

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

*На правах рукописи*



**КОЗЛОВ Артем Владимирович**

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И  
РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ДЕФЕКТЫ  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ КОМПЛЕКСНЫХ ОКСИФТОРИДОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,  
**Пустоваров Владимир Алексеевич**

Официальные оппоненты: **Елисеев Александр Павлович**,  
доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник лаборатории литосферной мантии и алмазных месторождений;

**Соколов Виктор Иванович**,  
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории оптики металлов;

**Спирина Альфия Виликовна**,  
кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, старший научный сотрудник лаборатории квантовой электроники

Защита состоится «27» марта 2020 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 01.03.15 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1042>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** 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] 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. С этой точки зрения оксифториды с общей формулой  $\text{AMO}_{6-x}\text{F}_x$  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, прису-

щими 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.

**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. На сегодняшний день их исследованию посвящено более 200 работ, среди которых можно выделить основные работы, касающиеся именно темы настоящего исследования, например, работы [1-7]. 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, а также 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 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 сравнения 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, что позволяет использовать высоко чувствительные люминесцентные методы для контроля качества выращиваемых коммерческих кристаллов.

### **Методология и методы исследования**

В настоящей работе использовались следующие экспериментальные методы:

- абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ областях спектра;

- спектроскопия зеркального отражения в УФ-ВУФ областях спектра с последующим расчетом оптических постоянных методом Крамерса-Кронига;
- низкотемпературная ФЛ - спектроскопия, в том числе с наносекундным временным разрешением;
- исследование рентгенолюминесценции с применением импульсного синхротронного излучения;
- исследование низкотемпературной импульсной катодоллюминесценции (ИКЛ).

### **Положения, выносимые на защиту:**

1) В кристаллах  $K_3WO_3F_3$  широкополосное свечение в области 2.4 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 3.2 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  $Rb_2KTiOF_5$  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 обусловлена излучательной аннигиляцией АЛЭ молекулярного типа, который возбуждается в структурных фрагментах  $[TiOF_5]^{3-}$  анионных групп. Полоса излучения 1,97 эВ связана с люминесценцией комплексов  $Ti - O/F$ , которые присутствуют в кристаллах  $RKTF$  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  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $CsZnMoO_3F_3$  свечение формируется электронными переходами в октаэдрах  $WO_3F_3$ ,  $TiOF_5$  и  $MoO_3F_3$  соответственно, характеризующихся наличием различной дисторсии кристаллической решетки.

4) Облучение кристаллов  $K_3WO_3F_3$  и  $Rb_2KTiOF_5$  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.

**Апробации 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.

Также результаты работы докладывались на научных семинарах кафедры экспериментальной физики УрФУ и Международных конференциях: 5<sup>th</sup>, 6<sup>th</sup> 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, списка публикаций автора по теме диссертационной работы и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 152 страницы, включая 83 рисунок и 10 таблиц, список цитируемой литературы из 91 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проведенных в диссертационной работе, сформулированы цель и основные задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, указаны методы исследования, личный вклад автора и апробация научных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме исследования. Обзревается литературные данные, посвященные изучению оптико-люминесцентных свойств кристаллов семейства оксифторидов и связанных с ними семейством вольфраматов и молибдатов. Приведены данные о свойствах автолокализованных экситонов. Для кристаллов  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $Cs_2ZMO_3F_3$  обсуждаются известные данные по кристаллографическим, физико-химическим, люминесцентно-оптическим свойствам, электронной структуре, их практическому применению. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена описанию объектов и методик исследования. Семейство 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.

Для изучения оптических и люминесцентных свойств кристаллов оксифторидов были выбраны следующие образцы:  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $CsZnMoO_3F_3$ . Каждый из образцов является представителем своей подгруппы.  $A_3MO_3F_3$  для  $K_3WO_3F_3$ ,  $AA_2MOF_5$  для  $Rb_2KTiOF_5$  и  $AA^{2+}MO_3F_3$  для  $CsZnMoO_3F_3$ . Для них характерно наличие фазовых переходов и, как следствие, ожидаемого отличия в оптико-люминесцентных свойствах. 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 настоящей работе исследовались оксифториды, выращенные и аттестованные в Институте геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск. Кристаллы  $K_3WO_3F_3$  были получены методом твердофазного синтеза. Исследовались образцы как в виде монокристаллов, так и спеченной керамики. Для аттестации использовались методы химического анализа, рамановского рассеяния, рентгеноструктурного анализа, которые показали присутствие одной моноклинной фазы со структурными параметрами a



$= 8.7459(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.6930(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.1650(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 135.178(2)$ ,  $V (\text{\AA}^3) = 329.46(3)$ . Методы выращивания и аттестации кристаллов описаны в работах [1-3].

Монокристаллы  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  выращены методом медленной кристаллизации и сертифицированы методом рентгеноструктурного анализа (Дебая-Шеррера). При  $T = 293 \text{ K}$  образец обладает эльпасолито-подобной кристаллической структурой с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.880(1) \text{ \AA}$ ,  $V(\text{\AA}^3) = 700.16(2)$  [4, 5].

