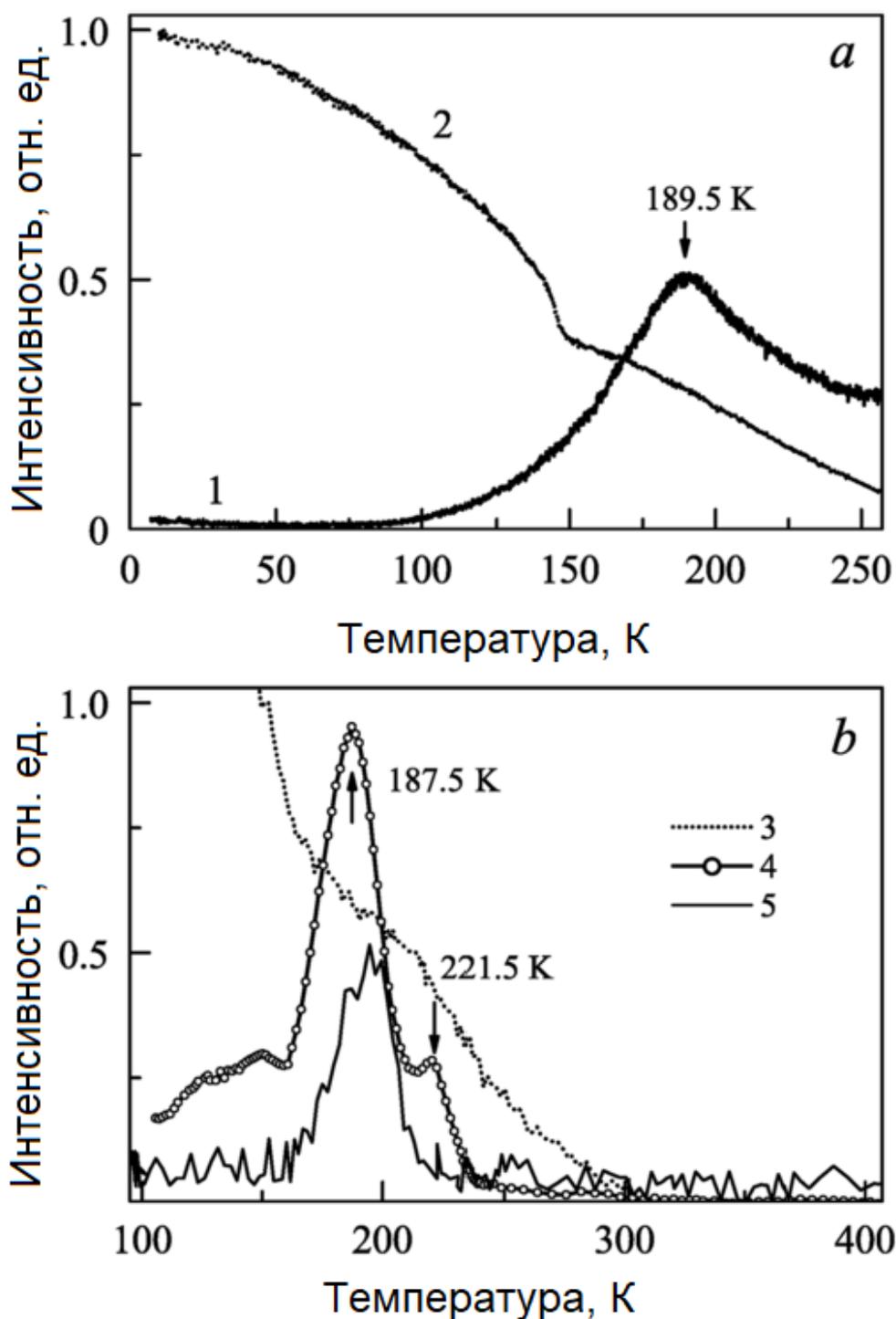


Рисунок 4.13. Спектры свечения термостимулированной люминесценции ТСЛ (1, 4, 5) и температурные зависимости выхода РЛ (2, 3), записанные для кристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ в полосе 2.2 эВ (3, 5) и в спектрально-интегральном режиме (диапазон энергий 2.0 – 6.2 эВ) (1, 2, 4). ТСЛ-кривые регистрировались с использованием различных скоростей нагрева $\beta = 0.1$ (а) и 0.3 (б) К/с, после облучения рентгеновскими лучами с дозой до $D = 10$ (1) и 200 кГр (4, 5) при $T_0 = 7$ (1) и 90 К (4, 5). Кривые были нормированы произвольно для лучшего просмотра.

В кривой ТСЛ, записанной в спектрально-интегральном режиме (Рисунок 4.13б - 4), преобладает максимум при $T = 187$ К (ширина на полувысоте = 32 К). Несколько менее интенсивных частично перекрывающихся максимумов с амплитудами около 25% от доминирующего пика при $T = 187.5$ К наблюдаются в интервале температур $T =$ от 100 до 150 К и при 221.5 К. Выше температуры $T = 240$ К заметных пиков ТСЛ не зарегистрировано.

В кривой ТСЛ, записанной в спектрально-выборочном режиме (Рисунок 4.13б - 5), преобладает максимум при $T = 197$ К (ширина на полувысоте 31 К). Сравнение кривых 2 и 5 указывает как на сложный характер доминирующего ТСЛ-максимума при $T = 187-197$ К, так и на наличие излучения с энергией $E_{эм} = 2.2$ эВ в спектре ТСЛ. Очевидно, что излучение 2.2 эВ может исходить либо из оранжевой, либо из желто-зеленой полос. К сожалению, как оранжевая, так и желто-зеленая полосы излучения значительно перекрываются, поэтому определить их индивидуальный вклад в спектры ТСЛ не представляется возможным.

4.5. Природа люминесцентных полос в монокристаллах

Rb₂KTiOF₅

Рассмотрим основные свойства Rb₂KTiOF₅, которые определяют характер люминесценции в этих кристаллах. Основой для этого обсуждения в основном являются спектроскопические результаты, полученные в ходе экспериментальной работы, представленные выше. Кроме того, были привлечены кристаллографические данные по RКТF из [18] и литературные данные о люминесценции некоторых кристаллов с комплексными анионами, которые детально рассматривались в главе 1. На рисунке 4.14 показано схематическое представление анионной группы [TiOF₅]³⁻ составленное с использованием кристаллографических данных [18] и спектров поглощения в широкой области для интерпретации оптических переходов.

Основной структурной единицей (главной особенностью структуры семейства оксифторидов в целом) является компактная анионная подгруппа, для данного

кристалла ею является $[\text{TiOF}_5]^{3-}$. Из рисунка 4.14 видно, что шестикординированный ион Ti^{4+} окружен шестью ионами OF_5 расположенными вдоль вершин октаэдра так, что ион O либо F расположен в каждой вершине. В связи с этим, вершины октаэдра часто называют «смешенными O/F позициями» ввиду невозможности однозначно определить позиции каждого иона в отдельности. Среднее расстояние $r(\text{Ti} - \text{O}/\text{F})$ в анионной группе составляет порядка 1.89 Å. Для каждой анионной группы существует три слабо связанных шестикординированных катиона: один K^+ - ион с $r(\text{K} - \text{O}/\text{F}) \sim 2.54$ Å, и второй-третий Rb^+ - ионы с $r(\text{Rb} - \text{O}/\text{F}) \sim 3.16$ Å.

В кристаллах RKTF вершина валентной зоны и смежная энергетическая область от 0 до -5 эВ образованы орбиталями Ti, O и F. Существует довольно большая гибридизация между Ti 3d и O/F 2p состояниями, которая проявляется в образовании сильной ковалентной связи между Ti и O/F-ионами. Дно зоны проводимости образовано орбиталями Ti, поэтому переходы между полосами с наименьшей энергией происходят внутри анионной группы $[\text{TiOF}_5]^{3-}$.

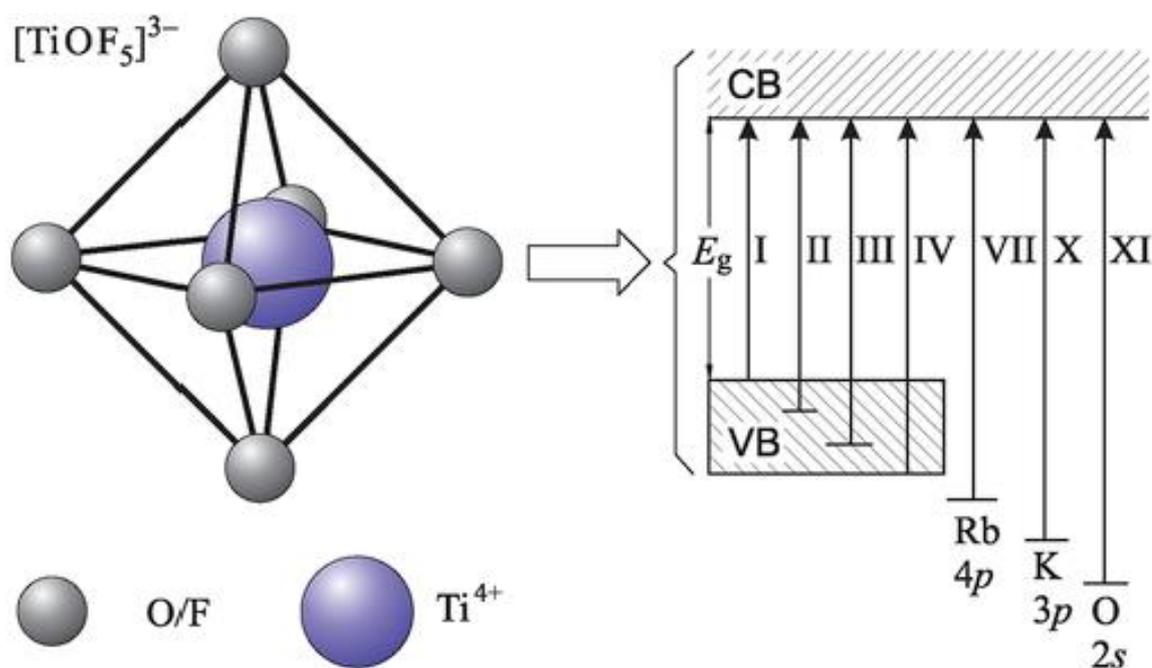


Рисунок 4.14. Схематичное представление анионной подгруппы $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ составленное с использованием кристаллографических данных по [18] и спектров поглощения в широкой области для интерпретации оптических переходов в кристаллах $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$.

Так же из рисунка 4.14 следует, что оптические переходы I – IV происходят из разных состояний валентной зоны на дно зоны проводимости. Переходы VII, X и XI происходят с глубоких остовных уровней Rb 4p, K 3p и O 2s в зону проводимости. Переход V обусловлен возбуждением поверхностных плазмонов, а переходы VI, VIII и IX предположительно обусловлены возбуждением более высоколежащих состояний зоны проводимости (не представлены на рисунке 4.14). Каждое из I – IV электронных возбуждений (экситоны молекулярного типа) локализовано внутри структурного фрагмента, их подвижность крайне низкая.

Следствием низкой подвижности локализованных экситонов является отсутствие в спектрах возбуждения фотолюминесценции заметного влияния поверхностных потерь энергии. Автолокализация экситона и его последующая аннигиляция вызывают характерную внутреннюю люминесценцию кристаллов RКТF. Современные теоретические взгляды [78], позволяют обсудить несколько возможных каналов локализации экситонов: формирование автосжатого экситона, рекомбинация электронов с автолокализованной дыркой с последующим образованием автолокализованного экситона, локализация в присутствии неглубоких центров захвата дырок. Каждый из этих путей приведет к различным полосам люминесценции с различным Стоксовым сдвигом. Характеристики полос люминесценции в последнем случае сильно зависят от происхождения неглубокого центра захвата дырок. При наличии разупорядоченности структурных фрагментов возможно образование различных собственных дефектов, которые вызывают различные неглубокие центры захвата дырок, что в свою очередь определяет различные полосы люминесценции. Приведенное выше обсуждение является основой для интерпретации обнаруженных полос люминесценции в монокристаллах RКТF.

Желто-зеленая полоса люминесценции $E_{эм} = 2.25$ эВ, доминирующая в спектрах ФЛ, записанных при низких температурах, по совокупности наблюдаемых свойства должна быть отнесена к собственной люминесценции монокристаллов Rb₂КТiOF₅. Происхождение этой полосы люминесценции по всей

видимости связано с излучательным распадом автосжатого экситона. Такой механизм люминесценции характерен для сложных кристаллических решеток. Он является результатом самосжатия экситона молекулярного типа, и проявляется обычно при самых низких температурах [79].

Оранжевая люминесцентная полоса $E_{эм} = 2.10$ эВ начинает доминировать в спектре ФЛ выше $T = 100$ К. Данная особенность объясняется тем, что поскольку она значительно перекрывается с низкотемпературной доминирующей полосой ФЛ $E_{эм} = 2.25$ эВ, которая выше 100 К подвергается значительному температурному тушению. Наличие низкотемпературного максимума свечения ТСЛ при $T = 187 - 189$ К в температурном диапазоне преобладания оранжевой люминесцентной полосы указывает, на то, что оранжевая эмиссионная полоса эффективно возбуждается рекомбинацией в мелких электронных или дырочных центрах захвата.

Существует два вида рекомбинационных центров. При наличии автолокализованных дырок возможно образование автолокализованных экситонов путем рекомбинации электронов на автолокализованной дырке. Последующая излучательная аннигиляция автолокализованного экситона вызовет наблюдаемую полосу люминесценции. В этом случае оранжевую полосу излучения следует отнести к собственной люминесценции монокристаллов РКТФ. Такие случаи известны в некоторых кристаллах со сложными анионами. Например, методом электронного парамагнитного резонанса было установлено, что в CaWO_4 самозахват дырок происходит на стыке двух регулярных кислородных комплексов [80].

При условии наличия дефекта в анионной группе или в ее непосредственном окружении, может наблюдаться искажение кристаллической решетки, что в свою очередь приводит к автолокализации дырки и последующего образования автолокализованного экситона. В этом случае будут созданы условия практически идентичные предыдущему рассмотренному случаю, однако есть и некоторые изменения: наличие дефекта в непосредственной близости от анионного комплекса

позволит стабилизировать захваченную дырку, обеспечивая более высокую термостабильность. Кроме того, наличие этого дефекта будет искажать энергетические уровни центра люминесценции, вызывая некоторое смещение в красную область спектра полосы ФЛ. В данном варианте оранжевую полосу люминесценции следует отнести к такому люминесценции RKTF.

Для окончательной идентификации происхождения оранжевой полосы излучения в кристалле RKTF необходимы детальные исследования природы собственных и внешних неглубоких центров захвата. Однако, отметим три факта, когда обнаруженные свойства оранжевой полосы люминесценции полностью согласуются с литературными данными для других кристаллов со сложными анионами.

Во-первых, широкая полоса ФЛ с большим стоксовым сдвигом, доминирующая при низких температурах, была обнаружена во многих кристаллах со сложными анионами, среди которых CaWO_4 [81, 82], CdWO_4 [83], PbWO_4 [84, 85], $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{WO}_4$ [86]. Во всех случаях эта полоса эффективно возбуждается в области длинноволнового края фундаментального поглощения.

Во-вторых, в кристаллах CaWO_4 установлено, что длинноволновая полоса ФЛ, связанная с внешним влиянием, возникает в кристалле из-за наличия дефектов Шоттки (кислородные вакансии) [87].

В-третьих, в основной коротковолновой полосе ФЛ, формируемой переходами в $[\text{WO}_4]^{2-}$ комплексах в кристаллах CaWO_4 были обнаружены четыре процесса с различными временами распада, которые объясняются излучательными переходами в комплексе при различном локальном окружении [87].

Поэтому красную длинноволновую полосу люминесценции следует отнести к излучательным переходам в $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ комплексах, образующихся в результате термостимулированного разупорядочения анионных групп в монокристаллах RKTF. Это полностью соответствует литературным данным по другим кристаллам со сложными анионами. Таким же образом, в кристалле CaWO_4 была обнаружена

красная полоса излучения, которая была приписана авторами к вольфраматным комплексам [87]. Так же следует добавить, что было обнаружено, температурное тушение коротковолновых полос в кристаллах CaWO_4 , что приводит к образованию красной полосы люминесценции [87]. Это полностью совпадает с полученными экспериментальными результатами по температурной зависимости интенсивности люминесценции в монокристаллах RKTf .

4.6. Выводы по люминесцентно-оптической спектроскопии монокристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$

В этой части работы были исследованы монокристаллы RKTf оптического качества, выращенные методом медленной кристаллизации. Исследование кристаллов проводилось методами оптической и люминесцентной спектроскопии с временным разрешением. Особенностью данного исследования является одновременное сочетание следующих экспериментальных условий: 1) широкий температурный диапазон (7 - 500 К), охватывающий область низкотемпературных фазовых переходов, возникающих за счет неупорядоченности кристаллической решетки; 2) широкий энергетический диапазон: от области прозрачности кристалла до ВУФ диапазона (21 Эв); 3) измерение наносекундной кинетики затухания люминесценции с спектров люминесценции с временным разрешением; 4) использование различных видов возбуждения люминесценции с применением оптического УФ/ВУФ синхротронного излучения, рентгеновского излучения, импульсного электронного пучка.

Необходимость использования таких экспериментальных методик была обусловлена сложностью объекта исследования: в RKTf происходит термостимулированное разупорядочение анионной подрешетки, приводящее к фазовым переходам при охлаждении от комнатной температуры, что находит проявление в спектрах люминесценции и возбуждения ФЛ. Кроме того, существуют противоречивые данные о природе полос люминесценции и электронной структуре этого кристалла. В то же время до начала данной работы не

были известны оптические спектры в УФ и ВУФ области, необходимые для интерпретации литературных данных относительно электронной структуры.

Эта часть работы заполняет этот пробел. Регистрация спектров низкотемпературного отражения в широкой ВУФ области и последующий анализ по методу Крамерса-Кронига позволили получить спектры оптических постоянных в диапазоне энергий от видимой области до 21 эВ. Последующее сравнение этих оптических спектров с ВФЛ-спектрами, измеренными в том же энергетическом диапазоне, а также с другими экспериментальными результатами и с имеющимися литературными данными по электронной структуре позволило получить параметры электронной структуры (E_c , E_g , E_U , σ), установить, что наиболее низкоэнергетические межзонные переходы происходят в структурных фрагментах $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ анионных групп; выявить основные экстремумы спектров оптических констант; выдвинуть обоснованные выводы о природе люминесценции в монокристаллах $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$.

Основные выводы о природе полос люминесценции кристаллов RKTf заключаются в следующем.

Желто-зеленая полоса люминесценции (2,25 эВ) обусловлена излучательной аннигиляцией автосжатого экситона (2,25 эВ). Это является результатом автолокализуемого экситона молекулярного типа, который возбуждается в структурных фрагментах $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ анионных групп. Красная полоса излучения (1,97 эВ) связана с люминесценцией комплексов $\text{Ti} - \text{O/F}$, которые могут возникать в монокристаллах RKTf в результате структурной разупорядоченности. Оранжевая полоса люминесценции (2,10 эВ) обусловлена рекомбинационной люминесценцией с участием центров рекомбинации в виде либо автолокализованных дырок, либо мелких дефектов в структурных фрагментах $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ анионных групп. В зависимости от природы центров рекомбинации при интерпретации происхождения полос излучения можно рассмотреть две альтернативы. В первом случае предполагается рекомбинация электронов с автолокализованной дыркой с образованием автолокализованного экситона-АЛЭ.

Последующая излучательная аннигиляция этого АЛЭ приводит к появлению эмиссии в оранжевой полосе. Во втором случае предполагается, что излучательная рекомбинация происходит с участием дефекта в кристаллической решетке. Для окончательной идентификации происхождения оранжевой полосы излучения в монокристаллах RКТF, требуются детальные исследования центров захвата вблизи анионных групп $[\text{TiOF}_5]^{3-}$.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЩИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ОКСИФТОРИДОВ

Прежде, чем перейти к рассмотрению общих закономерностей формирования люминесценции в кристаллах оксифторидов, вначале рассмотрим люминесцентные свойства еще одного представителя этого семейства - кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ (CZMOF), а затем, для сравнения, специфику люминесцентных свойств кристаллов Li_3AlF_6 – кристаллов фторидов, не содержащих кристаллообразующих атомов кислорода.