Кристаллы  $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$  были получены методом спонтанной кристаллизации из расплава. Кристаллы были аттестованы методом рентгеноструктурного анализа (кубическая кристаллическая структура с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ , число формульных единиц  $Z = 8$ ,  $a(\text{\AA}) = 10.43818(7)$ ,  $V(\text{\AA}^3) = 1137.30 (2)$ ) [6-7].

Представленные в работе экспериментальные данные получены в основном в лаборатории физики твердого тела кафедры Экспериментальной физики физико-технологического института УрФУ. Также в работе представлены результаты, полученные на станции ВУФ-спектроскопии Superlumi (HASYLAB, DESY, Гамбург), на станции время-разрешенной спектроскопии накопителя ВЕПП-3 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск), на установке импульсной катодолюминесценции на базе электронного ускорителя типа Радан-303А (Институт физики Тартуского университета, Эстония).

**Третья глава** посвящена исследованию кристаллов  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$  методами люминесцентной спектроскопии. Для  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$  (KWOF) в виде монокристаллов и спеченной керамики были изучены спектры ФЛ в области 1.2 – 5.8 эВ, кинетики затухания люминесценции при возбуждении УФ светом и рентгеновским излучением, изучены спектры ВФЛ в широкой области энергий (3.7 – 21 эВ) с применением синхротронного излучения при  $T = 8 \text{ K}$ . Для различных полос люминесценции измерены температурные зависимости выхода люминесценции.

На рисунке 1 и 2 представлены спектры ФЛ KWOF, записанные при  $T = 293$  и  $95 \text{ K}$  соответственно. Полосы ФЛ имеют комплексную природу и сосредоточены в диапазоне от 2.0 до 3.0 эВ. При изменении температуры основные свойства ФЛ сохраняются, однако наблюдаются и различия: максимум ФЛ при возбуждении энергиями 4.7 эВ сдвигается в более высокоэнергетическую область на 0.1 эВ. Схожее поведение наблюдается и для максимума ФЛ при возбуждении энергиями  $E_{\text{вз}} = 5.2 \text{ эВ}$ : сдвиг в коротковолновую область составляет 0.15 эВ. То есть наблюдается зависимость положения полосы в спектре ФЛ от энергии возбуждающих фотонов как при  $T = 293$ , так и при  $95 \text{ K}$ , что является дополнительным подтверждением гипотезы о комплексной природе ФЛ полосы, состоящей из нескольких близко расположенных элементарных полос ФЛ, эффективно возбуждающихся при различных энергиях  $E_{\text{вз}}$ . В литературных источниках для KWOF кристаллов было обнаружено присутствие нескольких различ-

ных вариантов симметрии иона  $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3+}$  в зависимости от расположения атомов F/O. Это указывает на то, что при различных энергиях возбуждения возникает ФЛ за счёт электронных переходов в октаэдрах  $\text{WO}_3\text{F}_3$  с различными локальными искажениями.

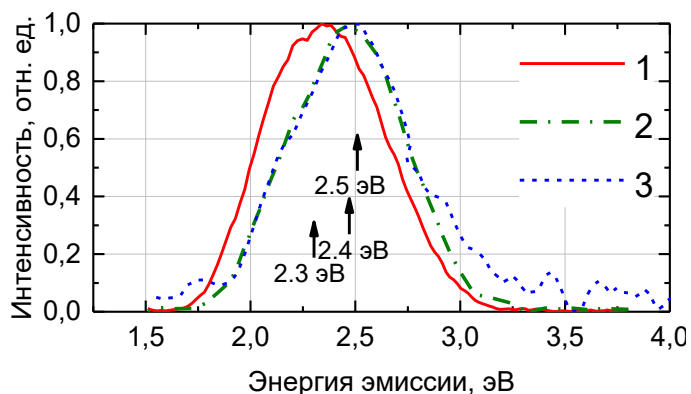


Рисунок 1 - Спектры ФЛ KWO,  $T = 293$  К.  $E_{\text{вз}} = 4.2$  (1),  $4.7$  (2) и  $5.2$  (3) эВ.

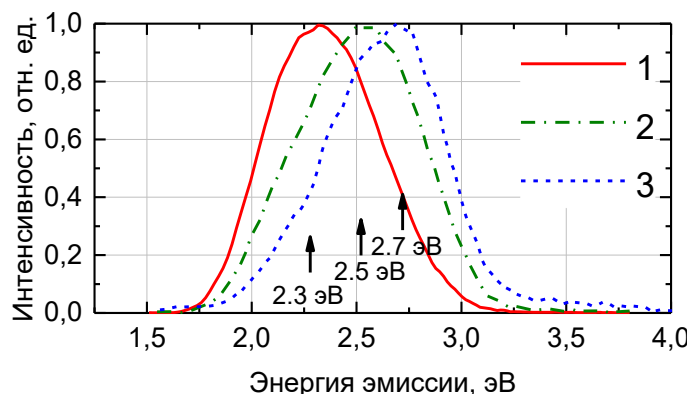


Рисунок 2 - Спектры ФЛ KWO,  $T = 95$  К.  $E_{\text{вз}} = 4.2$  (1),  $4.7$  (2) и  $5.2$  (3) эВ.