5.1. Люминесцентно-оптическая спектроскопия

$\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$

Для кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ (CZMOF) были изучены спектры люминесценции в области 1.2 – 5.5 эВ при возбуждении ультрафиолетовым светом (спектры ФЛ) и рентгеновским излучением (спектры РЛ). Кроме того, изучены спектры РЛ с использованием мощного рентгеновского импульсного возбуждения синхротронным излучением на накопителе ВЭПП-3. Для различных полос люминесценции измерены температурные зависимости интенсивности люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением. При том же типе возбуждения изучены кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в области 95 – 300К.

Перед началом рассмотрения экспериментальных результатов следует упомянуть основные структурные особенности кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$. Анионная подрешётка CZMOF так же, как и у других оксифторидов демонстрирует сильные локальные искажения, вызванные разной степенью ионизации кислорода и фтора, в данных образцах соотношение $\text{O/F} = 1$, что с геометрической точки зрения является причиной наиболее сильных искажений локальной структуры. Такая нецентросимметричная структура может являться оптимальной для создания

низкосимметричных комплексных соединений, обладающих уникальными оптическими свойствами. Для образцов CZMOF известно, что при комнатной температуре анионная подрешетка полностью разупорядочена, параметры кристаллической структуры – кубическая модификация G_0 , пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$. В литературных источниках, посвященных изучению структурных свойств данного образца, отсутствуют упоминания о присутствии фазовых переходов, известно лишь присутствие одной кубической фазы в температурном диапазоне $T = 110 - 293$ К.

Литературные данные об оптических свойствах, так же крайне невелики, и ограничиваются только известной шириной запрещенной зоны $E_{зп} = 4.32$ эВ при $T = 293$ К [12].

На рисунке 5.1 показаны спектры люминесценции кристаллов CZMOF при $T = 95$ К при возбуждении фотонами энергией $E_{вз} = 4.82$ (Рисунок 5.1 – 1) и 4.35 (Рисунок 5.1 – 2) эВ. Энергия возбуждения выбиралась исходя из максимумов интенсивности возбуждения ФЛ, наблюдаемых в эксперименте.

ФЛ для кристалла CZMOF в целом обладает схожими свойствами с ФЛ двух предыдущих образцов, здесь так же, как и ранее наблюдается только одна широкая эмиссионная полоса (Рисунок 5.1), с большим стоксовым сдвигом без селективных полос спектра возбуждения ФЛ в области прозрачности кристалла (Рисунок 5.2). При этом есть ряд различий: во-первых, при комнатной температуре люминесценция не наблюдается. Как показывает температурная зависимость выхода ФЛ, представленная на рисунке 5.3, уже при температуре 240 К ФЛ полностью потушена. Во-вторых, максимум возбуждения ФЛ приходится на область 4.75 – 5.5 эВ, а не на область длинноволнового края фундаментального поглощения (полоса 4.3 эВ), как это наблюдалось в кристаллах, исследованных выше.

Спектры возбуждения ФЛ (Рисунок 5.2) были записаны в области длинноволнового края фундаментального поглощения и области межзонных

переходов при температурах $T = 95$ и 293 К для основной полосы 2.7 эВ. Спектр при $T = 293$ К не приведен, ввиду отсутствия выхода ФЛ при комнатной температуре, однако рассмотрение свойств ВФЛ в отсутствии этих данных являлось бы неполным. Спектр ВФЛ нормированы по интенсивности и представлены совместно со спектром ФЛ при возбуждении фотонами энергией $E_{вз} = 4.25$ эВ для наглядности и демонстрации общей для всех изученных образцов особенности: отсутствия селективных полос в области прозрачности кристалла.

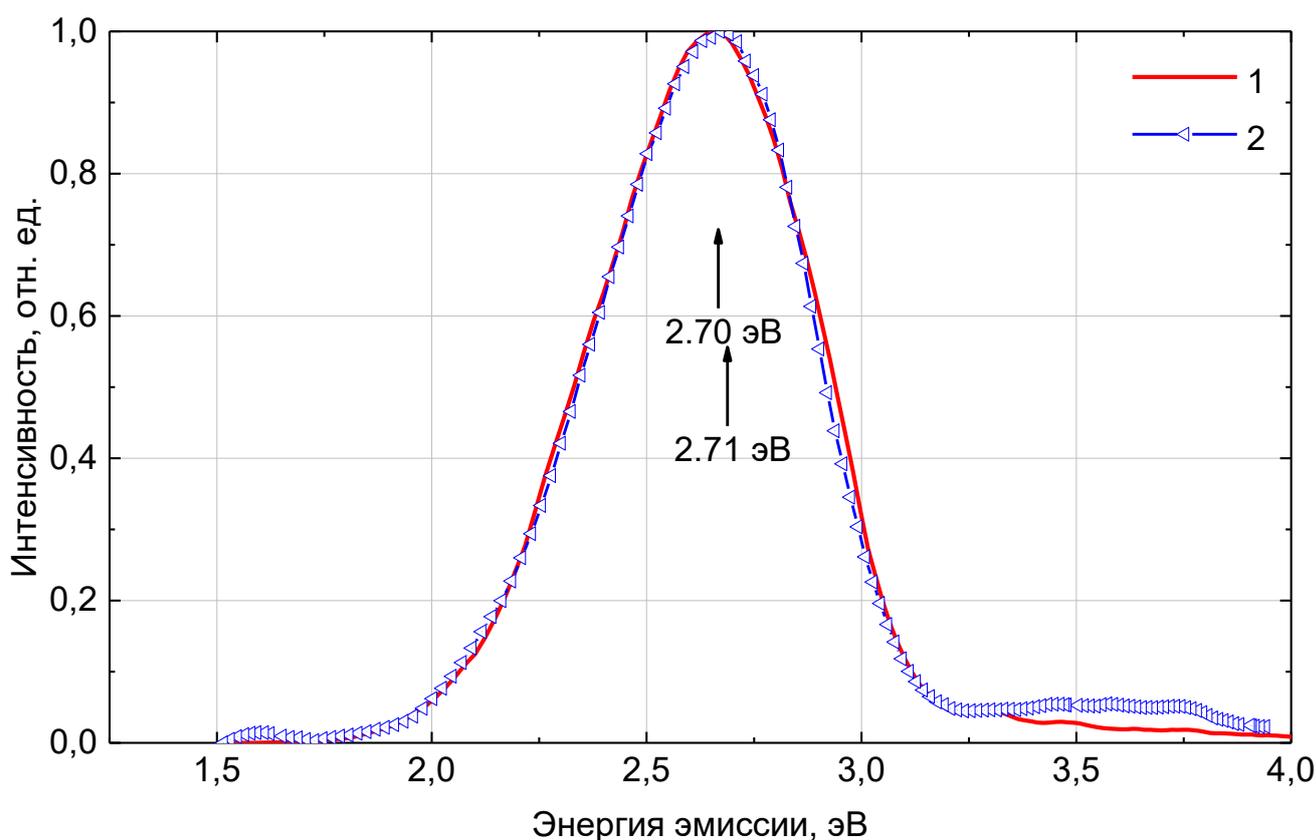


Рисунок 5.1. Спектры ФЛ кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при $T = 293$ К. Энергия возбуждения $E_{вз} = 4.82$ (1), 4.35 (2) эВ.

Спектры возбуждения фотолюминесценции обладают следующими общими свойствами:

1. Эффективное возбуждение полосы фотолюминесценции $E_{эм} = 2.7$ эВ происходит только в области длинноволнового края фундаментального поглощения кристаллов CZMOF и в области межзонных переходов, свечение не возбуждается в области прозрачности кристалла.

2. Максимум эффективности возбуждения полосы фотолюминесценции $E_{эм} = 2.64$ эВ при температуре $T = 95$ К происходит в области межзонных переходов, при $E_{вз} = 4.6$ и 5.3 эВ, в области длинноволнового края фундаментального поглощения наблюдается полоса с эффективностью порядка 70% от максимума. Схожее поведение наблюдалось в кристаллах KWOF для полосы люминесценции 3.2 эВ.

На рисунке 5.3 – 1 представлена температурная зависимость выхода фотолюминесценции, записанная в спектрально-селективном режиме при $E_{вз} = 4.82$ эВ и $E_{эм} = 2.68$ эВ для кристаллов CZMOF. Отчетливо видно, что при комнатной температуре ФЛ практически потушена. Активное тушение люминесценции наблюдается сразу от температуры 90 К, что указывает на то что, тушение ФЛ начинается при более низких температурах. Данная форма кривой хорошо согласуется с классическими представлениями о процессах тушения

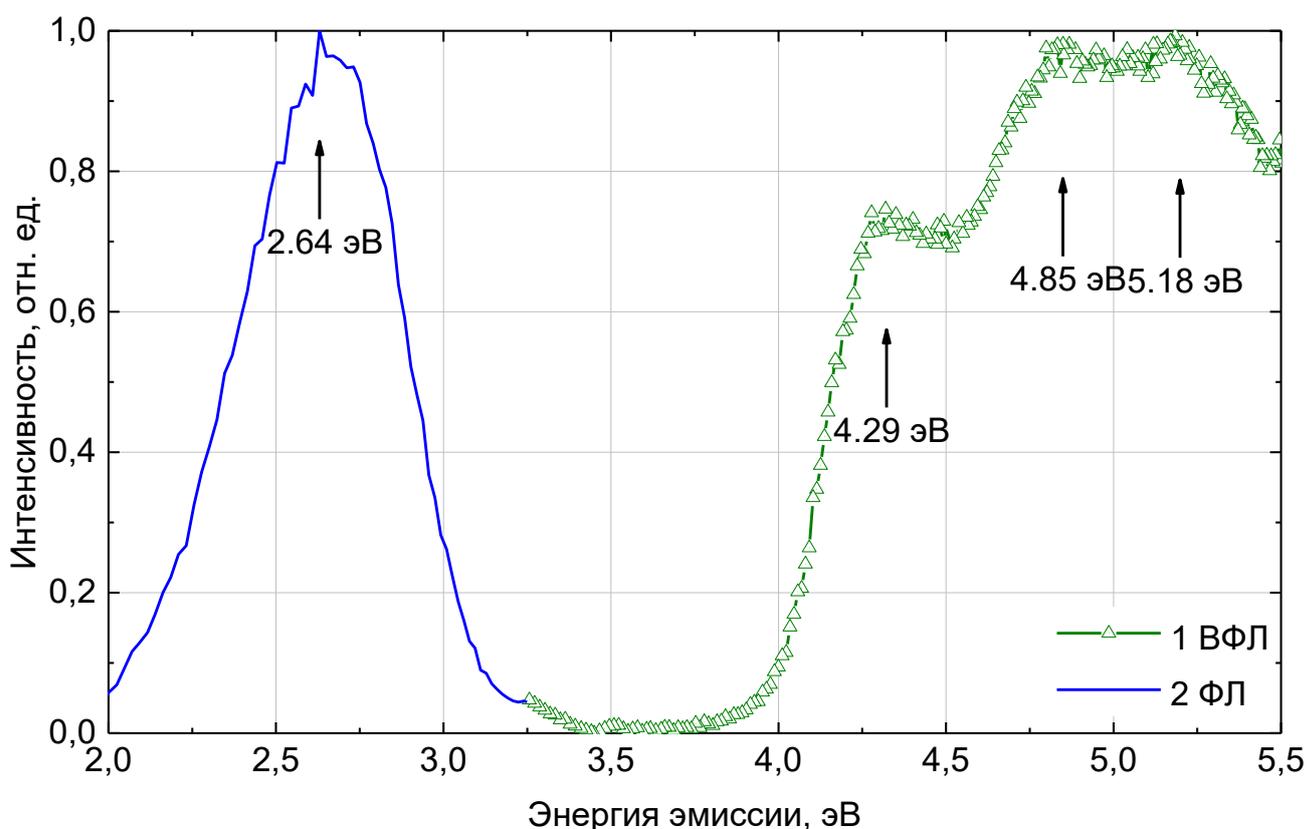


Рисунок 5.2. Спектры ФЛ при $E_{вз} = 4.25$ эВ (1) и возбуждения ФЛ для $E_{эм} = 2.64$ эВ (2) кристалла $CsZnMoO_3F_3$ при $T = 95$ К.

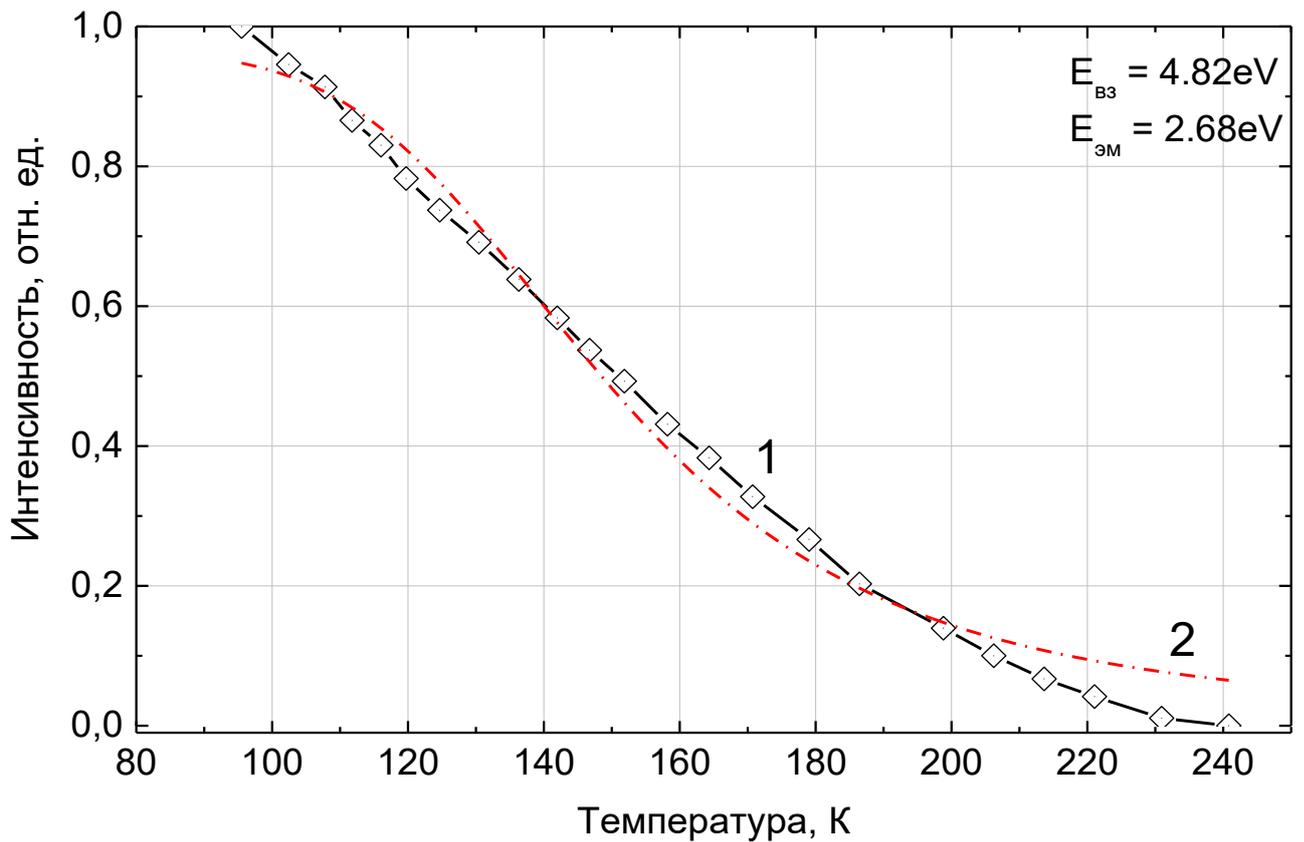


Рисунок 5.3. Температурные зависимости интенсивности выхода фотолюминесценции, записанные в спектрально-селективном режиме при $E_{B3} = 4.82$ эВ и $E_{ЭМ} = 2.68$ эВ для кристаллов $CsZnMoO_3F_3$ (1). Аппроксимация температурной зависимости по закону Мотта (2). $T_0 = 95$ К.

люминесценции, с одним замечанием, в виду того, что тушение люминесценции продолжается и за пределами экспериментальной температурной области, можно лишь оценочно рассчитать энергию активации. Зависимость (1) является доминирующей в кривой температурного выхода ФЛ, математическое выражение зависимости (5.1) формально соответствует известному закону Мотта для температурного тушения люминесценции:

$$I(T) = A \left[1 + \omega \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (5.1)$$

где A максимальное значение $I(T)$ в наиболее низкотемпературной части действующей области спектра, ω – безразмерный пред-экспоненциальный

коэффициент. E – энергия активации температурного тушения люминесценции (эВ), k_B – постоянная Больцмана (эВ/К), T – температура (К).

Наилучшие параметры аппроксимации кривой температурной зависимости при энергиях возбуждения и эмиссии $E_{эм} = 2.68$ эВ, $E_{вз} = 4.82$ эВ: $E = 0.09$ эВ, $T = 150$. T – характеристическая температура, при интенсивности выхода ФЛ уменьшается вдвое, A_i – амплитуда в процентах от максимальной интенсивности ФЛ при наиболее низкой температуре, наблюдаемой в эксперименте – 98%.

На рисунке 5.4 представлена кривая термостимулированной люминесценции, записанная при следующих параметрах $\beta = 0.3$ К/с, $T_0 = 95$ К, $D = 200$ кГр, запись велась в интегральном режиме в диапазоне энергий 2.0 – 6.2 эВ. Для сравнения приведена температурная зависимость интенсивность выхода ФЛ в том же диапазоне температур.

Кривая ТСЛ слабо структурирована и имеет максимумы при температурах 130, 170 и 190 К, при этом невозможно определить ширину на полувысоте ввиду сильнейшего перекрытия полос. Форма и предполагаемая ширина данных пиков не характерны для классических ТСЛ максимумов. Ниже $T = 140$ К наблюдаются пологий спад выхода ТСЛ, в области 50 К наблюдается слабовыраженный максимум. Следует отметить два факта. Во-первых, максимум находится в температурном диапазоне, где наблюдается очень сильное температурное тушение люминесценции (Рисунок 5.3). Во-вторых, постоянный уровень ТСЛ в области температур от 7 до 70 К, указывает на присутствие множества мелких ловушек различной энергетической глубины.

Изучение спектров РЛ кристалла $CsZnMoO_3F_3$ показало, что выход РЛ крайне низок, как при комнатной температуре, так и при охлаждении кристалла до температуры жидкого азота. Однако, применение мощного рентгеновского импульсного возбуждения синхротронным излучением на накопителе ВЭПП-3 показывает наличие в спектре РЛ $CsZnMoO_3F_3$ при комнатной температуре одной яркой полосы в желтой области спектра с максимумом 2.2 эВ (Рисунок 5.5).