На рисунке 3 представлены спектры возбуждения ФЛ при разных температурах. Эффективное возбуждение полосы ФЛ 2.4 эВ при  $T = 95$  и  $293$  К происходит только в области ДКФП и межзонных переходов, ФЛ не возбуждается в области прозрачности кристалла. Наблюдается характерное смещение полосы возбуждения ФЛ вместе со смещением ДКФП в сторону более высоких энергий (более  $0.2$  эВ при снижении температуры от  $293$  К до  $95$  К). Такое же температурное поведение спектров ВФЛ наблюдается в кристаллах вольфраматов и молибдатов. Собственное свечение вольфраматов/молибдатов обычно приписывается излучательной релаксации экситоно-подобных возбуждений, локализованных на анионных комплексах  $\text{WO}_6$  или  $\text{MoO}_4$ . На основе этого можно сделать вывод о схожей наблюдаемой природе люминесценции в кристаллах KWO.

На рисунке 4 представлена температурная зависимость ФЛ, записанная в спектрально-селективном режиме при  $E_{\text{вз}} = 4.2$  эВ и  $E_{\text{эм}} = 2.4$  эВ. При понижении температуры наблюдается рост выхода ФЛ, что указывает на наличие конкурирующих каналов релаксации электронных возбуждений. Форма кривой согласуется с классическими представлениями о процессах тушения люминесценции. Энергия активации тушения, рассчитанная по формуле Мотта, составляет  $0.2$  эВ.

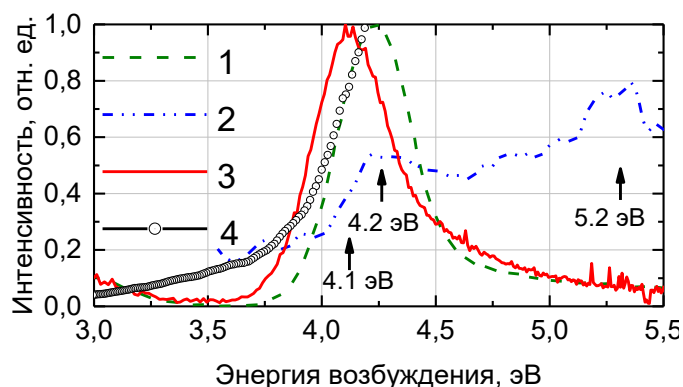


Рисунок 3 - Спектры возбуждения ФЛ KWO,  $T = 95$  (1, 3),  $293$  (2) К.  $E_{\text{эм}} = 2.4$  (1, 3) и  $3.2$  (2) эВ, спектр оптического поглощения при  $T = 293$  К в УФ области (4).

На рисунке 5 представлен спектр РЛ при  $T = 95$  К в сравнении со спектрами ФЛ. При комнатной температуре РЛ практически не наблюдается, что коррелирует с результатами, полученными при изучении ФЛ. При низкой температуре, если при фотовозбуждении наблюдался сдвиг максимума основной полосы в области 2.25 – 2.75 эВ в зависимости от энергий возбуждения, то в случае рентгеновского возбуждения наблюдаются две перекрывающиеся полосы 2.25 и 2.75 эВ. Это показывает, что при рентгеновском возбуждении проявляются электронные переходы в октаэдрах  $WO_3F_3$  с полным набором различных локальных искажений.

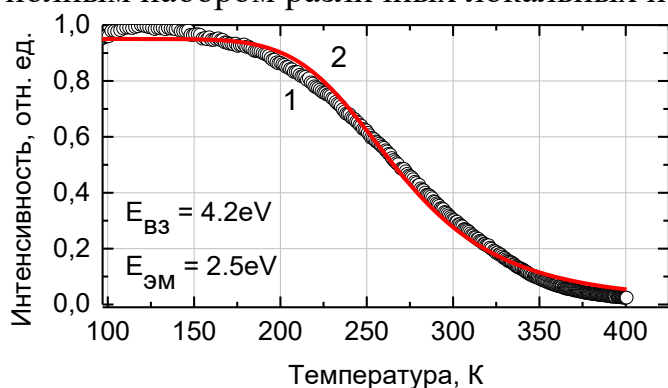


Рисунок 4 - Температурная зависимость выхода ФЛ KWO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>:  $E_{вз} = 4.2$  эВ,  $E_{эм} = 2.4$  эВ (1). Аппроксимация по закону Мотта (2).