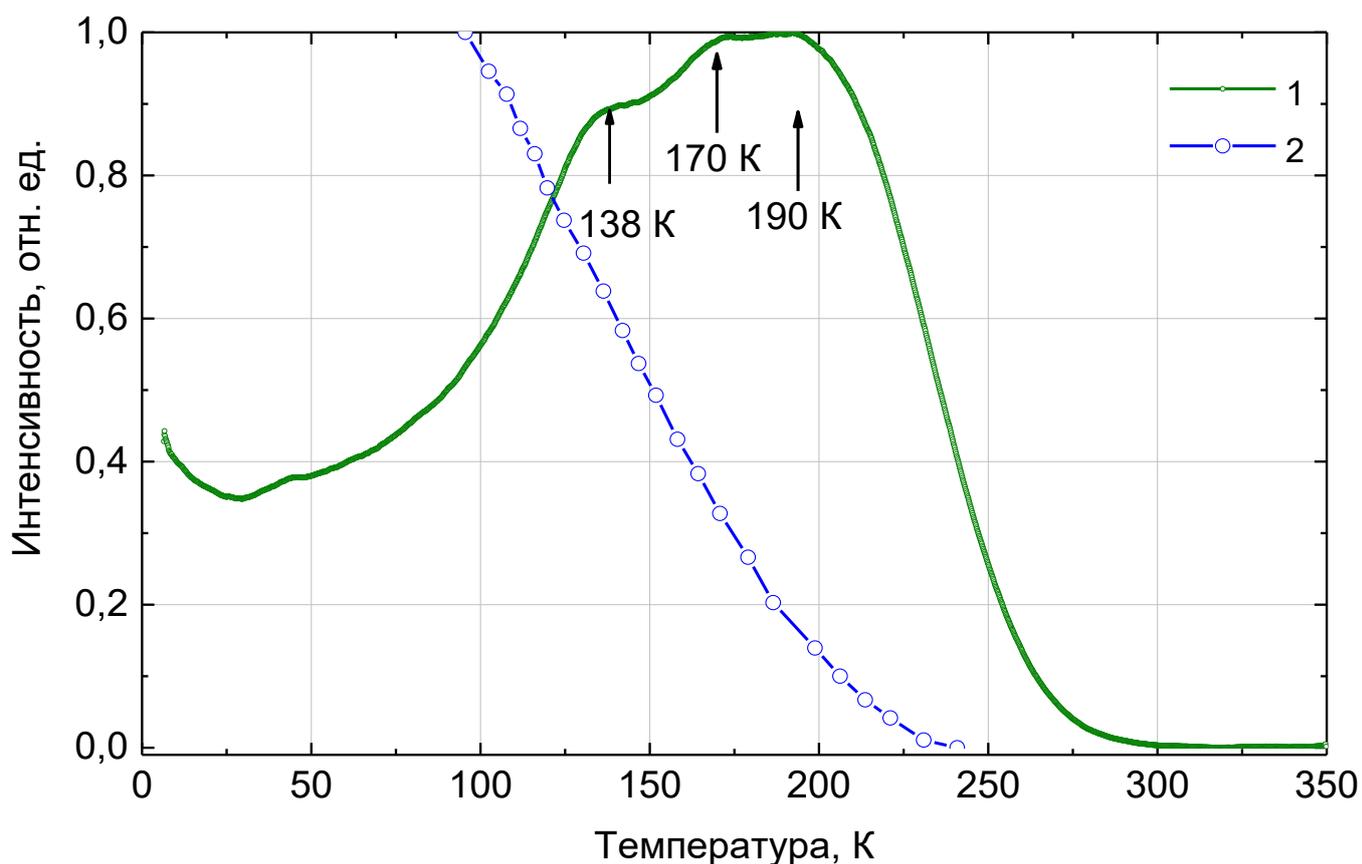


Рисунок 5.4. Кривая ТСЛ рентгенизованных кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ в спектрально интегральном режиме. Вертикальными стрелками обозначены положения максимумов ТСЛ

Однако, энергетическое положение полосы 2.2 эВ, не соответствует спектрам фотолюминесценции (Рисунок 5.1), показывающим наличие лишь одной широкой полосы собственного свечения с максимумом в области $E_{\text{эм}} = 2.6$ эВ с типичным спектром возбуждения ФЛ, (Рисунок 5.2). Кроме того, полоса 2.6 эВ в спектре фотолюминесценции полностью тушится уже при температуре 230 К и не наблюдается при комнатной температуре, при которой была получена полоса 2.2 эВ (Рисунок 5.5). На основании вышеизложенных фактов следует, что свечение 2.2 эВ в спектре РЛ кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ нельзя отнести к собственному свечению кристалла, наиболее вероятно, оно обусловлено свечением дефектов или примесных центров. Наличие большого количества дефектов также подтверждается полученными кривыми ТСЛ.

Итак, выводы по исследованию люминесценции кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$.

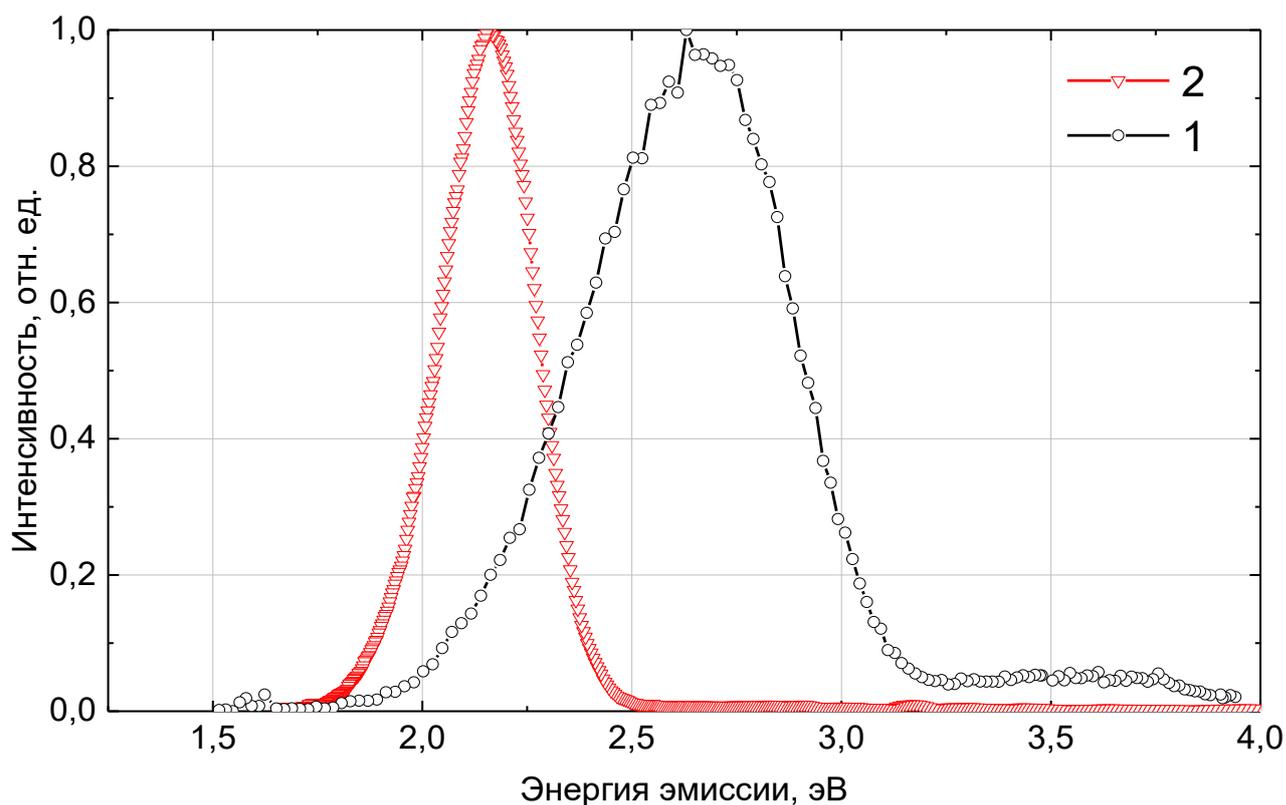


Рисунок 5.5. Спектр РЛ кристаллов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при $T = 293 \text{ K}$ (2). В качестве источника возбуждения РЛ использовалось импульсное синхротронное излучение. Для сравнения представлен спектр ФЛ, записанный при температуре $T = 95 \text{ K}$.

1. В спектрах ФЛ наблюдается широкая – полоса 2.64 эВ со стоксовым сдвигом 1.66 эВ связанная собственным свечением – люминесценцией АЛЭ. Как и для кристаллов молибдатов, свечение формируется электронными переходами в MoO_3F_3 комплексах.
2. Тушение ФЛ начинается в области температур ниже 80 К, оценка энергии активации тушения, определенная по формуле Мотта, дает величину 0.09 эВ, поэтому при комнатной температуре ФЛ потушена, что наблюдается и для подавляющего большинства кристаллов молибдатов.
3. В то же время, при комнатной температуре наблюдается свечение дефектов (полоса 2.2 эВ) при возбуждении рентгеновским излучением. Наличие дефектов – центров захвата и рекомбинации носителей заряда, а также наличие высокой концентрации «мелких» дефектов подтверждается результатами ТСЛ измерений.

5.2. Особенности люминесцентно-оптической спектроскопии кристаллов Li_3AlF_6

Ранее обсуждалась люминесцентно-оптическая спектроскопия исключительно кристаллов семейства оксифторидов. Главной их особенностью является формирование люминесценции электронными переходами внутри анионных структур $\text{Me} - \text{O} / \text{F}$. В оксифторидах потолок валентной зоны образован $2p$ - состояниями кислорода, а дно зоны проводимости - состояниями Me . Типичная ширина запрещенной зоны составляет $\sim 4.2 - 4.5$ эВ, что находится в УФ-области спектра. Это позволяет использовать широкий набор доступных экспериментальных методов спектроскопии, так как снимает необходимость в использовании методов ВУФ-спектроскопии. При этом собственная люминесценция кристаллов семейства оксифторидов находится в области видимого спектра (красный – зеленый свет), это так же является более удобным и доступным для изучения свечением, так как позволяет задействовать оборудование спектроскопии видимого спектрального диапазона, например, установки абсорбционной спектроскопии, работающие в диапазоне 200 – 1100 нм или установки для изучения фото- и рентгено- люминесценции с монохроматорами и фотоэлектронными умножителями, работающими в области 200 – 1000 нм.

Все эти особенности имеют влияние на практические аспекты изучения новых синтезированных кристаллов. Доступность методов спектроскопии в области видимого и УФ света существенно выше, чем методов исследования люминесценции в области вакуумного и экстремального УФ излучения. В тоже время, методы ФЛ, РЛ, ИКЛ спектроскопии, а также изучение кинетики затухания ФЛ и температурных зависимостей являются чувствительными методами для оценки качества синтезированных кристаллов. Т. к. дефекты кристаллической структуры, неизбежно приводят к образованию альтернативных путей релаксации электронных возбуждений, и как следствие, к изменению спектрально-оптических свойств, необходим контроль их концентрации. Как будет показано в следующем

параграфе дефекты, созданные путем облучения кристалла высокоэнергетическими электронами ($E = 10$ МэВ), приводит к изменению практически всех свойств люминесценции кристаллов.

Для сравнения особенностей спектроскопии кристаллов с шириной запрещенной зоны $E_{зп} \sim 4.2$ эВ и $E_{зп} \sim 12$ эВ далее будут представлены данные по спектроскопии кристаллов Li_3AlF_6 выращенные, как и образцы оксифторидов, в Институте геологии и минералогии СО РАН г. Новосибирск.

Для синтеза кристаллов Li_3AlF_6 использовался метод Бриджмена. Образцы были аттестованы методами рентгеноструктурного анализа, кристаллическая структура уточнена методами Ритвельда. Проведено исследование фотолюминесценции при вакуумном ультрафиолетовом (ВУФ) и экстремальном ультрафиолетовом (ЭУФ) возбуждениях с использованием метода низкотемпературной ($T = 7.2$ К) ВУФ-спектроскопии с временным разрешением. Собственная полоса излучения ФЛ при 340 – 350 нм была определена как обусловленная радиационной рекомбинацией автолокализованных экситонов. Определены параметры электронной структуры: запрещенная зона $E_{зп} = 12.5$ эВ, энергетический порог для создания свободных (не релаксированных) экситонов 11.8 эВ $< E_n < 12.5$ эВ. Полосы излучения фотолюминесценции при 320 – 325 и 450 нм были отнесены к люминесценции, вызванной дефектами кристаллической решетки. Обнаружено эффективное возбуждение ФЛ в энергетическом диапазоне ДКФП и межзонных переходов при $E_{вз} > 13.5$ эВ. Выявлены необычные коротковолновые полосы ФЛ в УФ – ВУФ диапазоне при 170 и 208 нм, обусловленные дефектами кристаллической структуры.

Кристаллы LiAF существуют в двух основных модификациях. модификация $\alpha\text{-LiAF}$ может быть получена путем закалки соответствующего образца от температуры выше 600 °С до комнатной температуры. Кристаллическая структура $\alpha\text{-LiAF}$ была определена при комнатной температуре в [88], и она обладает ромбической симметрией $\text{Pna}2_1$ с константами кристаллической решетки $a = 9.510$, $b = 8.2295$, $c = 4.8762$ Å. Каждый из десяти атомов в формульной единице занимает

четырекратно координированную позицию. Почти регулярные октаэдры AlF_6 связаны с ионами Li , каждый из которых имеет шесть соседних ионов F на расстоянии $1.87 - 2.42 \text{ \AA}$. Длина связи $\text{Al} - \text{F}$ составляет около $1.786 - 1.830 \text{ \AA}$. Модификация $\beta\text{-LiAF}$ кристаллизуется только при медленном охлаждении и обладает моноклинной симметрией $C2/c$ с параметрами решетки $a = 14.201$, $b = 8.387$, $c = 9.860 \text{ \AA}$ и $\beta = 94.07 (1)$ [89]. Модель кристаллической структуры изучаемого образца представлена на рисунке 5.6.

Для исследования кристаллов LiAF использовались три различных установки: УФ-ВУФ спектроскопия при возбуждении мягким рентгеновским излучением проводилась на канале BW3 HASYLAB, DESY, Гамбург. Спектры ФЛ, кинетики распада ФЛ и спектры возбуждения ФЛ с временным разрешением регистрировались при селективном возбуждении на станции SUPERLUMI (канал I, HASYLAB, DESY, Гамбург), Кроме того, спектры эмиссии ФЛ в области УФ-ВУФ энергий регистрировались при ВУФ-возбуждении (6-12 эВ) на канале I3 в MAX-lab, Лунд, Швеция. Подробно методы измерения и установки описанные в [90].

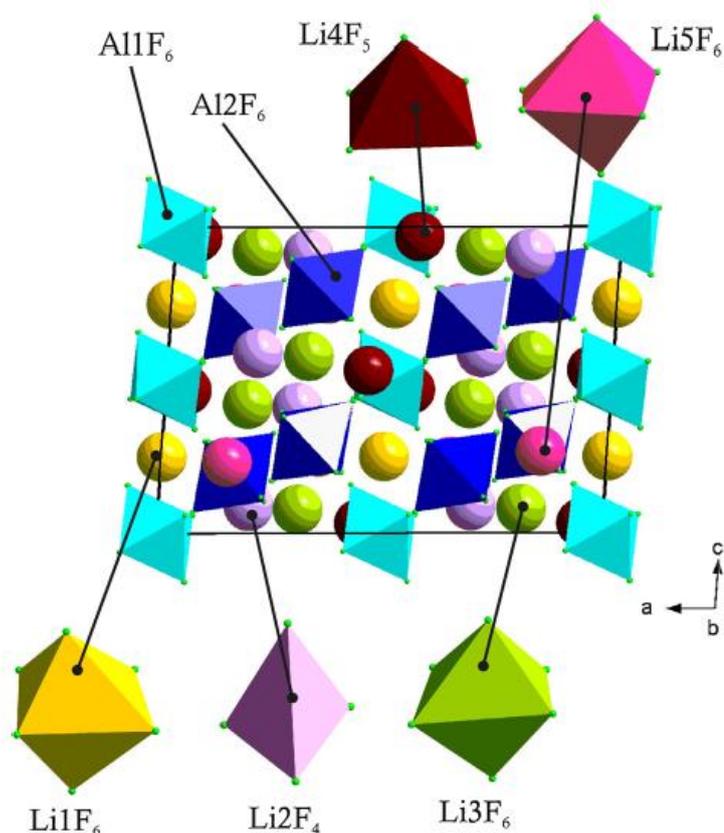


Рисунок 5.6. Кристаллическая структура исследуемых кристаллов $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ [90].

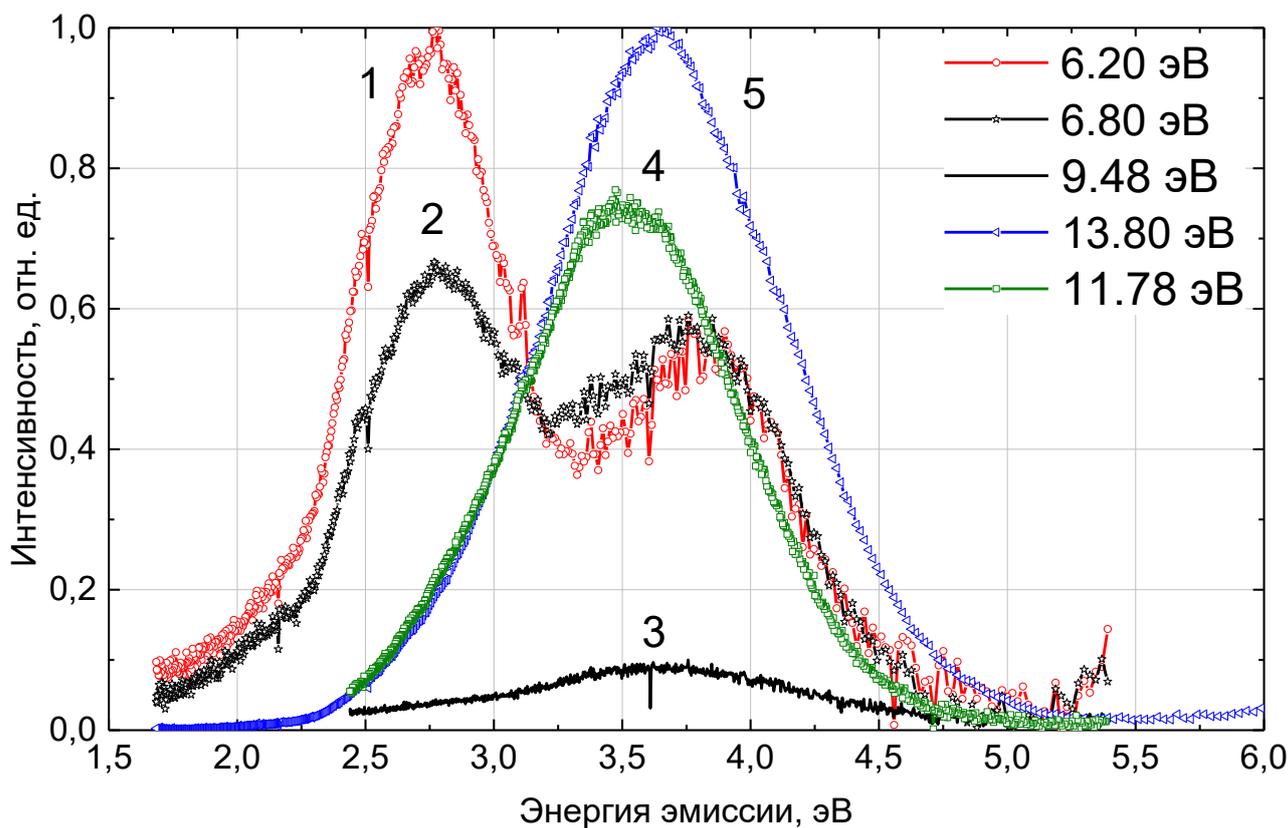


Рисунок 5.7. Спектры фотолуминесценции кристаллов Li_3AlF_6 записанные при температуре $T = 7.2$ К с использованием CCD-камеры при энергиях возбуждения $E_{\text{вз}} = 6.20$ (1), 6.80 (2), 9.48 (3), 11.78 (4) и 13.80 (5) эВ.

На рисунке 5.7 представлены спектры эмиссии ФЛ кристаллов LiAF , записанные при $T = 7.2$ К. При ВУФ-возбуждении различными энергиями $E_{\text{вз}}$ в диапазоне от 6.20 до 13.80 эВ. Спектры ФЛ состоят из двух основных широких полос с максимумами при $3.55 - 3.85$ и 2.75 эВ, а их относительные интенсивности зависят от энергий возбуждения $E_{\text{вз}}$. При $E_{\text{вз}} = 6.20$ и 6.80 эВ полосы ФЛ, достигающие максимума при $3.55 - 3.85$ и 2.75 эВ, практически идентичны по интенсивности. При $E_{\text{вз}} = 9.48$ эВ интенсивность выхода ФЛ снижается примерно в $4 - 5$ раз, при этом присутствует только одна широкая полоса, достигающая максимума при 3.64 эВ. С дальнейшим увеличением $E_{\text{вз}}$ присутствует только одна широкая эмиссионная полоса, достигающая максимума на $3.55 - 3.60$ эВ. Стоит отметить, что эта полоса является наиболее интенсивной при возбуждении энергиями $E_{\text{вз}} = 11.8$ эВ и $E_{\text{вз}} > 13.5$ эВ.

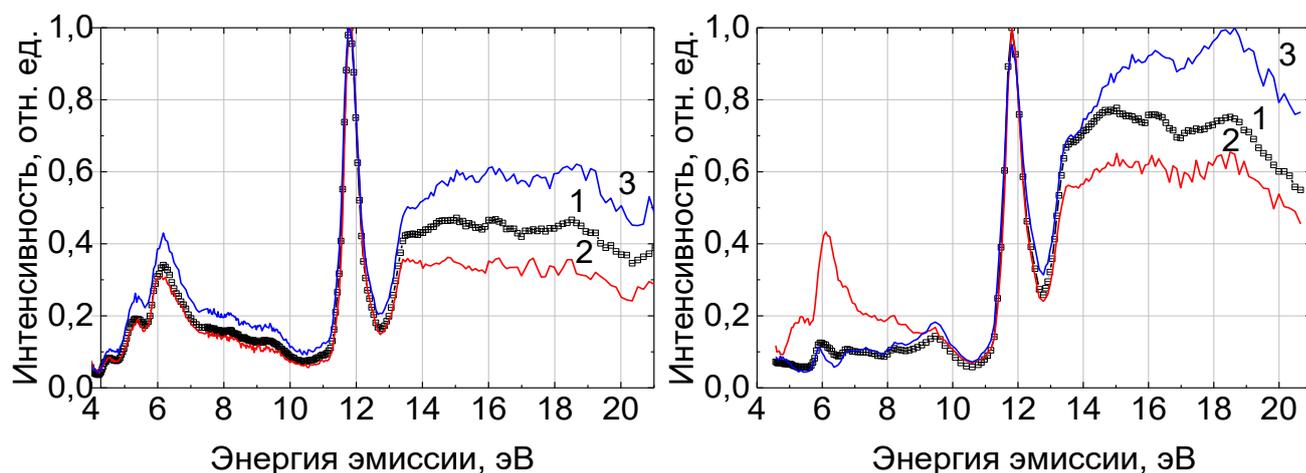


Рисунок 5.8. Спектры возбуждения фотолюминесценции кристаллов Li_3AlF_6 , записанные при $T = 7.2$ К в полосах 2.80 (а) и 3.65 (б) эВ. В время-интегрированном режиме И (1) и во время-разрешенном режиме с временными окнами VO1 (2) и VO2 (3). Каждый спектр ВФЛ нормализован на максимум интенсивности.

На рисунке 5.8 представлены спектры возбуждения ФЛ LiAF при $T = 7.2$ К в полосах 2.80 и 3.65 эВ, использовались либо интегральный режим записи (И), либо в запись велась во временных окнах VO1 и VO2. Время-интегрированный спектр ВФЛ регистрируемый в полосах ФЛ 2.80 эВ включает в себя низкоинтенсивную полосу излучения при 6.14 эВ и доминирующий максимум при 11.8 эВ, при этом глубокий минимум в энергетическом диапазоне располагается около 12.8 эВ, так же наблюдается подъем интенсивности в энергетической области $E_{\text{вз}} > 13.5$ эВ. При измерении в полосе 3.65 эВ спектр ВФЛ (И) остается качественно неизменным, но отношение интенсивностей для полос фотолюминесценции изменяется. В энергетическом диапазоне $E_{\text{вз}} > 13.5$ эВ интенсивность ВФЛ увеличивается, тогда, когда интенсивность ВФЛ в диапазоне 6.14 эВ уменьшается примерно в три раза. Спектры с временным разрешением VO1 и VO2 указывают на то, что кинетика распада ФЛ должна включать наносекундные компоненты распада с различным временем жизни.

На рисунке 5.9 показаны время-разрешенные спектры ФЛ LiAF , записанные при $T = 300$ К во временном окне 1 – 6 нс при возбуждении импульсами синхротронного излучения с периодом повторения 10 нс. Спектры ФЛ были

записаны в широком УФ - ВУФ спектральном диапазоне при ВУФ-возбуждении для различных энергий $E_{вз}$. Низкоэнергетические полосы излучения при $E < 4.1$ эВ не проявляют значительной интенсивности в ФЛ спектрах. Это связано с тем, что длинноволновая ФЛ при комнатной температуре потушена. В то же время выход ФЛ в УФ – ВУФ полосах уменьшается с уменьшением температуры. Наиболее важный результат, следующий из рисунка 5.9: при комнатной температуре в спектрах ФЛ доминируют две полосы в УФ-ВУФ диапазоне при $\lambda = 170$ нм (7.28 эВ) и 208 нм (5.96 эВ).

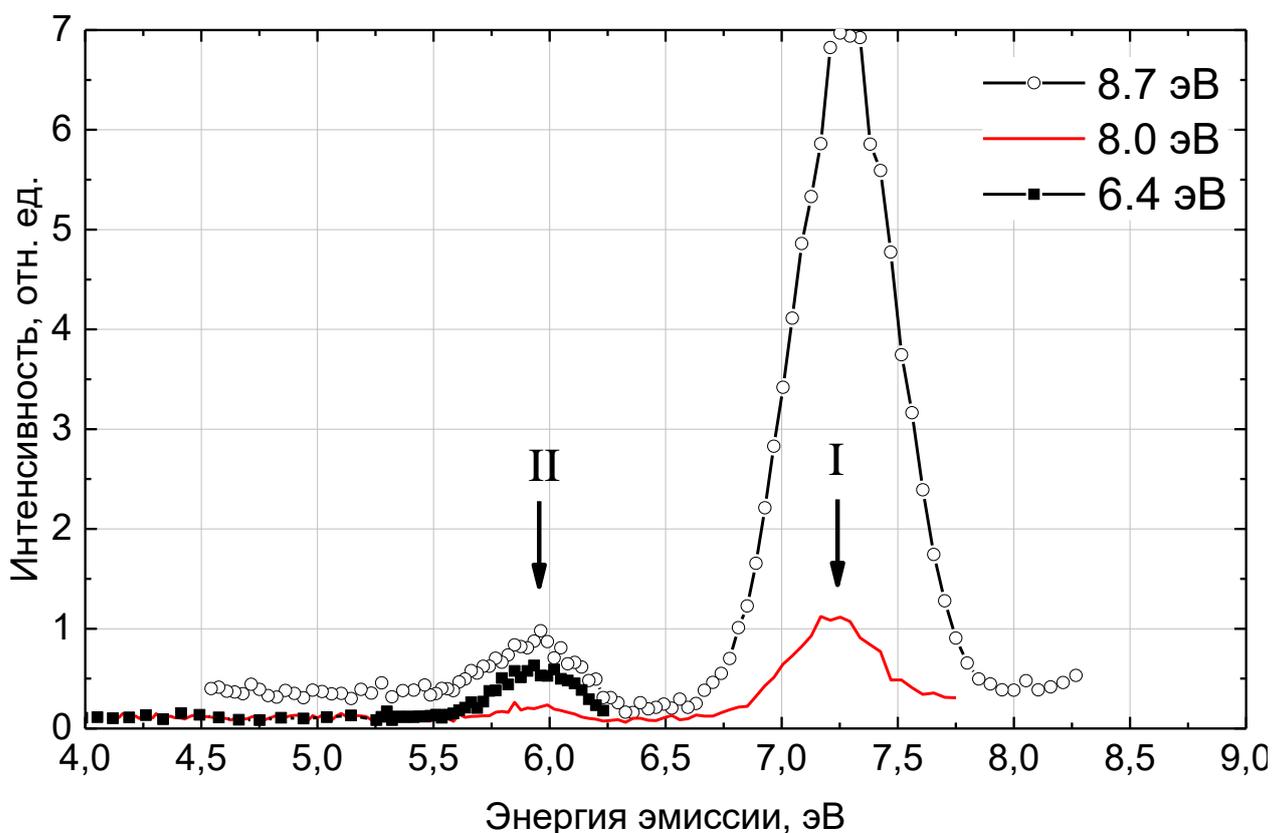


Рисунок 5.9. Время разрешенные спектры фотолюминесценции кристаллов Li_3AlF_6 , записанные при температуре $T = 300$ К с временным окном 1 – 6 нс используя синхротронное возбуждение с 10 нс периодом.

На рисунке 5.10 представлены спектры возбуждения ФЛ кристаллов $LiAlF_4$, записанные при $T = 300$ К в полосах люминесценции находящихся в УФ- ВУФ области. Спектр ВФЛ, записанный в полосе $E = 5.96$ эВ (полоса УФ-излучения), состоит из трех полос: 8.0, 8.7 и 10.5 эВ, рисунок Л5 – полоса 2. При спектре ВФЛ в полосе $E = 7.30$ эВ остаются только два максимума на 8.0 и 8.7 эВ. Увеличение

энергии $E_{вз}$ выше 9 эВ приводит к резкому падению выхода ФЛ (Рисунок 5.10 – полоса 1). Поэтому ВФЛ-спектры в ВУФ диапазоне (Рисунок 5.10) существенно отличаются от ВФЛ спектров длинноволновых полос $E = 3.55 - 3.85$ и 2.75 эВ (Рисунок 5.8).

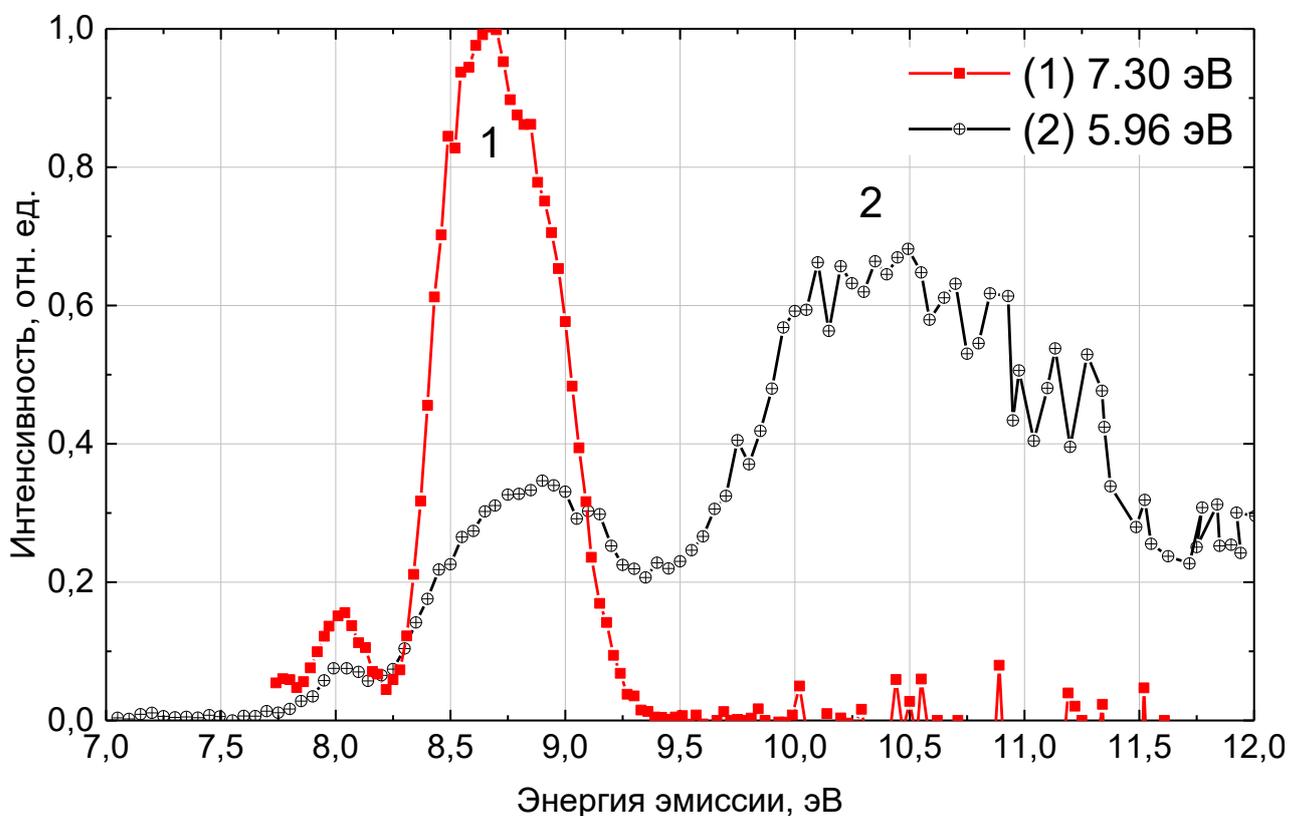


Рисунок 5.10. Время разрешенные спектры возбуждения фотолюминесценции кристаллов Li_3AlF_6 , записанные при температуре $T = 300$ К с временным окном 1 – 6 нс.

На рисунке 5.11 представлены спектры ФЛ $LiAlF_6$, записанные при $T = 300$ К в время-интегрированном режиме (I), и также во временных окнах ВО1 и ВО2 при возбуждении мягким рентгеновским излучением с энергией $E_{вз} = 130$ эВ. На качественном уровне спектры ФЛ, зарегистрированные при мягком рентгеновском возбуждении (Рисунок 5.9), прекрасно коррелируют с приведенными выше результатами, полученными при ВУФ возбуждении. Наблюдаются те же относительно узкие полосы на 7.30 эВ (I) и 5.96 эВ (II) в спектральной области УФ – ВУФ и более широкие длинноволновые полосы на 3.87 и 2.80 эВ. Однако относительные интенсивности полос люминесценции, зарегистрированные при

ВУФ- и ЭУФ-возбуждениях, различны, что естественно должно быть связано с методами возбуждения ФЛ: внутрицентровым (ВУФ) и рекомбинационным (ЭУФ) механизмами.

На основании представленных результатов по спектроскопии Li_3AlF_6 можно сделать вывод, что кристаллы в состав которых входят атомы кислорода, как кристаллообразующие атомы (оксифториды), в отличие от кристаллов фторидов имеют ширину запрещенной зоны в ~ 3 раза меньше. Это связано с формированием потолка их валентной зоны $2p$ -состояниями кислорода и нижайшими по энергии электронными переходами кислород – металл, определяющими минимальную ширину запрещенной зоны.

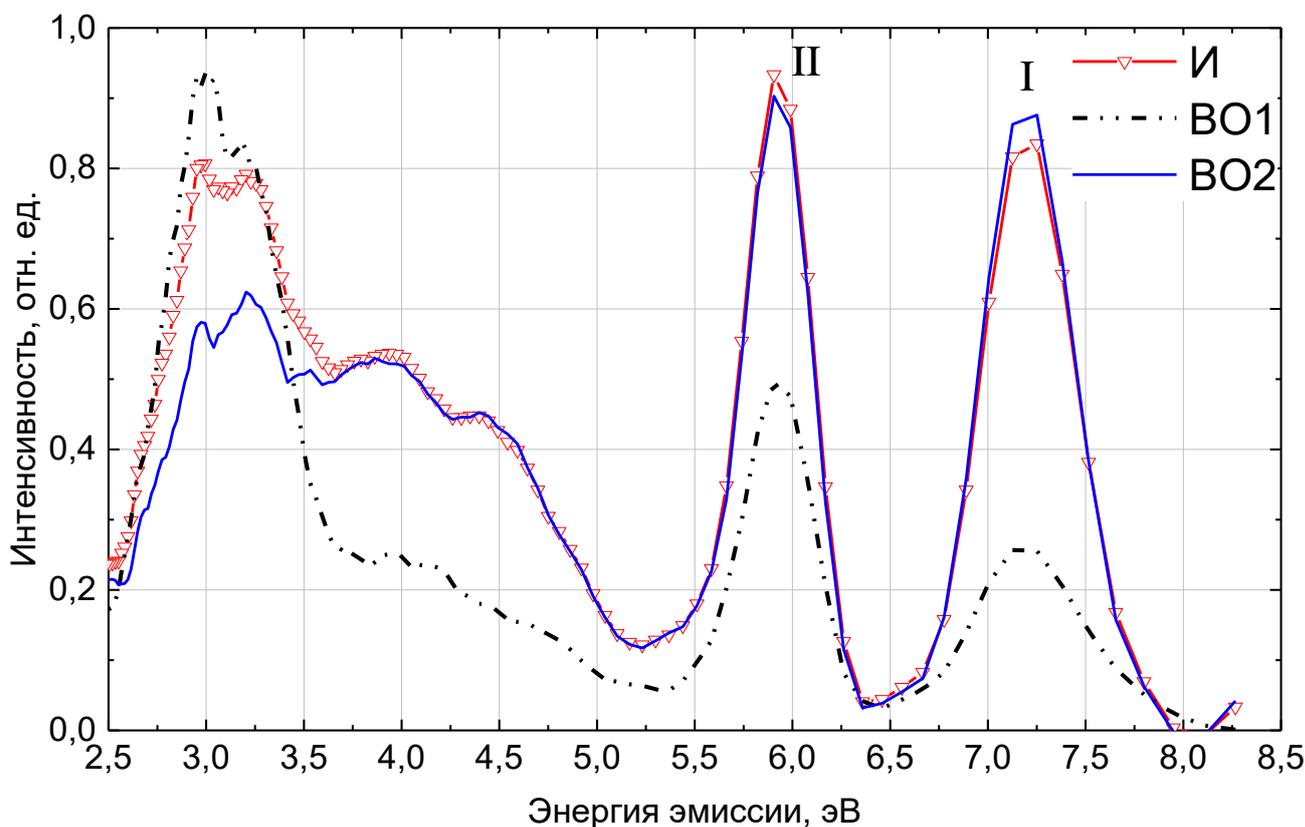


Рисунок 5.11. Время разрешенные спектры фотолюминесценции кристаллов Li_3AlF_6 , записанные при температуре $T = 300$ К. В время-интегрированном режиме И (2) и во время-разрешенном режиме с временными окнами BO1 (2) и BO2 (3) при возбуждении энергиями $E_{вз} = 130$ эВ.

5.3. Сравнение люминесцентно-оптических свойств оксифторидов. Общие закономерности.

Были изучены три образца из семейства оксифторидов с общей формулой $AMo_{6-x}F_x$, где M это металлы: вольфрам W , молибден Mo , ниобий Nb , титан Ti . A может быть представлена в следующих различных вариантах: A_2^+A = калий K , рубидий Rb , натрий Na , цезий Cs , аммоний NH_4 . $A^+A^{2+} = (A^+)$ - Cs ; (A^{2+}) – никель Ni , цинк Zn , марганец Mn , кобальт Co . $A_3^+ =$ калий K , а именно: $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 , $CsZnMoO_3F_3$.

Основные результаты исследования ФЛ свойств для всех трех семейств суммированы на рисунке 5.12. Спектры ФЛ содержат одну широкую комплексную полосу в области 2.2 – 2.6 эВ с большим (1.7 – 2.0 эВ) Стоксовым сдвигом. Эта полоса ФЛ может быть эффективно возбуждаться только в области длинноволнового края фундаментального поглощения (ДКФП) каждого кристалла или в области межзонных переходов (Рисунок 5.13). В области прозрачности кристаллов в спектре возбуждения ФЛ отсутствуют селективные полосы. Выход ФЛ максимален при низкой температуре. С увеличением температуры наблюдается тушение люминесценции в 10 – 15 раз от температуры жидкого азота до комнатной температуры, Рисунок 5.14. Аппроксимация температурных зависимостей выхода ФЛ по формуле Мотта дает значение энергии активации $E = 0.19$ эВ для $KWOF$ и $E = 0.08$ эВ для $CZMOF$. Для кристалла $RKTF$ процесс тушения многостадийный, по-видимому, это связано с перекрытием полос ФЛ разных центров люминесценции, а так в связи с присутствием фазового перехода в области температур $T = 210$ К. Для кристалла $RKTF$ были рассчитаны энергии активации с учетом разложения процесса тушения на три интервала: в области низких температур $T = 7 - 100$ К, в интервале $T = 100 - 130$ К и в интервале выше 130 К были получены следующие энергии активации $E_1 = 0.34$, $E_2 = 0.18$, $E_3 = 0.90$ эВ для основной полосы $E_{эм} = 2.3$ эВ. Далее, необходимо отметить, что при повышении температуры наблюдается смещение основной полосы в спектре возбуждения ФЛ

в низкоэнергетическую область, причем это смещение коррелирует с низкоэнергетическим смещением края фундаментального поглощения каждого кристалла. Такое поведение свойств фотолюминесценции характерно для собственной люминесценции в кристаллах вольфраматов или молибдатов. Собственная люминесценция вольфраматов обычно приписывается излучательной релаксации экситоноподобных возбуждений, локализованных на октаэдрах WO_6 или тетраэдрах WO_4 .

Следует отметить, что для кристаллов KWO_3F_3 характерно значительное изменение положения максимума полосы ФЛ (2.2 – 2.6 эВ) при изменении энергии возбуждения ФЛ в диапазоне от 4.1 до 5.2 эВ. Этот факт указывает, что при различных энергиях возбуждающих фотонов люминесценция возникает из-за электронных переходов в октаэдре WO_3F_3 с различными локальными искажениями.