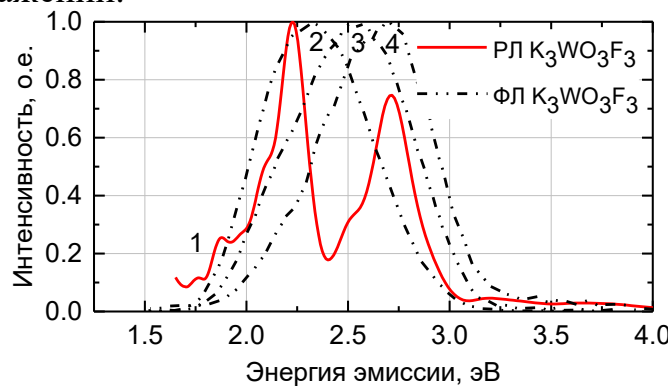


Рисунок 5 - Спектры РЛ (1), ФЛ  $E_{вз} = 4.2$  (2), 4.7 (3) и 5.2 (4) эВ  $K_3WO_3F_3$ ,  $T = 95$  К.

На рисунке 6 представлены низкотемпературные спектры ФЛ, измеренные в различных временных окнах. В спектре, измеренном в «быстром» временном окне 0.6 – 6.6 нс, надежно обнаруживается полоса 3.2 эВ, которая ранее не проявлялась в стационарных спектрах ФЛ из-за ее 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 ДКФП и области межзонных переходов. В то же время спектры ВФЛ полос 2.4 и 3.2 эВ в области ДКФП и межзонных переходов отличаются (рис. 3). Эта особенность показывает возможность селективного возбуждения каждой полосы.

На рисунке 7 показаны кинетики затухания ФЛ. Для полосы 2.4 эВ время затухания составляет несколько десятков микросекунд (дополнительно определено по кинетике затухания ИКЛ), что согласуется с литературными данными по кинетике ФЛ в молибдатах или вольфраматах. В то же время полоса 3.2 эВ характеризуется нс-кинетикой затухания ФЛ. Кинетика хорошо аппроксимируется двумя экспонентами с  $\tau_1 = 1.8$  нс и  $\tau_2 = 11$  нс. На основе анализа полученных данных мы полагаем, что полоса ФЛ 3.2 эВ в низкотемпературных спектрах ФЛ с наносекундным временем затухания соответствует электронным переходам из синглетного возбужденного состояния АЛЭ. В то же время наличие двух разных значений  $\tau$ , возможно, связано с проявлением различного локального окружения  $WO_3F_3$  центров собственной люминесценции, т. е. с дисторсией кристаллической решетки.

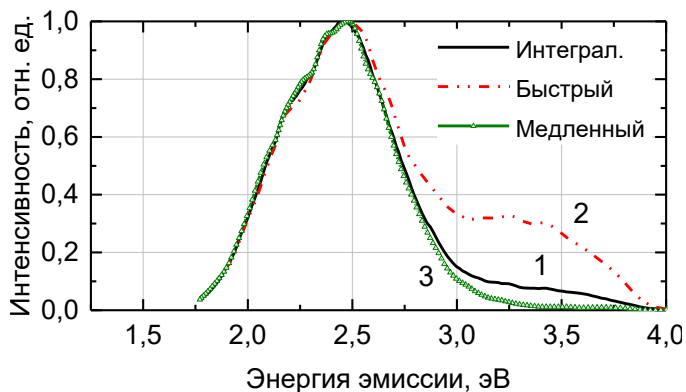


Рисунок 6 - Время-разрешенные спектры KWO,  $T = 8$  К,  $E_{вз} = 5.2$  эВ, временные окна  $\Delta t = 0 - \infty$  (1),  $0.6 - 6.6$  нс (2),  $32 - 80$  нс (3).

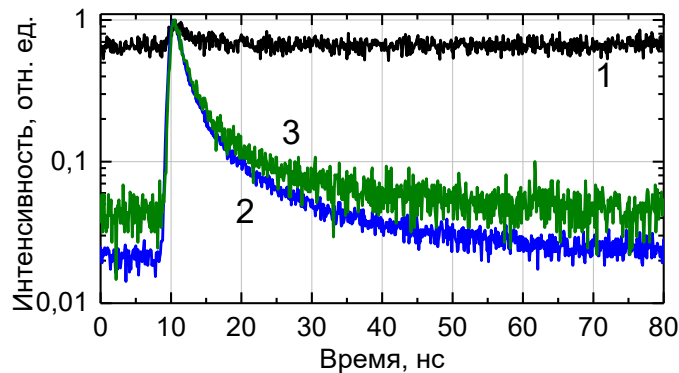


Рисунок 7 - Кинетики затухания ФЛ KWO,  $T = 8$  К,  $E_{вз} = 5.2$  (1,3),  $4.2$  (2) эВ,  $E_{эм} = 2.5$  (1),  $3.3$  (2,3) эВ.