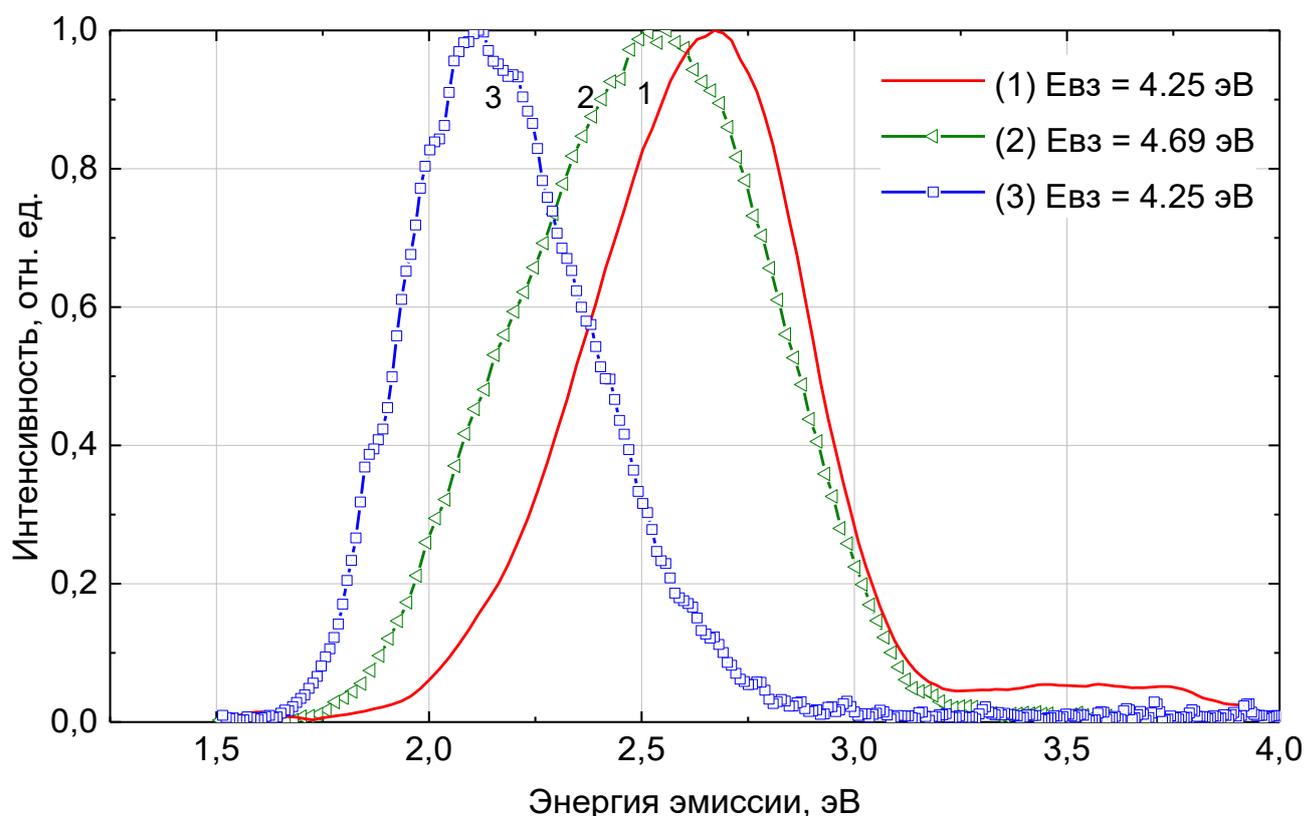


Рисунок 5.12. Нормализованные спектры фотолюминесценции для кристаллов $CsZnMoO_3F_3$ (1), $K_3WO_3F_3$ (2), Rb_2KTiOF_5 (3) записанные при температуре $T = 90$ К.

В монокристаллах RКТF обнаружено 3 полосы свечения: желто-зеленая полоса люминесценции $E_{эм} = 2.25$ эВ, доминирующая в спектре ФЛ при низких температурах, по совокупности наблюдаемых свойства должна быть отнесена к собственной люминесценции монокристаллов Rb_2KTiOF_5 . Происхождение этой полосы люминесценции по всей видимости связано с излучательным распадом автосжатого экситона. Такой механизм люминесценции характерен для сложных кристаллических решеток. Он является результатом самосжатия экситона молекулярного типа, и проявляется обычно при самых низких температурах [79]. Оранжевая люминесцентная полоса $E_{эм} = 2.10$ эВ начинает доминировать в спектре ФЛ выше температуры $T = 100$ К. Наличие низкотемпературного максимума ТСЛ при $T = 188$ К со спектральным составом в желто-зеленой области указывает, что оранжевая полоса $E_{эм} = 2.10$ эВ эффективно возбуждается путем рекомбинации носителей заряда на мелких электронных или дырочных центрах захвата.

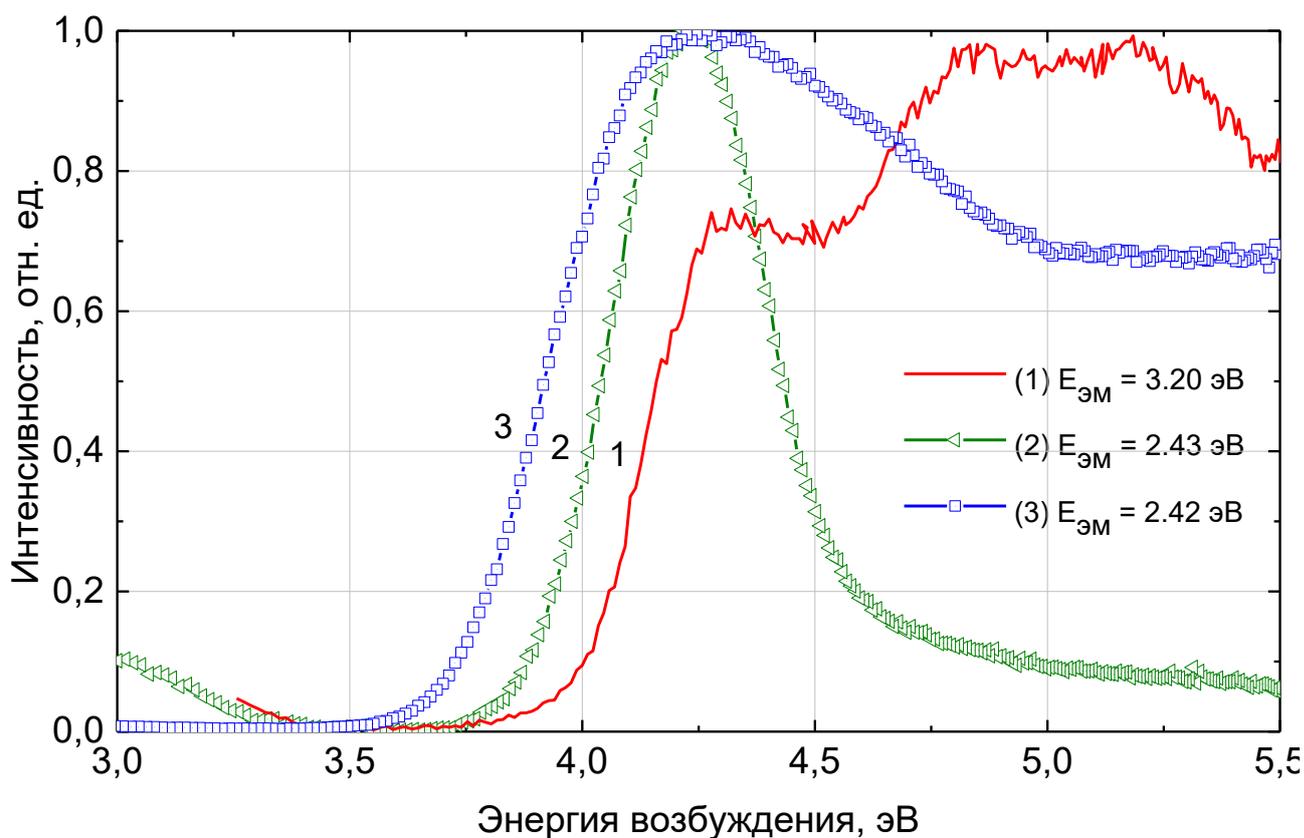


Рисунок 5.13. Спектры возбуждения фотолуминесценции для кристаллов $CsZnMoO_3F_3$ (1), $K_3WO_3F_3$ (2), Rb_2KTiOF_5 (3) записанные при температуре $T = 300$ (1), 90 (2, 3) К.

Красную полосу люминесценции, следует отнести к электронным переходам в $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ комплексах, образующимся в результате термостимулированного разупорядочения анионных групп в монокристаллах РКТФ.

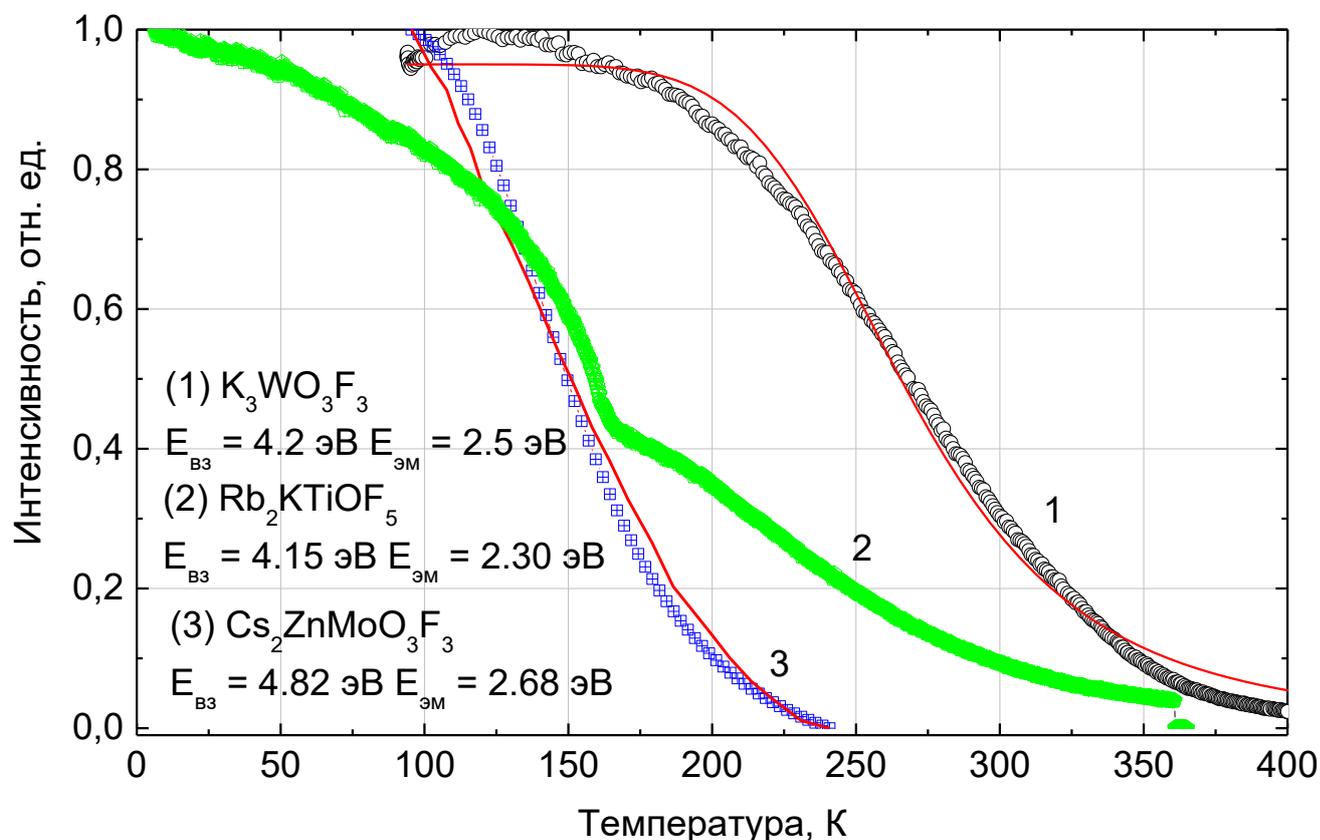


Рисунок 5.14. Температурные зависимости $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (1), $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ (2), $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ (3). $E_{\text{B}_3} = 2.50$ (1), 2.30 (2), 2.68 (3), $E_{\text{ЭМ}} = 4.20$ (1), 4.15 (2), 4.82 (3) эВ.

Для кристаллов CZMOF в спектрах ФЛ при низких температурах была обнаружена одна полоса 2.6 эВ с характерным спектром возбуждения. Данная ФЛ по своим свойствам имеет такую же природу, как и люминесценция образцов KWO₃F и РКТФ. При $T = 295\text{K}$ ФЛ потушена, в спектрах РЛ при мощном синхротронном возбуждении проявляется полоса 2.1 эВ, связанная со свечением дефектов кристаллической структуры, концентрация которых определяет конкурирующий канал релаксации электронных возбуждений.

Основываясь на всех вышеупомянутых результатах исследованной ФЛ и по аналогии со свойствами ФЛ кристаллов вольфраматов и молибдатов, можно сказать, что ФЛ в изучаемых образцах связана с люминесценцией

автолокализованных экситонов, т. е. не связана с точечными дефектами кристаллической решетки или примесными центрами. Имеет комплексную природу, что отчетливо наблюдается в спектрах РЛ (Рисунок 5.15) Мы не имеем результатов исследования температурной зависимости спектра поглощения (т.н. правило Урбаха), но на основе спектра поглощения, измеренного при комнатной температуре (на примере $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$), можно дать оценку энергии межзонных переходов $E_{\text{зи}} \sim 4,2 - 4,3$ эВ. Это значение вполне характерно для кристаллов сложных вольфрамов и молибдатов.

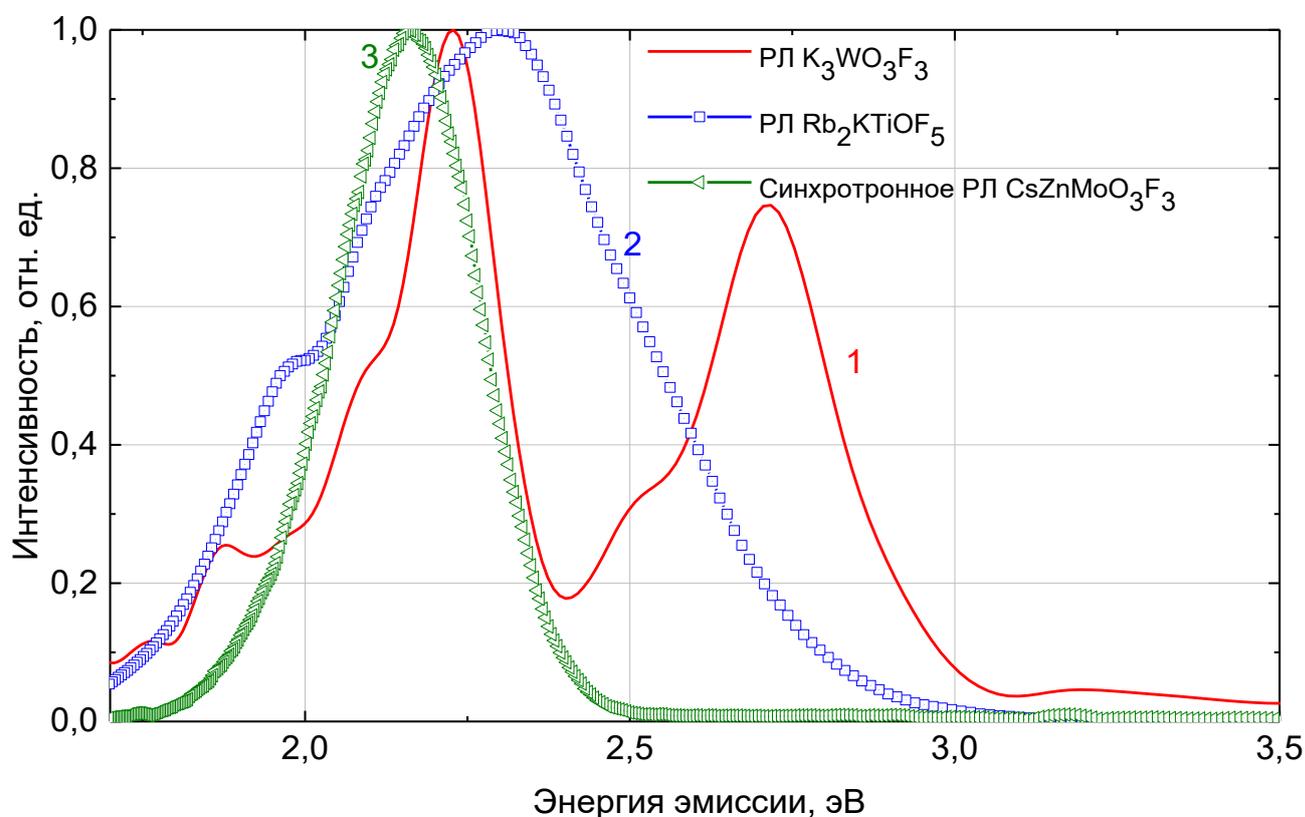


Рисунок 5.15. Спектры рентгенолюминесценции для кристаллов $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (1), $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ (2), $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ (3) записанные при температуре $T = 90$ К.

В целом данные люминесцентной спектроскопии указывают на схожие процессы релаксационных процессов. По аналогии с кристаллами вольфрамов и молибдатов, а также на основании ранее полученных результатов, люминесценция в кристаллах KWOF и RKTF связана со свечением АЛЭ. В кристаллах CZMOF наблюдаемая лишь при низких температурах ФЛ также связана со свечением АЛЭ. Это свечение АЛЭ, как и для других молибдатов, тушится при более низких

температурах. Следует отметить высокую концентрацию дефектов, проявляющихся в спектре ТСЛ. Свечение дефектов кристаллической структуры при комнатной температуре проявляется лишь при мощном рентгеновском возбуждении и характеризуется одиночной полосой 2.2 эВ в спектре РЛ.

5.4. Фотолюминесцентные свойства облученных кристаллов $K_3WO_3F_3$

Для исследования дефектов кристаллической структуры оксифторидов были изучены кристаллы $K_3WO_3F_3$ облученные быстрыми электронами (10 МэВ). Облучение быстрыми электронами предполагает создание высокой концентрации радиационно-индуцированных дефектов по механизму ударного смещения. Использовался метод ФЛ-спектроскопии, что позволяло проводить селективное возбуждение ФЛ наведенных дефектов.

При комнатной температуре не было обнаружено никаких значимых изменений в спектрах ФЛ относительно необлученного кристалла. Однако, при температуре 95К были обнаружены изменения в спектре ФЛ. На рисунке 5.16 пунктирными линиями обозначены спектры ФЛ для необлученного кристалла. Хорошо видно, что при возбуждении энергией $E_{вз} = 5.18$ эВ наблюдается увеличение ширины полосы на полувысоте до $E = 1.9$ эВ, что свидетельствует о появлении новой полосы ФЛ в области 2.9 эВ.

На спектре возбуждения ФЛ для облученного кристалла (Рисунок 5.17), записанного при температуре $T = 95$ К для полос 2.5 эВ (основная полоса собственного свечения кристаллов RКТF) и 2.9 эВ (новая полоса облученного кристалла RКТF) видно, что новый максимум эффективно возбуждается при энергии 5.2 эВ, при этом эффективность возбуждения в области ДКФП низкая, а как и в случае с необлученным кристаллом, в области прозрачности вплоть до ДКФП ФЛ не возбуждается.

Особенности возбуждения ФЛ полосы 2.9 эВ позволяет сделать вывод, что она возбуждается не по внутрицентровому механизму, а путем создания экситонов, связанных на радиационно-индуцированном дефекте, или в результате рекомбинации носителей заряда. Предполагается, что это могут быть F – подобные центры анионной подрешетки, индуцированные по механизму упругого соударения. Однако данное предположение требует дальнейшего изучения.

Температурная зависимость выхода ФЛ представлена на рисунке 5.18. Были получены зависимости для трех различных случаев: для основной собственной полосы $E_{эм} = 2.4$ эВ при ее возбуждении на ДКФП $E_{вз} = 4.2$ эВ для необлученного кристалла RKTF (Рисунок 5.18 – 1) и с теми же условиями для облученного кристалла RKTF (Рисунок 5.18 – 2) и, наконец, для новой полосы $E_{эм} = 2.9$ эВ, обнаруженной в облученном кристалле RKTF при возбуждении $E_{вз} = 5.1$ эВ (Рисунок 5.18 – 3).

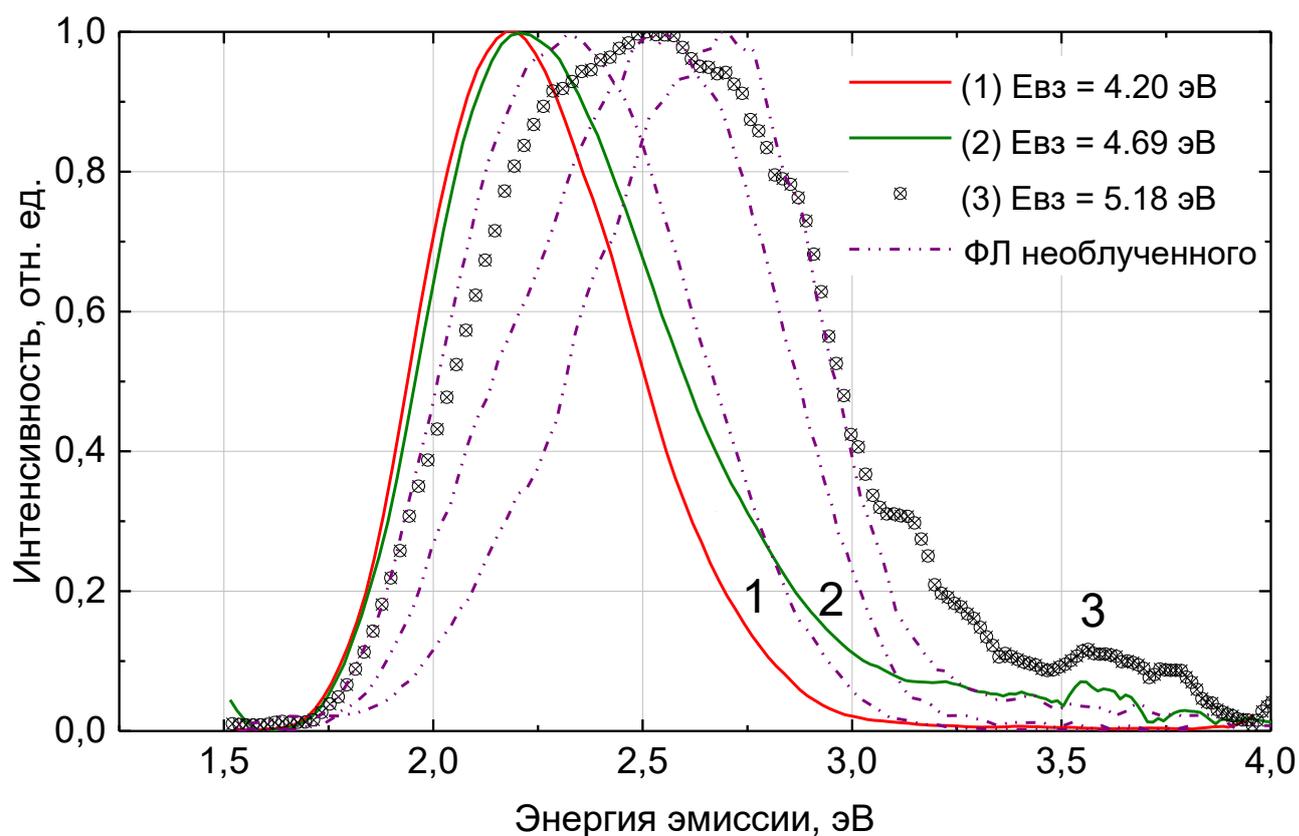


Рисунок 5.16. Спектры фотолюминесценции для облученных кристаллов $K_3WO_3F_3$ записанные при температуре $T = 95$ К. Энергия возбуждения $E_{вз} = 4.20$ (1), 4.69 (2), 5.18 (3) эВ.

Для кривой 1 ранее уже были получены результаты при аппроксимации по закону Мотта, который хорошо описывает данную температурную зависимость с энергией активации $E = 0.2$ эВ. Полоса 2.9 эВ (Рисунок 5.18 – 3) в спектрах ФЛ облученного кристалла обладает совершенно иной температурной зависимостью, где процесс тушения люминесценции начинается ниже температуры жидкого азота. Энергия активации тушения составляет приблизительно 0.1 эВ (Рисунок 5.19).

Таким образом, облучение кристаллов $K_3WO_3F_3$ высокоэнергетическими электронами приводит к появлению радиационно-индуцированных дефектов кристаллической структуры, формирующих новую полосу в низкотемпературных спектрах ФЛ с характерным спектром возбуждения ФЛ и энергией активации тушения ФЛ порядка 0.1 эВ.

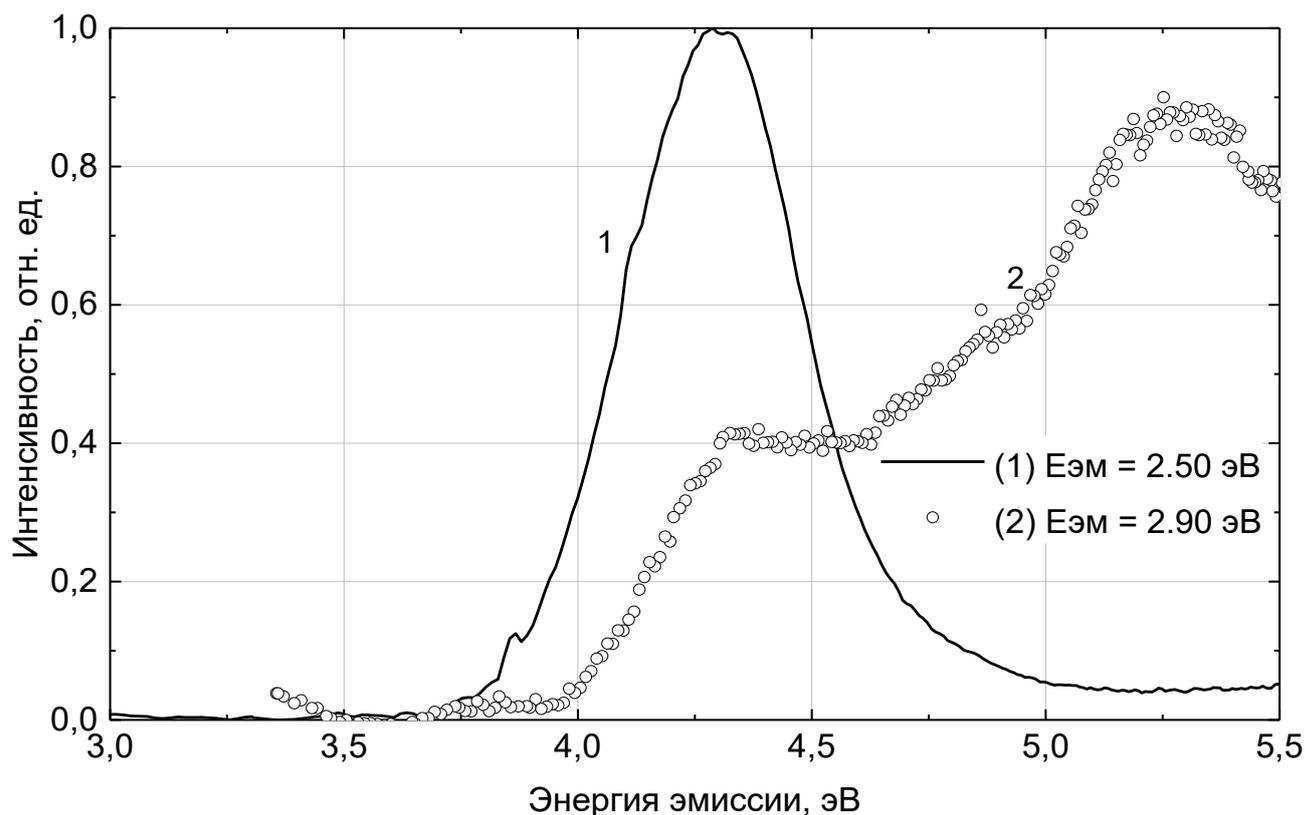


Рисунок 5.17. Спектры возбуждения фотолюминесценции для облученных кристаллов $K_3WO_3F_3$ записанные при температуре $T = 90$ К в полосах ФЛ энергией $E_{эм} = 2.50$ (1) и 2.90 (2) эВ.

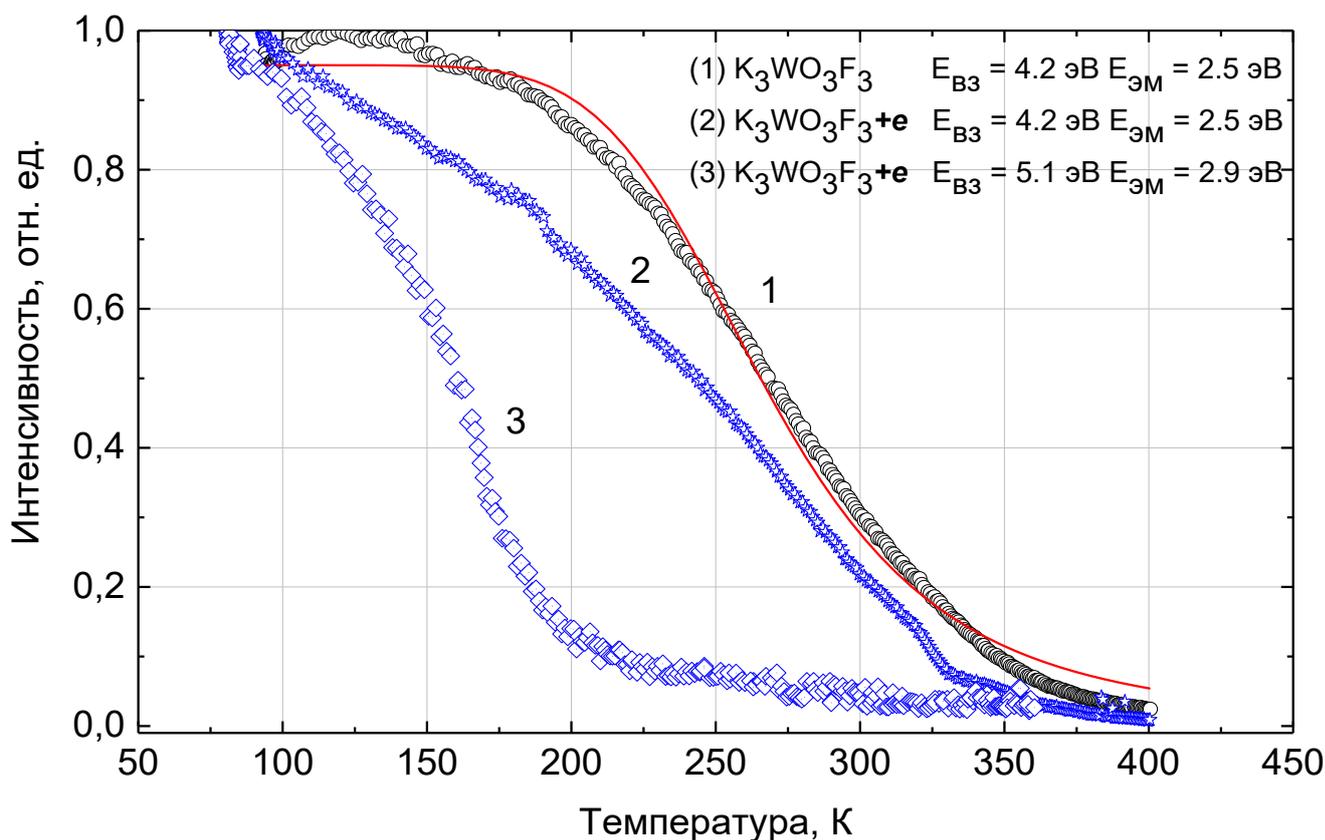


Рисунок 5.18. Температурная зависимость выхода ФЛ для необлученных (1) и облученных (2, 3) кристаллов $K_3WO_3F_3$, записанные в полосах $E_{эм} = 2.50$ (1, 2) и 2.90 (3) эВ, при энергии возбуждения $E_{вз} = 4.20$ (1, 2), 5.10 (3) эВ. Сплошной линией обозначена аппроксимация по закону Мотта для кривой 1 необлученного кристалла $K_3WO_3F_3$.

5.5. Фотолюминесцентные свойства облученных кристаллов Rb_2KTiOF_5

Кристаллы $RKTF$ были облучены быстрыми электронами 10 МэВ, экспозиция 160 кГр, предполагается создание радиационно-индуцированных дефектов по механизму упругого соударения.

На рисунке 5.20 приведен спектр ФЛ кристаллов $RKTF$ при $T = 90$ К, пунктирной линией приведен спектр фотолюминесценции необлученных кристаллов $RKTF$ из Главы 4.

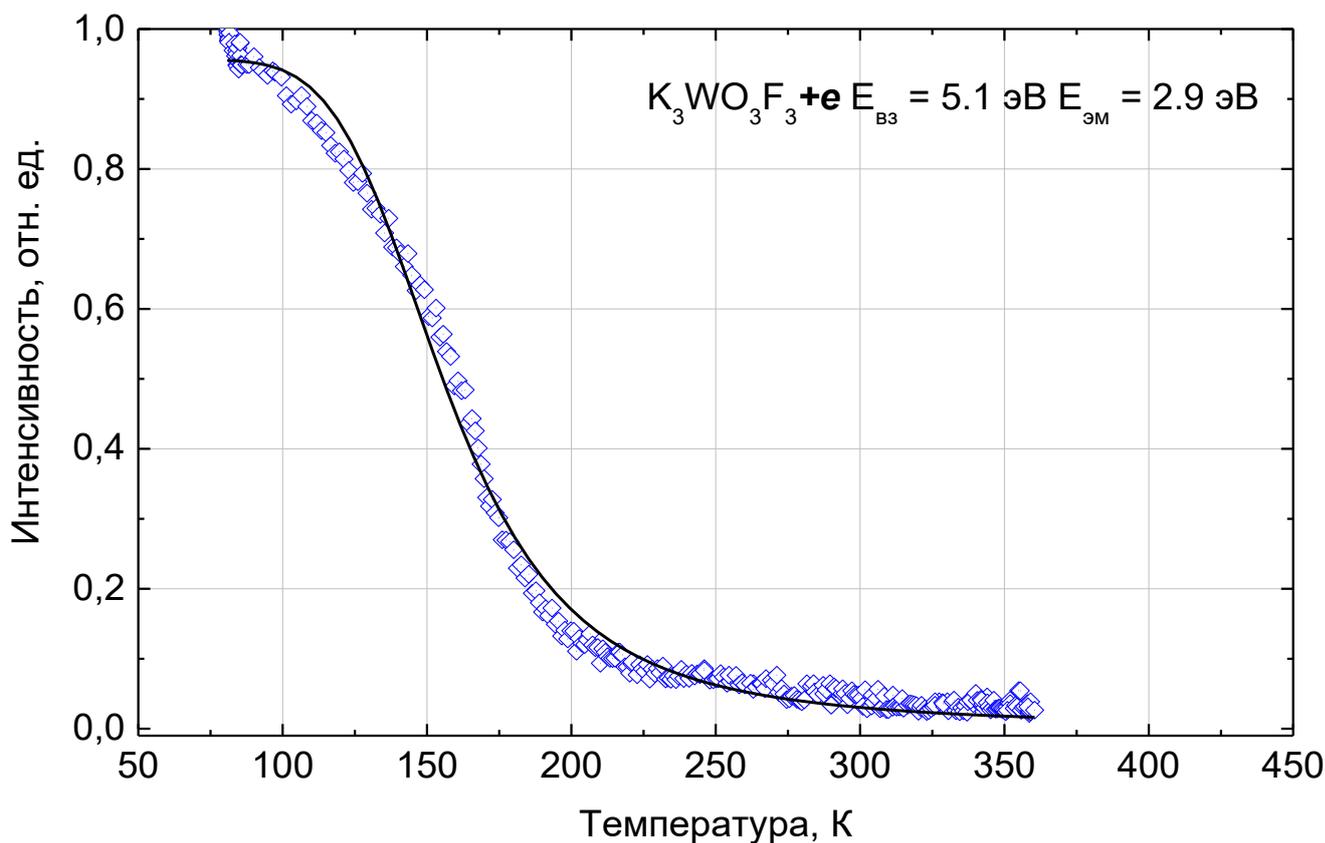


Рисунок 5.19. Температурная зависимость выхода ФЛ для облученных кристаллов $K_3WO_3F_3$: $E_{эм} = 2.90$ эВ, $E_{вз} = 5.10$ эВ. Сплошной линией обозначена аппроксимация по закону Мотта.

В случае кристаллов KWOF наблюдались лишь незначительные изменения в спектрах ФЛ, основное же влияние облучения проявилось в температурных зависимостях. Однако, для кристаллов RКТF влияние от облучения быстрыми электронами значительно более ярко выражено. Во-первых, наблюдаемая для необлученных кристаллов RКТF основная собственная ФЛ полоса 2.2 эВ, возбуждающаяся исключительно в области ДКФП и межзонных переходов, не наблюдается. Во-вторых, в тоже время, в области прозрачности необлученных кристаллов появились две новые полосы ФЛ 2.7 и 3.2 эВ, каждая из которых имеет свой селективный максимум в спектрах возбуждения ФЛ.

На рисунке 5.21 приведены спектры возбуждения ФЛ облученных быстрыми электронами кристаллов RКТF при 90 К в полосах эмиссии $E_{эм} = 2.12$ (1), 2.65 (2), 3.2 (3) эВ. Для сравнения приведен спектр ВФЛ необлученных кристаллов RКТF

записанных для полосы эмиссии 2.20 эВ. Новые полосы ФЛ дефектов имеют совершенно другие спектры ВФЛ.

Для полосы 2.7 эВ максимум эффективности возбуждения наступает при 5.2 эВ, при этом наблюдается слабо-разрешенный максимум при 4.25 эВ, составляющий порядка 40 % от максимума при 5.2 эВ.

У полосы 3.2 эВ спектр возбуждения отличается и носит ступенчатый характер, уже при $E_{вз} = 4.0$ эВ наблюдается эффективность возбуждения 40% от наблюдаемого максимума, далее в области 4.7 эВ наблюдается повышение эффективности до 75% и при этом есть предпосылки к дальнейшему увеличению эффективности возбуждения в области межзонных переходов. В области энергий 5.2 эВ наблюдается противоположное поведение ВФЛ для полос 2.7 и 3.2 эВ, что может свидетельствовать о наличии конкурентного процесса релаксации возбуждения между этими центрами ФЛ, что в свою очередь указывает на различную природу ФЛ. Кроме того отметим, что полоса 3.2 эВ возбуждается энергией фотонов ниже ДКФП, что явно свидетельствует о ее связи с люминесценцией новых радиационно-индуцированных дефектов.

5.6. Фотолюминесцентные свойства облученных кристаллов - выводы

Основные результаты изучения ФЛ свойств радиационно-индуцированных дефектов, образованных облучением высокоэнергетическими электронами, представлены на рисунке 5.22 и рисунке 5.23 для кристаллов $K_3WO_3F_3$ и Rb_2KTiOF_5 соответственно.

1. В облученных кристаллах $K_3WO_3F_3$ при $T=90K$ обнаружен новый центр ФЛ (полоса 2.9 эВ), возбуждение которого происходит не по внутрицентровому механизму, а путем создания экситонов, связанных на дефектах или рекомбинационным путем. Предполагается, что это F- подобные центры анионной подрешетки, индуцированные по механизму упругого смещения.