**Четвертая глава** посвящена экспериментальным исследованиям кристаллов  $Rb_2KTiOF_5$ . Был применен обширный комплекс люминесцентно-оптических методик. Исследованы спектры оптического УФ-поглощения, УФ-ВУФ низкотемпературные спектры зеркального отражения ( $T = 7$  К,  $E = 3.7 - 22$  эВ), спектры ФЛ ( $1.2 - 5.8$  эВ), спектры и кинетики затухания ИКЛ и РЛ с применением синхротронного излучения. Для различных полос люминесценции измерены температурные зависимости выхода РЛ и изучены кривые термовысвечивания (ТСЛ) в области  $7 - 400$  К.

На рисунке 8 показ спектр оптического поглощения RКТФ в области ДКФП. Экспоненциальное увеличение поглощения следует известному эмпирическому правилу Урбаха-Мартинсена:  $a(E) = a_0 \exp\left[\frac{E-E_0}{E_U}\right]$ , где  $E_U = k_B T / \sigma$ . Спектр поглощения состоит из двух интервалов. Видно, что резкое монотонное увеличение коэффициента поглощения происходит при энергиях выше  $3.7$  эВ. В полулогарифмической системе координат спектр хорошо аппроксимируется двумя прямыми линиями  $y = aE + b$ . Кривая 2 на рисунке 8 соответствует наилучшей аппроксимации спектра поглощения при следующих параметрах:  $a_1 = 0.645$ ;  $b_1 = 0.484$ ;  $a_2 = 9.498$ ;  $b_2 = -33.719$ . На основе этого была определена энергия отсечки  $E_c$ , при которой коэффициент поглощения  $a$  равен  $1 \text{ см}^{-1}$ .  $E_c = -b_2/a_2 = 3.55$  эВ.

Область энергий, лежащая ниже  $E_c$ , соответствует области прозрачности кристалла. Также можно определить значения некоторых параметров правила Урбаха-Мартинсена при  $T = 293$  К: энергия Урбаха:  $E_U = 105$  мэВ, параметр крутизны  $\sigma = k_B T / E_U = 0.24$ . Низкое значение параметра  $\sigma$  может указывать на наличие разупорядоченности кристаллической структуры, что находит дальнейшее подтверждение в люминесцентных свойствах RКТФ.

Для кристаллов RКТФ были измерены спектры отражения при  $T = 8$  К, максимумы данного спектра отмечены римскими цифрами на рисунке 9. Анализ экспери-

ментального спектра отражения был выполнен методом Крамерса-Кронинга, рассчитаны спектры оптических констант, являющихся действительной ( $n$ ,  $\epsilon_1$ ) и мнимой ( $k$ ,  $\epsilon_2$ ) частью функции комплексного показателя преломления ( $\hat{n}$ ) и комплексной диэлектрической проницаемости ( $\hat{\epsilon}$ ). Для функции  $\epsilon_2$ , отражающей плотность электронных состояний, пик I является самым низкоэнергетическим и доминирующим в спектре. В этой связи целесообразно связывать пик I с межзонными переходами с наименьшей энергией, соответствующей переходам между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. Пороговая энергия межзонных переходов составила 4.2 эВ.

На рисунке 9 представлены спектры ВФЛ в широкой области энергий и рассчитанный спектр поглощения. Резкое увеличение выхода ФЛ происходит в диапазоне 3.5 – 4.2 эВ, в этой же области фундаментальное поглощение еще достаточно низкое. Выше  $E_g = 4.2$  эВ начинается интенсивное фундаментальное поглощение, что определяет наблюдаемый спектр ВФЛ. В области энергий 4.2 – 7.0 эВ интенсивность возбуждения ФЛ максимальна, однако выше 8.2 эВ падает. Из этого спектра следует, что в диапазоне энергий от 3.5 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  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  (рисунок 9, переходы I – V). При этом оптические переходы с глубоких уровней (при энергиях выше 10.5 эВ) не способствуют возбуждению ФЛ.

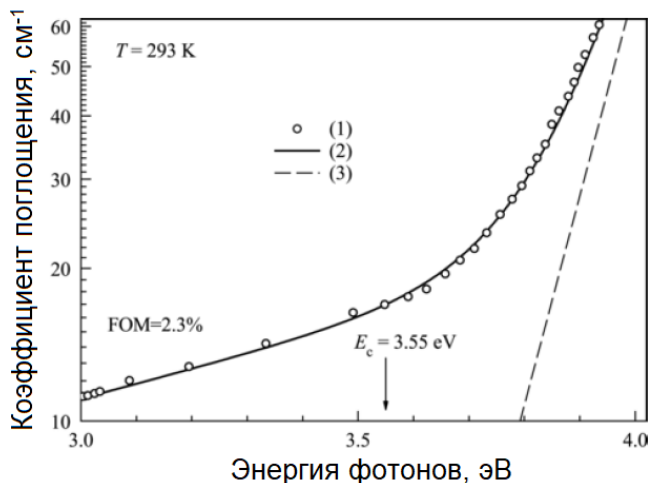


Рисунок 8 - Спектр оптического поглощения  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  (толщина 1 мм)  $T = 293$  К в УФ области спектра (1). Аппроксимация экспериментальных результатов (2). Составляющая, связанная с ДКФП (3). Вертикальная стрелка обозначает энергию  $E_c$ , определенную как точка, где кривая 3 достигает значения  $1 \text{ см}^{-1}$ .