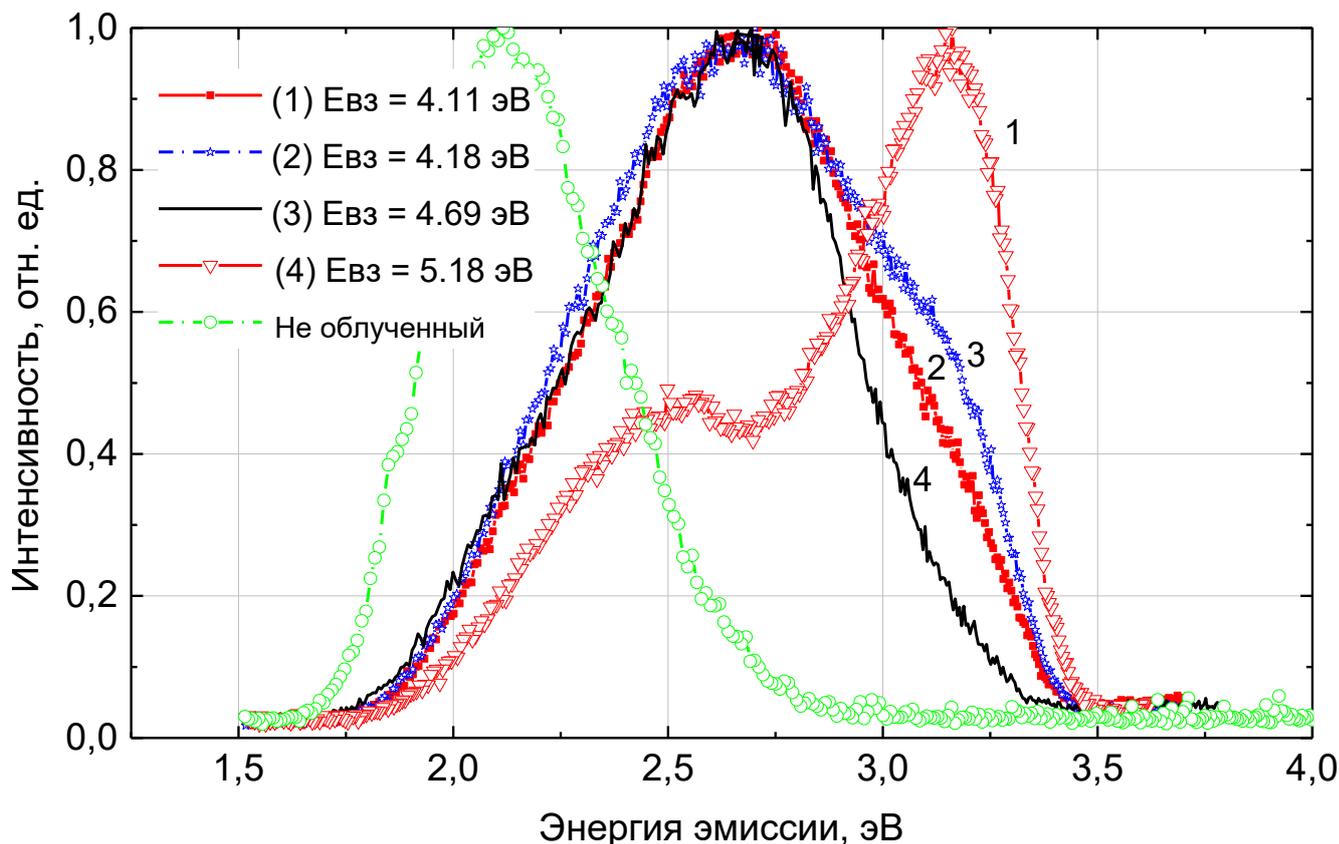


Рисунок 5.20. Спектры ФЛ облученных кристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ при $T = 90$ К. при энергиях возбуждения $E_{\text{вз}} = 4.17$ (1), 4.33 (2), 4.60 (3), 4.80 (4) эВ. Пунктирной линией приведен спектр ФЛ необлученных кристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ записанных при возбуждении в области ДКФП и $T = 90$ К.

2. Облучение значительно изменяет характер температурной зависимости выхода ФЛ, наблюдается тушение ФЛ при более низких температурах.
3. В $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, облученных быстрыми электронами, при $T=90\text{К}$ основная собственная полоса ФЛ 2.2 эВ отсутствует, однако, обнаружены две новые полосы 2.7 и 3.2 эВ, обладающие селективными максимумами в спектрах ВФЛ, причем форма спектров ВФЛ антибатна.
4. Дефекты кристаллической решетки оказывают значительное влияние на спектры ФЛ, ВФЛ и зависимость выхода ФЛ от температуры. Это связано с конкурирующими процессами релаксации электронных возбуждений, и как следствие снижение эффективности собственного свечения в пользу свечения

на дефектах. Что является потенциальным индикатором качества выращиваемых кристаллов.

5. Доступность применения методов ФЛ позволяет дать независимую оценку качества выращиваемых коммерческих кристаллов.

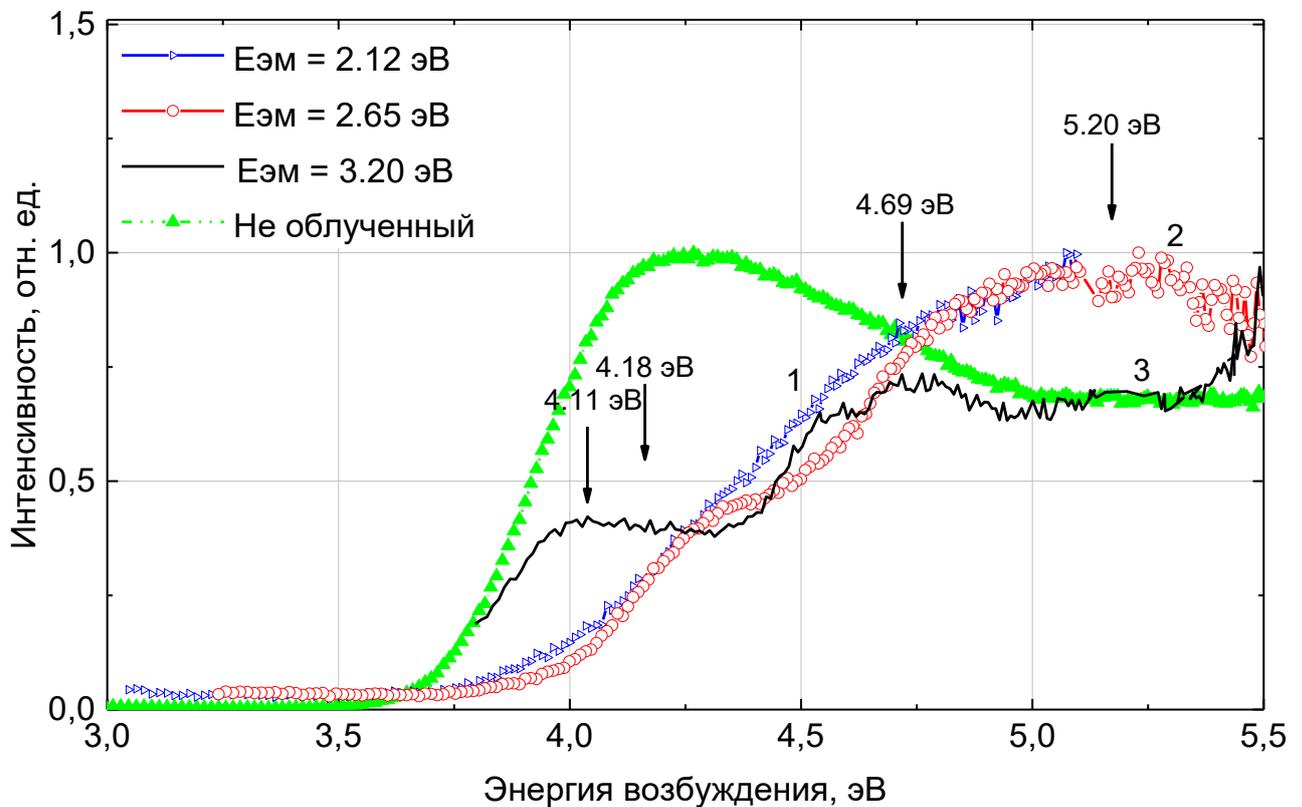


Рисунок 5.21. Спектры возбуждения фотолуминесценции для облученных кристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ записанные при температуре $T = 90$ К в полосах $E_{\text{эм}} = 2.12$ (1), 2.65 (2), 3.2 (3) эВ. Пунктирной линией для справки приведен спектр ВФЛ необлученных кристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ записанных при $E_{\text{эм}} = 2.2$ эВ. Вертикальными линиями обозначены энергия возбуждения при которых были записаны спектры ФЛ из рисунка 5.20.

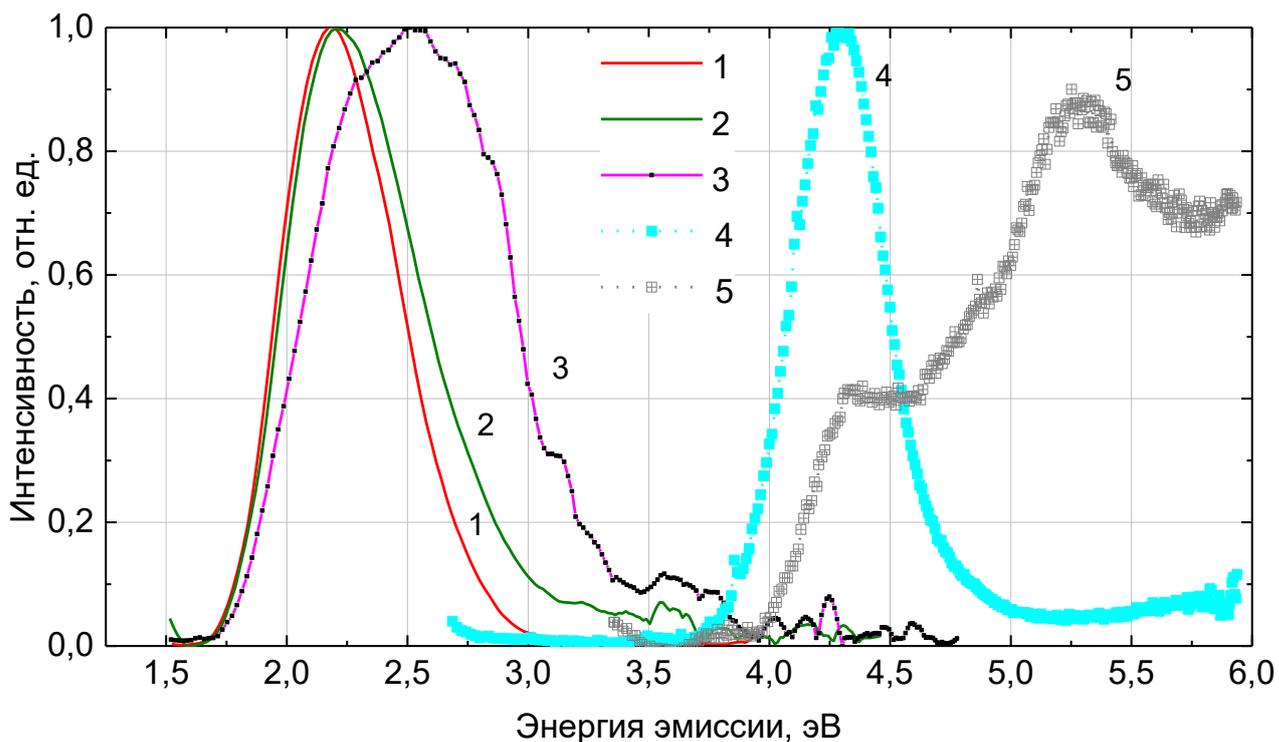


Рисунок 5.22. Спектры ФЛ (1-3) и ВФЛ (4-5) кристаллов $K_3WO_3F_3$, облученных быстрыми электронами, $T=90K$. Энергия возбуждения $E_{вз} = 4.20$ (1), 4.69 (2), 5.18 (3) эВ. Энергии эмиссии $E_{эм} = 2.50$ (4) и 2.90 (5) эВ.

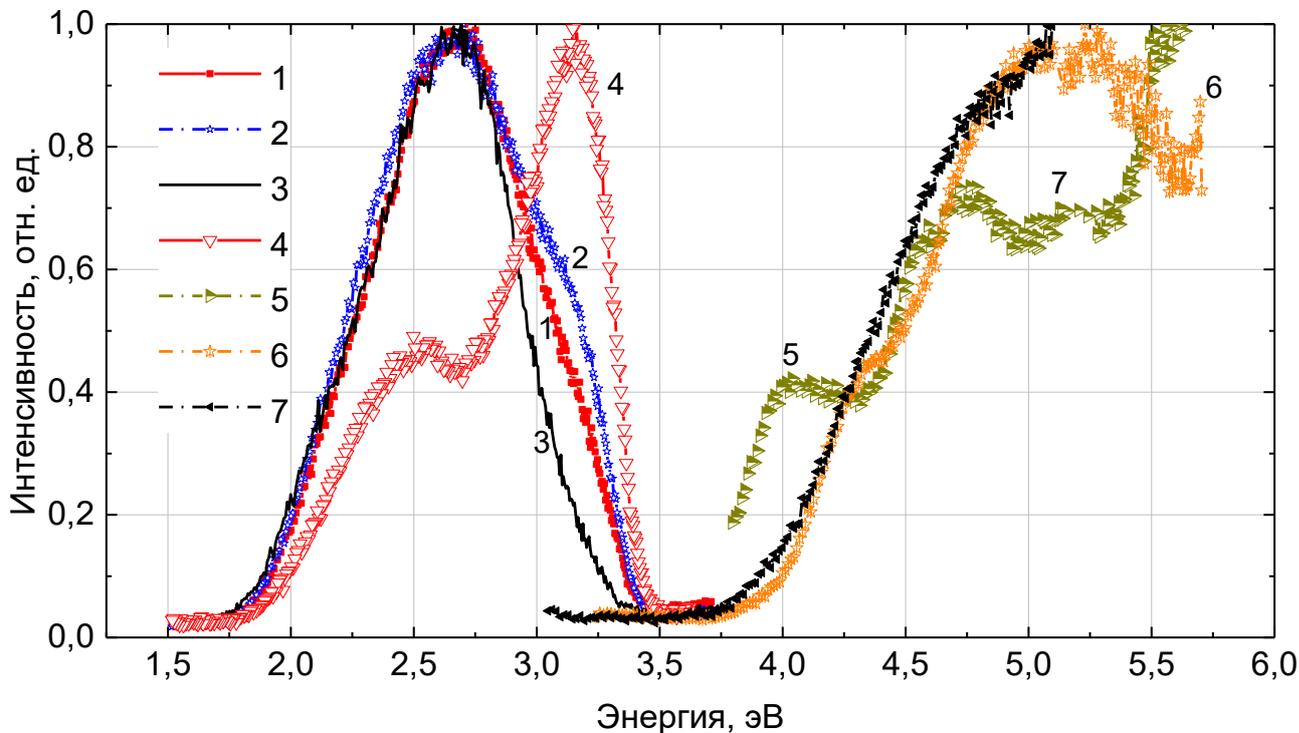


Рисунок 5.23. Спектры ФЛ (1-4) и ВФЛ (5-7) кристаллов Rb_2KTiOF_5 , облученных быстрыми электронами, $T=90K$. $E_{вз} = 4.17$ (1), 4.33 (2), 4.60 (3), 4.80 (4) эВ. Энергии эмиссии $E_{эм} = 2.12$ (5), 2.65 (6), 3.2 (7) эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований кристаллов $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 , $CsZnMoO_3F_3$ и облученных быстрыми электронами $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 с использованием комплекса спектроскопических методов впервые получены экспериментальные данные о люминесцентно-оптических свойствах кристаллов семейства оксифторидов. Дана физическая интерпретация полученных результатов, в частности экспериментальные данные указывают на собственную природу люминесценции, связанную с образованием и излучательным распадом автолокализованных экситонов.

Основные выводы работы состоят в следующем.

1. В кристаллах KWO_3F широкополосное свечение в области 2.5 эВ со стоксовым сдвигом $\sim 1,5$ эВ с микросекундной кинетикой затухания связано с собственным свечением – люминесценцией АЛЭ. Излучение формируется электронными переходами из возбужденного триплетного состояния внутри структурного фрагмента $[WO_3F_3]^{3-}$. Полоса люминесценции 3.28 эВ в низкотемпературных спектрах ФЛ со временем затухания 1.8 нс соответствует электронным переходам из синглетного возбужденного состояния АЛЭ. Различная дисторсия кристаллической решетки KWO_3F проявляется в изменении стоксового сдвига полосы люминесценции АЛЭ как в спектрах ФЛ (возбуждение в области ДКФП), так и в спектрах РЛ и ИКЛ (возбуждение АЛЭ рекомбинационным путем). Как и в кристаллах вольфраматов тушение люминесценции АЛЭ в оксифториде KWO_3F с энергией активации 0.2 эВ связано с внутрицентральной безызлучательной релаксацией состояний АЛЭ.

2. Измерения спектров поглощения, спектров отражения в УФ/ВУФ-областях и последующий расчет оптических констант методом Крамерса-Кронига показывают, что в монокристаллах Rb_2KTiOF_5 минимальная энергия межзонных переходов составляет 4.2 эВ. Спектры люминесценции характеризуются широкой полосой в области 2.2 - 2.6 эВ с большим (1.7 – 2.0 эВ) Стоксовым сдвигом. Полоса люминесценции 2.25 эВ со стоксовым сдвигом ~ 2 эВ и кинетикой затухания

микросекундного диапазона обусловлена излучательной аннигиляцией АЛЭ молекулярного типа, который возбуждается в структурных фрагментах $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ анионных групп. Полоса излучения (1,97 эВ) связана с люминесценцией комплексов Ti – O/F, которые присутствуют в кристаллах RKTF в результате их структурной разупорядоченности. Полоса люминесценции 2.10 эВ связывается с рекомбинационной люминесценцией с участием центров рекомбинации либо в виде автолокализованных дырок, либо мелких дефектов в структурных фрагментах $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ анионных групп.

3. В кристаллах $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ в низкотемпературных спектрах ФЛ наблюдается широкая – полоса 2.64 эВ со стоксовым сдвигом 1.66 эВ связанная собственным свечением – люминесценцией АЛЭ. ФЛ возбуждается исключительно в области ДКФП и межзонных переходов. Как и для кристаллов молибдатов, свечение формируется электронными переходами в MoO_3F_3 октаэдре. Как и в молибдатах, в оксифториде $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ ФЛ начинает тушиться при температурах ниже 80 К с энергией активации тушения 0.09 эВ. При комнатной температуре наблюдается лишь свечение дефектов (полоса 2.2 эВ), возбуждаемое синхротронным излучением рентгеновского диапазона. Наличие дефектов – центров захвата и рекомбинации носителей заряда, а также наличие высокой концентрации «мелких» дефектов подтверждается результатами ТСЛ измерений.

4. Облучение кристаллов оксифторидов KWOF и RKTF быстрыми электронами создает новые центры ФЛ с характерными спектрами ВФЛ. Предположительно создаются F-подобные центры в анионной подрешетке, индуцированные по механизму упругого смещения. Такие дефекты формируют конкурирующий канал излучательной релаксации собственных ЭВ, что является потенциальным индикатором качества выращиваемых кристаллов.

5. В исследованных кристаллах оксифторидов самые низкоэнергетические электронные переходы происходят из валентной зоны, потолок которой формируется 2p-электронными состояниями кислорода, в зону проводимости, дно которой формируется вакантными электронными состояниями металла (W, Ti, Mo). Это определяет для оксифторидов минимальную энергию межзонных

переходов E_g в области 4.2 – 4.3 эВ. Для комплексных фторидов, не содержащих кристаллообразующие атомы кислорода, как показано в работе на примере кристаллов Li_3AlF_6 , особенности электронной структуры приводят к значительному увеличению области прозрачности кристалла, в частности, в Li_3AlF_6 энергия минимальная E_g составляет 12.5 эВ.

6. Во всех исследованных кристаллах оксифторидов наблюдается широкополосная люминесценция со значительным стоксовым сдвигом, микросекундной кинетикой затухания ИКЛ и разной энергией активации температурного тушения. Как и в вольфраматах или молибдатах, в оксифторидах это собственное свечение формируется электронными переходами в оксианионных комплексах типа $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$ в кристаллах $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ и $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ соответственно.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Оксифторидные кристаллы, имеют большой прикладной потенциал, могут представлять интерес, и как сцинтилляционные материалы, и как сегнетоэлектрики сегнетоэластики, и как нелинейно оптические среды. Все это указывает, на то, что наиболее перспективным продолжением разработки темы, является расширения базы оксифторидных кристаллов, изученных методами, используемыми в данной работе.

Не менее актуальной ветвью развития темы исследования, является количественная оценка световыхода.

С практической точки зрения, дальнейшее развитие актуально в области проработки методологии оценки чистоты синтезируемых образцов методами люминесценции, поскольку обнаружена зависимость чистоты образца и эффективности собственной люминесценции.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АЛД	– автолокализованная дырка
АЛЭ	– автолокализованный экситон
ВЗ	– валентная зона
ВУФ	– вакуумный ультрафиолет
ВФЛ	– возбуждение фотолюминесценции
ДАЛЭ	– двухгалоидный автолокализованный экситон
ДКФП	– длинноволновый край фундаментального поглощения
ИК	– инфракрасный
ИКЛ	– импульсная катодолюминесценция
РЛ	– рентгенолюминесценция
ТСЛ	– термостимулированная люминесценция
УФ	– ультрафиолетовый
ФЛ	– фотолюминесценция
ФЭУ	– фотоэлектронный умножитель
ЩГК	– щелочно-галоидный кристалл
ЭВ	– электронные возбуждения
ЭПР	– электронный парамагнитный резонанс
FWHM	– Full Width Half Maximum (полная ширина на полувысоте)
KWOF	– $K_3WO_3F_3$
RKTF	– Rb_2KTiOF_5
CZMOF	– $CsZnMoO_3F_3$
LIAF	– Li_3AlF_6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Omelkov, S. Time-resolved luminescence spectroscopy of structurally disordered $K_3WO_3F_3$ crystals / S. Omelkov, D. Spassky, V. Pustovarov et al // B: Optical Materials. – 2016. – V. 58. – P. 285–289.
2. Pausewang, G. Über Alkali-oxofluorometallate der Übergangsmetalle. $AMeO_xF_{6-x}$ Verbindungen mit $x = 1, 2, 3$ / G. Pausewang, W. Rüdorff // ZAAC. – 1969. – V. 364. – P. 69–87.
3. Babel, D. Oxide und Oxidfluoride AMe_2X_6 : Der $RbNiCrF_6$ -Typ / D. Babel, G. Pausewang, W. Viebahn, // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1967. – V. 22(11). – P. 1219–1220.
4. Matters, R. Ramanspektren anionen- und kationensubstituierter ternärer Oxide des Molybdäns und Wolframs mit Pyrochlor- und hexagonaler Wolframbronzen-Struktur Einkristallstrukturuntersuchungen an $CsZnMoO_3F_3$, $Rb_{0,3}Nb_{0,3}W_{0,7}O_3$ und $Rb_{0,3}Ga_{0,1}W_{0,9}O_3$ / R. Matters, M. Leimkühler, A. Nagel // ZAAC. – 1990. – V. 582. – P. 131–142.
5. Ravez, J. A new family of ferroelectric materials with composition $A_2BMO_3F_3$ ($A, B = K, Rb, Cs$, for $r_{A^+} \geq r_{B^+}$ and $M = Mo, W$) / J. Ravez, G. Paraudeau, H. Arend, S. Abrahams, P. Hagenmuller // J. Ferroelectrics. – 1980. – V. 26. – P. 767–769.
6. Peraudeau, G. Study of phase transitions in $A_3MO_3F_3$ compounds ($A = K, Rb, Cs$; $M = Mo, W$) / G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmuller, H. Arend // J. Solid State Comm. – 1978. – V. 27. – P. 591–593.
7. Flerov, I. Perovskite-like fluorides and oxyfluorides: Phase transitions and caloric effects / I. Flerov, M. Gorev, A. Tressaud, N. Laptash // Crystallography Reports. – 2011. – V. 56. – P. 9–17.
8. Atuchin, V. Core level spectroscopy and RHEED analysis of $KGd_{0,95}Nd_{0,05}(WO_4)_2$ surface / V. Atuchin, G. Kesler, N. Maklakova, L. et al // J. B - Condensed Matter. – 2006. – V. 51. – P. 293–300.

9. Flerov, I. Barocaloric effect in ferroelastic fluorides and oxyfluorides / I. Flerov, I. Flerov, M. Gorev, A. Tressaud ed al // Journal Ferroelectrics. – 2016. – V. 500. – P. 153–163.
10. Atuchin, V. Surface crystallography and electronic structure of potassium yttrium tungstate // V. Atuchin, L. Pokrovsky, O. Khyzhun et al // J. of Applied Physics. – 2008 – V. 104. – P. 033518–033523.
11. Atuchin, V. Low-temperature synthesis and structural properties of ferroelectric $K_3WO_3F_3$ elpasolite / V. Atuchin, T. Gavrilova, V. Kesler et al // J. Chemical Physics Letters. – 2010. – V. 493. – P. 83–86.
12. Atuchin, V. Synthesis, Structural, Magnetic, and Electronic Properties of Cubic $CsMnMoO_3F_3$ Oxyfluoride / V. Atuchin, M. Molokeev, G. Yurkin et al // J. Phys. Chem. C. – 2012 – V. 116. – P. 10162–10170.
13. Fokina, V. Heat capacity, p - T phase diagram, and structure of Rb_2KTiOF_5 / V. Fokina, I. Flerov, M. Molokeev et al // Phys. of the Solid State. – 2008 – V. 50. – P. 2175–2183.
14. Gerasimova, Yu. Structural, Spectroscopic, and Thermophysical Investigations of the Oxyfluorides $CsZnMoO_3F_3$ and $CsMnMoO_3F_3$ with the Pyrochlore Structure / Yu. Gerasimova, A. Oreshonkov, A. Ivanenko et al // Physics of the Solid State. – 2014 – V. 56. – P. 599–605.
15. Fokina, V. Specific heat, cell parameters, phase T - p diagram, and permittivity of cryolite $(NH_4)_3Nb(O_2)_2F_4$ / V. Fokina, A. Bovina, E. Bogdanov et al // Phys. of the Solid State. – 2011 – V. 53. – P. 2038–2044.
16. Molokeev, M. Structure transformations during phase transitions in the $K_3WO_3F_3$ oxyfluoride / M. Molokeev, S. Misyul' V. Fokina et al // Phys. of the Solid State. – 2011 – V. 53. – P. 834–839.
17. Atuchin, V. Exploration on anion ordering, optical properties and electronic structure in $K_3WO_3F_3$ elpasolite / V. Atuchin, L. Isaenko, V. Kesler et al // J. of Solid State Chem. – 2012 – V. 187. – P. 159–164.

18. Atuchin, V. Structural, Spectroscopic, and Electronic Properties of Cubic $G0\text{-Rb}_2\text{KTiOF}_5$ Oxyfluoride / V. Atuchin, L. Isaenko, V. Kesler et al // *J. Phys. Chem. C*. – 2013 – V. 117. – P. 7269–7278.
19. Молокеев, Э. Синтез, структура ЭПР спектры и теплоемкость кубического оксифторида $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ / М. С. Молокеев, Э. А. Петраковская, В. С. Бондарев et al // *СибГАУ*. – 2013. – V. 3(49). – P. 222–227.
20. Halasyamani, P. Synthesis and Characterization of $\text{Se}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$: A New Ternary $\text{Se}^{4+}\text{-Nb}^{5+}$ -Oxide with Monoselenite and Diselenite Groups / P. Halasyamani, D. O'Hare // *J. Chem. Mater.* – 1998. – V. 10(2) – P. 646–649.
21. Quevedo, W. On the mechanism of photoinduced phase transitions in ternary liquid crystal systems near thermal equilibrium / W. Quevedo, M. Petri, G. Busse et al // *Journal of Chemical Physics*. – 2008. – V.129(2). – P. 024502.
22. Звездин, А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А. К. Звездин, А. П. Пятаков // *УФН*. – 2004. – V.174. – P. 465–470.
23. Scott, J. Multiferroic magnetoelectric fluorides: why are there so many magnetic ferroelectrics? / J. F. Scott, R. Blinc // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – V.23(11). – P. 113202.
24. Крылов, А. Исследование фазовых переходов в оксифториде $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света / А. С. Крылов, С. Н. Софронова, Е.М. Колесникова et al // *Фазовые переходы упорядоченные состояния и новые материалы*. – 2008. – V. 5(45). – P. 50–62
25. Stevens, W. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms / W. Stevens, M Krauss, H. Basch et al // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1992 – V. 70(2). – P. 612–630.
26. Krylov, A. Experimental and theoretical methods to study structural phase transition mechanisms in $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ oxyfluoride // A. S. Krylov, S. V. Goryainov, S. N. Sofronova et al // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014 – V. 218. – P. 32–37.

27. Khyzhun, O. Electronic structure of CuWO_4 : XPS, XES and NEXAFS studies / O. Khyzhun, T. Strunskus, S. Cramm et al // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005 – V. 389. – P. 14–20.
28. Zhou, Y. Hierarchical FeWO_4 Microcrystals: Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Magnetic Properties / Y. Zhou, H. Yao, Q. Zhang et al // *Inorganic Chemistry*. – 2009 – V. 48. – P. 1082–1090.
29. Rajagopal, S. Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO_4 and CoWO_4 nanostructures / S. Rajagopal, D. Nataraj, O. Khyzhun et al // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010 – V. 493. – P. 340–345.
30. Kozlov, A. Luminescence spectroscopy of $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ oxyfluoride crystals / A. Kozlov, V. Pustovarov // *AIP Conference Proceedings*. – 2016 – V. 1767. – P. 020037–020042.
31. Rüdorff, K. Die IR-Spektren der Oxofluorokomplexe TiO_5 VOF_5 NbO_2F_4 MoO_3F_3 und WO_3F_3 / K. D. Rüdorff // *ZAAC*. – 1969 – V. 364. – P. 62–72.
32. Fouad, M. Les transitions de phases des oxyfluorures A_3TiOF_5 et $\text{A}_3\text{MO}_2\text{F}_4$ ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{M} = \text{Nb, Ta}$) / M. Fouad, J. Chaminade, J. Ravez et al // *Rev. Chim. minerale*. – 1987. – V. 24. – P. 1–9.
33. Mel'nikova, S. Optical studies of phase transitions in the $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ crystal / S. Mel'nikova, A. Krylov, A. Zhogal, et al // *Physics of the Solid State*. – 2009. – V. 51. – P. 817–822.
34. Струков, Б. Л. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах : [учеб. пособие для вузов] / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – М. : Наука, 1983. – 240 с
35. Udovenko, A. Dynamic orientational disorder in crystals of fluoroelpasolites, structural refinement of $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ and $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ / A. Udovenko, N. Laptash // *Acta Crystallogr B*. – 2011. – V. 67. – P. 447–454.
36. Knoll, G. Radiation Detectibn and Measurement / G. Knoll. – 3-е изд. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1998. – 796 с
37. Leo, W. Basic Nuclear Processes in Radioactive Sources / W. Leo. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, 1994. – 384 с

38. Zhang, Y. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 / Y. Zhang, N. Holzwarth, R. Williams // *Physical Review B*. – 1998. – V. 57(20). – P. 12738–12750.
39. Zhang, Y. Electronic band structure and spectroscopy of PbWO_4 / Y. Zhang, N. Holzwarth, M. Nikl // *Proc. 3rd Int'l Conf.* – 1999. – V. 420. – P. 1–5.
40. Khyzhun, O. Electronic structure of CuWO_4 : XPS, XES and NEXAFS studies / O. Khyzhun, T. Strunskus, S. Cramm et al // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 389. – P. 14–20.
41. Khyzhun, O. Electronic properties of ZnWO_4 based on ab initio FP-LAPW band-structure calculations and X-ray spectroscopy data / O. Khyzhun, V. Bekenev, V. Atuchin et al // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – V. 140. – P. 588–595.
42. Kim, D.-W. Electronic band structures and photovoltaic properties of MWO_4 ($\text{M}=\text{Zn, Mg, Ca, Sr}$) compounds / D.-W. Kim, I. Cho, S. Shin et al // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – P. 2103–2107.
43. Kalinko, A. Ab initio study of the electronic and atomic structure of the wolframite-type ZnWO_4 / A. Kalinko, A. Kuzmin, R. Evarestov // *Solid State Communications*. – 2009. – V. 149. – P. 425–428.
44. Kolobanov, V. Optical and luminescent properties of anisotropic tungstate crystals / V. Kolobanov, I. Kamenskikh, V. Mikhailin et al // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*. – 2002. – V. 486. – P. 496–503.
45. Itoh, M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electronic Structures of Scheelite- and Wolframite-Type Tungstate Crystals / M. Itoh, N. Fujita, Y. Inable // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2006. – V. 75. – P. 084705–084713.
46. Annenkov, A. Improved light yield of lead tungstate scintillators / A. Annenkov, A. Borisevitch, A. Hofstaetter et al // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*. – 2000. – V. 450. – P. 71–74.
47. Nagirnyi, V. Energy transfer in ZnWO_4 and CdWO_4 scintillators / V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson et al // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*

- Section A Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipmen. – 2002. – V. 486. – P. 395–398.
48. Itoh, M. Photo-stimulated luminescence and photo-induced infrared absorption in $ZnWO_4$ / M. Itoh, T. Katagiri, T. Aoki, M. Fujite // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – P. 545–548.
49. Mikhailik, V. Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures / V. Mikhailik, H. Kraus // *Physica status solidi b*. – 2010. – P. 1583–1599.
50. Nagirnyi, V. Iron-related luminescence centers in $ZnWO_4:Fe$ / V. Nagirnyi, S. Chernov, L. Grigorjeva et al // *Radiation Effects & Defects in Solids*. – 2002. – V. 157. – P. 1123–1126.
51. Ovechkin, A. Luminescence of $ZnWO_4$ and $CdWO_4$ crystals / A. Ovechkin, V. Ryzhikov, G. Tamulaitis, A. Žukauskas // *physica status solidi (a)*. – 1987. – V. 103. – P. 285–290.
52. Grigorjeva, L. Luminescence and transient absorption in $ZnWO_4$ and $ZnWO_4-Fe$ crystals / L. Grigorjeva, D. Millers, D. Chernov et al // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – P. 645–648.
53. Chernov, S. Luminescence spectra and decay kinetics in $ZnWO_4$ and $CdWO_4$ crystals / S. Chernov, L. Grigorjeva, D. Millers et al // *Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics*. – 2004. – V. 241. – P. 1945–1948.
54. Sorokina, N. Structure and properties of crystals in the potassium titanyl phosphate family: A review / N. Sorokina, V. Voronkova // *Cryst. Reports*. – 2007. – V. 52. – P. 80–93.
55. Kabler, M. Low-Temperature Recombination Luminescence in Alkali Halide Crystals / M. Kabler // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136. – P. 1296–1301.
56. Рашба, Э. Взаимодействие экситонов с молекулярной решеткой / Э. Рашба // *Изв. АН СССР Сер. физ.* – 1957. – V. 21. – P. 37–47.
57. Хижняков, В. Адиабатические поверхности и оптические спектры автолокализующихся экситонов / В. Хижняков, А. Шерман // *Тр. ИФ АН ЭССР*. – 1976. – V. 46. – P. 120–142.

58. Алукер, Э. Захват горячих дырок к KCl-Ti / Э. Алукер, О. Аксенов, Н. Романенко // Физика твердого тела. – 1969. – V. 2. – P. 3403–3404.
59. Nishimura, H. Resonance Luminescence Lines of Free Excitons in Alkali Iodide Single Crystals / H. Nishimura, C. Ohhigashi, Y. Tanaka et al // J. Phys. Soc. Jpn. – 1977. – V. 43. – P. 157–163.
60. Нокс, Р. Теория экситонов / Р. Нокс. – М.: Мир, 1966.
61. Gorev, M. Barocaloric effect in oxyfluorides $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ and $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ / M. V. Gorev, E. V. Bogdanov// Ferroelectrics. – 2010. – V. 397. – P. 76–80
62. Pustovarov, V. A luminescence-optical spectroscopy study of $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ single crystals / V. Pustovarov, I. Ogorodnikov, A. Kozlov et al // Optical Materials. – 2018. – V. 80. – P. 47–56.
63. Пустоваров, В.А. Люминесценция твердых тел: Учебное пособие / В.А. Пустоваров. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2017. – 128 с.
64. Пустоваров, В.А. Люминесценция твердых тел и релаксация электронных возбуждений: Учебное пособие / В.А. Пустоваров. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. – 54 с
65. Zimmerer, T. Resonance Time Resolved Spectroscopy with Synchrotron Radiation in the Vacuum Ultraviolet / T. Zimmerer // Physica Scripta. – 1987. – V. 17. – P. 177–185.
66. Zimmerer, G. Status-report on Luminescence Investigation with Synchrotron Radiation at Hasylab / G. Zimmerer // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 1991. – V. 308. – P. 178–186.
67. Martienssen, W. Über die excitonenbanden der alkalihalogenidkristalle / W. Martienssen // J. of Physics and Chemistry of Solid. – 1957. – V. 2. – P. 257–267.
68. Зинин, Э.И. Стробоскопический метод электронно-оптической хронографии с пикосекундным разрешением на основе диссектора с электростатической фокусировкой и отклонением / Э.И. Зинин. – Новосибирск: ИЯФ СО АН СССР, 1981. – 21 с
69. Зинин, Э.И. Станция оптической спектроскопии с субнаносекундным временным разрешением на канале СИ накопителя ВЭПП-3 / Э. И. Зинин, В. А.

- Пустоваров, А. Л. Рогалев // Тезисы докладов VIII Всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом ВУФ-89 (1989, Иркутск). – Иркутск, 1989. – С. 282-283.
70. Пустоваров, В. А. Электронные возбуждения и радиационные процессы в неорганических сцинтилляторах, индуцированные синхротронным излучением: Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук: 01.04.10: защищена 16.12.1995 / Пустоваров Владимир Алексеевич – Екатеринбург, 1994. – 367 с.
71. Atuchin, V. Structural and electronic parameters of ferroelectric $K_3WO_3F_3$ / V. Atuchin, T. Gavrilova, V. Kesler et al // *Solid State Commun.* – 2010. – V. 150 (43-44). – P. 2085–2088.
72. Urbach, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids/ F. Urbach // *Physical Review.* – 1953. – V. 92. – P. 1324–186.
73. Semenko, V. Study of $KTiOPO_4$ surface by x-ray photoelectron spectroscopy and reflection high-energy electron diffraction / V. Semenko // *Surface and Interface Analysis.* – 2002. – V. 34(1). – P. 320–323.
74. Lucarini V. Kramers-krönig Relations in Optical Materials Research / V. Lucarini, J.J. Saarinen, K.E. Peiponen et al. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. – 162 с.
75. Born M. Principles of Optics / M. Born, E. Wolf. – New York: Pergamon, 1970. – 859 с.
76. Atuchin, V. Structural, Spectroscopic and Electronic Properties of Cubic G_0 - Rb_2KTiOF_5 Oxyfluoride / V. Atuchin, L. Isaenko, V. Kesler et al // *J.Phys.Chem.* – 2013. – V. 177(14). – P. 7269–7278.
77. Pines D. Elementary Excitation in Solids / D. Pines. – New York: W. A. Benjamin, 1963. – 299 с.
78. Song A. Self-trapped Excitons / A. Song, R. Williams. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. – 410 с.

79. Mürk, V. Exciton Relaxation in Wide-Gap Complex Oxides/ V. Mürk // Mater. Sci. Forum. – 1997. – V. 239-241. – P. 537–543.
80. Cord, B. EPR Investigations on the Dynamic Behaviour of Hole Centres in CaWO₄ / B. Cord, A. Hofstaetter, A. Scharmann // Phys. Status Solidi. – 1981. – V. 106. – P. 499–504.
81. Yakovyna, V. Effect of thermo-chemical treatments on the luminescence and scintillation properties of CaWO₄ / V. Yakovyna, Ya. Zhydachevskii, V.B. Mikhailik et al // Opt. Mater. – 2008. – V. 30(10). – P. 1630–1635.
82. Treadaway, M. Luminescence of calcium tungstate crystals / M. Treadaway, R. Powell // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 61. – P. 4003–4012.
83. Lammers, M. The luminescence of cadmium tungstate (CdWO₄) / M. Lammers, G. Blasse, D. Robertson // Phys. Status Solidi. – 1981. – V. 63. – P. 569–572.
84. Chukova, O. Study of RE-impurity effects on exciton luminescence of PWO₄ single crystals grown by Czochralski method / O. Chukova, S. Nedilko et al // Opt. Mater. – 2013. – V. 35. – P. 1735–1740.
85. Bohacek, P. Luminescence and surface layer defects in PbWO₄ crystals/ P. Bohacek, S. Zazubovich, N. Solovieva, M. Nikl // Opt. Mater. – 2007. – V. 30 (1). – P. 66–68.
86. Blasse, G. Low-temperature photoluminescence of strontium and barium tungstate / G. Blasse, W. Schipper // Phys. Status Solidi. – 1974. – V. 25. – P. 163–165.
87. Grasser, R. On the intrinsic nature of the blue luminescence in CaWO₄ / R. Grasser, A. Scharmann, K. Strack et al // J. Lumin. – 1982. – V. 27. – P. 263–272.
88. Burns, J. The crystal structure of α -Li₃AlF₆ / J. Burns, A. Tennissen, G. Brunton // Acta Crystallogr. B. – 1968. – V. 24(2). – P. 225–230.
89. Tyagi, A. Preparation and rietveld refinement of the structure of β -Li₃AlF₆ / 88. A.K. Tyagi, J.R. Köhler // Mater. Res. Bull. – 1997. – V. 32(12). – P. 1683–1689.
90. Pustovarov, V. Photoluminescence of monoclinic Li₃AlF₆ crystals under vacuum ultraviolet and soft X-ray excitations / V. Pustovarov, I. Ogorodnikov, S. Omelkov et al // Opt. Mater. – 2015. – V. 49. – P. 201–207.

91. Atuchin, V. The electronic structure of RbTiOPO_4 and the effects of the A-site cation substitution in KTiOPO_4 -family crystal / V. Atuchin, V. Kesler, G. Meng et al // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2012. – V. 24(40). – P. 405503.