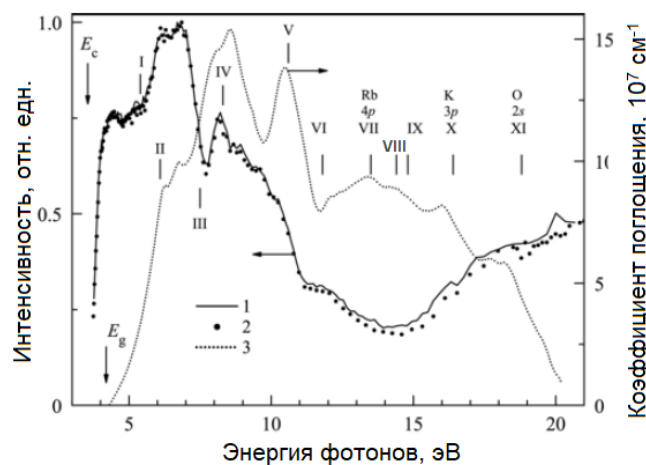


Рисунок 9 - ВФЛ в широкой области энергий  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$   $T = 8$  К  $E_{эм} = 2.4$  (1) и 2.0 (2) эВ. Спектр коэффициента поглощения  $\mu(E)$ , рассчитанный методом Крамерса-Кронинга из низкотемпературного спектра отражения (3). Римскими цифрами отмечены максимумы спектра поглощения.

На рисунке 10 показаны спектры ФЛ  $\text{RKTf}$  при разных температурах при возбуждении фотонами энергией 4.2 эВ. Вертикальные стрелки указывают положение от-

дельных полос люминесценции: 1.95 эВ (красная полоса), 2.10 эВ (оранжевая полоса) и 2.25 эВ (желто-зеленая полоса). Видно, что форма каждого спектра зависит от температуры. При  $T = 8$  К спектр ФЛ представлен узкой полосой, максимум которой приходится 1.95 эВ. Данная полоса в значительной степени перекрывается с близлежащей широкой и, по всей видимости, комплексной полосой ФЛ 2.25 эВ. При  $T = 95$  и 293 К наблюдается одна широкая комплексная полоса излучения с максимумом 2.10 эВ.

Из спектров ВФЛ (рисунок 11) можно заключить, что эффективное возбуждение всех рассмотренных полос ФЛ происходит только в области ДКФП и межзонных переходов; ФЛ не возбуждается в области прозрачности кристалла.

Форма спектров РЛ аналогична спектрам ФЛ и также зависит от температуры, однако есть заметные различия. Вне зависимости от температуры РЛ-спектры имеют основной максимум при 2.25 эВ, а в области энергий около 2.10 эВ наблюдается только слабовыраженное плечо. При  $T = 8$  и 293 К узкие полосы излучения энергией  $E_{эм} = 1.95$  эВ отчетливо проявляются в спектрах РЛ, тогда как при  $T = 95$  К полоса 1.97 эВ выражена слабо и представляет собой невысокой интенсивности плечо. Это может свидетельствовать о рекомбинационном характере люминесценции в диапазоне 2.5 – 3.5 эВ

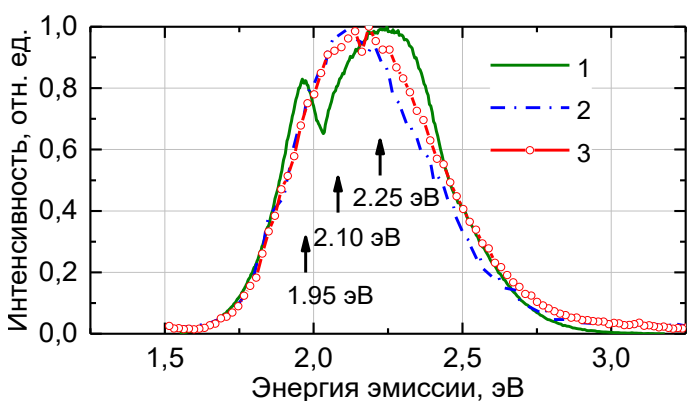


Рисунок 10 - Спектры ФЛ RbTiOF,  $T = 8$  (1), 95 (2), 293 (3) К.  $E_{вз} = 4.2$  эВ.

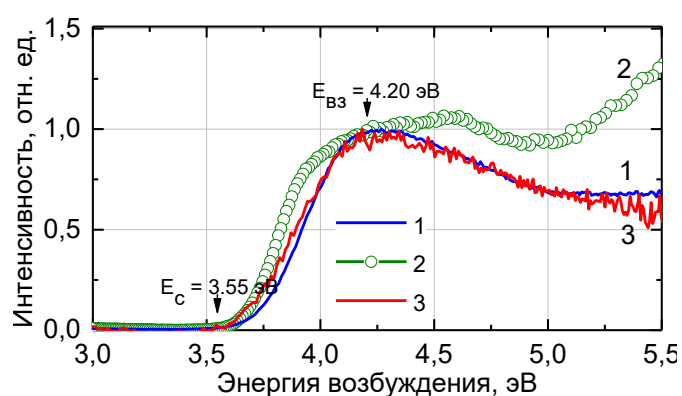


Рисунок 11 - Спектры ВФЛ RbKTiOF,  $T = 8$  (1), 95 (2), 293 (3) К.  $E_{эм} = 2.2$  эВ.

На рисунке 12 представлены спектры ИКЛ с временным разрешением, записанные при  $T = 293$  К в двух временных окнах: от 0 до 3 мс – «интегральный» спектр и от 0.1 до 3 мс - медленная компонента спектра. Каждый спектр ИКЛ состоит из двух полос при 1.7 и 2.2 эВ с отношением амплитуд  $\approx 18$  для интегрального спектра и около 4 для медленной компоненты спектра. Форма спектра ИКЛ в целом аналогична форме спектра ФЛ. Однако энергетическое расположение красного ИКЛ-максимума смещено на 0.3 эВ по сравнению с таковым для красного ФЛ-максимума. Кроме того, полосы ИКЛ-(1.7 и 2.2 эВ) значительно перекрываются, поэтому соотношение их амплитуд



можно определить приблизительно. Несмотря на это, можно с уверенностью утверждать, что затухание полосы ИКЛ 2.2 эВ происходит в диапазоне времен до 100 мкс.

На рисунке 13 представлена кинетика затухания ИКЛ, записанная при  $T = 293$  К в полосах 1.7 и 2.2 эВ. Кинетика ИКЛ для обеих полос характеризуется безынерционным ростом; полоса 1.7 эВ обладает очень медленной кинетикой распада, которая в измеряемом временном интервале представлена как постоянный уровень – пьедестал. В то же время полоса 2.2 эВ характеризуется моноэкспоненциальной кинетикой с временем затухания 19 мкс.

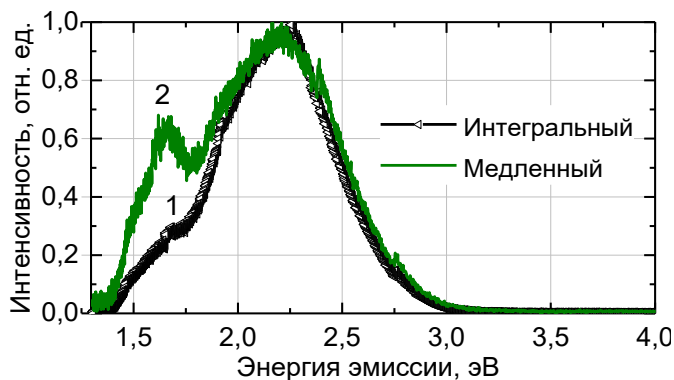


Рисунок 12 - ИКЛ  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $T = 8$  К, временные окна  $\Delta t = 0 - 3$  мс (1),  $0.1 - 3$  мс (2).

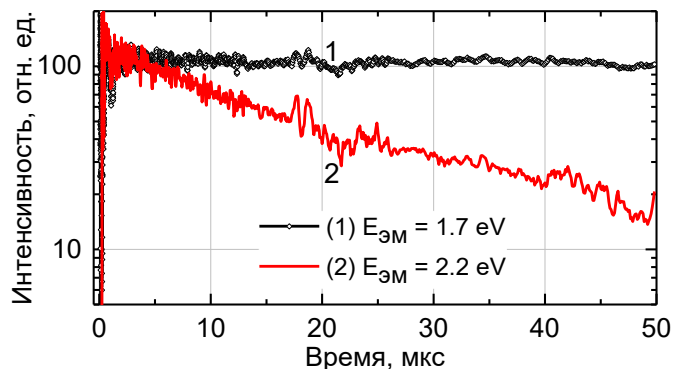


Рисунок 13 - Кинетики затухания ИКЛ  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $T = 8$  К,  $E_{эм} = 1.7$  (1),  $2.2$  (2) эВ.

Таким образом, спектрально-кинетические измерения ИКЛ подтверждают данные спектроскопии ФЛ и РЛ о сложной природе полосы люминесценции в области 2.2 эВ в  $Rb_2KTiOF_5$ . Разделение этой полосы излучения на два компонента обусловлено электронными переходами в октаэдрах  $TiOF_5$  с различными локальными искажениями, как и в случае с кристаллами  $K_3WO_3F_3$ .

Исследование температурной зависимости выхода РЛ (рисунок 14) показало наличие многостадийного процесса тушения с точкой перегиба в области 150-170 К. Эта температурная зависимость воспроизводится также при фотовозбуждении. Наличие фазового перехода в области  $T = 215$  К может являться причиной такого ярко выраженного перегиба в этой температурной зависимости. Ее аппроксимация наиболее удовлетворительна при разложении на 3 составляющие с энергией активации температурного тушения 0.2, 0.3 и 0.9 эВ.

На рисунке 15 приведено схематичное представление анионной подгруппы 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  $[TiOF_5]^{3-}$ . Из рисунка также следует, что оптические переходы I – IV

происходят из разных состояний валентной зоны на дно зоны проводимости. Такая интерпретация оптических переходов полностью соответствует данным фотоэлектронной спектроскопии и расчетам электронной структуры RКТF из первых принципов, проведенных в работе [5].

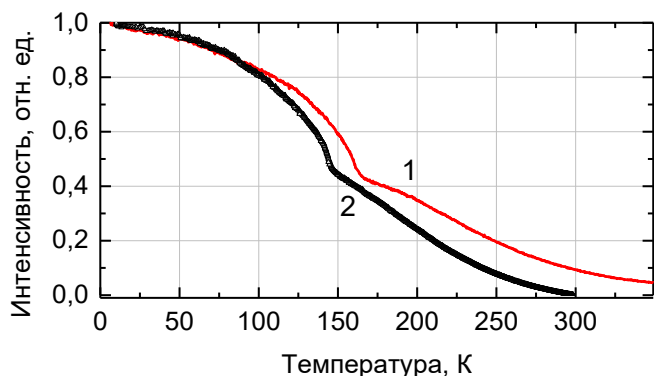


Рисунок 14 - Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub>. f(T) РЛ, E<sub>эм</sub> = 2.7 (1) и 2.3 (2) эВ

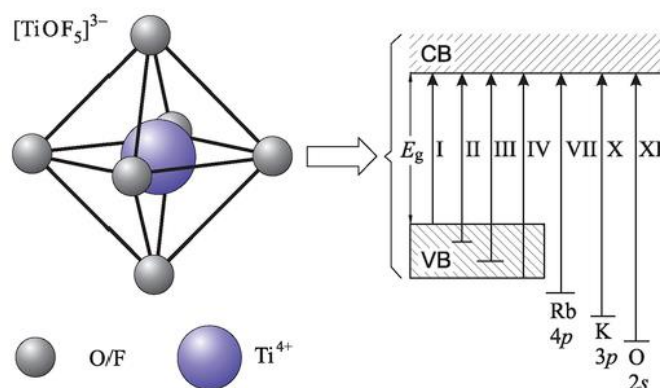


Рисунок 15 - Схематичное представление анионной подгруппы [TiOF<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>

**Пятая глава** посвящена исследованию общих закономерностей люминесцентно-оптической спектроскопии оксифторидов, в частности, люминесцентной спектроскопии кристаллов CsZnMoO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, особенностям люминесцентно-оптической спектроскопии фторидов на примере монокристаллов Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, сравнению оптических свойств фторидов и оксифторидов. Отдельно рассмотрены эффекты облучения K<sub>3</sub>WO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> и Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub> высокоэнергетическими электронами.

Для кристаллов CsZnMoO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> (CZMOF) были изучены спектры ФЛ в области 1.2 – 5.5 эВ при возбуждении УФ-светом и рентгеновским излучением с использованием мощного рентгеновского импульсного возбуждения синхротронным излучением. Были измерены температурные зависимости РЛ и ТСЛ в области 95 – 293 К.

На рисунке 16 показаны спектры ФЛ и ВФЛ кристаллов CZMOF при T = 95 К. Спектр ВФЛ представлен совместно со спектром ФЛ для демонстрации общей для всех изученных оксифторидов особенности: отсутствия в спектре ВФЛ селективных полос в области прозрачности кристалла. ФЛ для кристалла CZMOF в целом обладает схожими свойствами с ФЛ K<sub>3</sub>WO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> и Rb<sub>2</sub>KTiOF<sub>5</sub>. Здесь также наблюдается одна широкая полоса 2.65 эВ с большим стоксовым сдвигом. При комнатной температуре ФЛ не наблюдается. Как показывает температурная зависимость выхода ФЛ (рисунок 17), уже при температуре 240 К ФЛ полностью потушена (энергия активации тушения 0.09 эВ), что в целом характерно для кристаллов семейства молибдатов. Эффективное возбуждение полосы ФЛ E<sub>эм</sub> = 2.65 эВ происходит только в области энергий более 4.0 эВ, т. е. в области, соответствующей ДКФП, и в области межзонных переходов; свечение не возбуждается в области прозрачности кристалла. По совокупности свойств ФЛ, как



и для кристаллов молибдатов, свечение формируется электронными переходами в  $\text{MoO}_3\text{F}_3$  октаэдре.

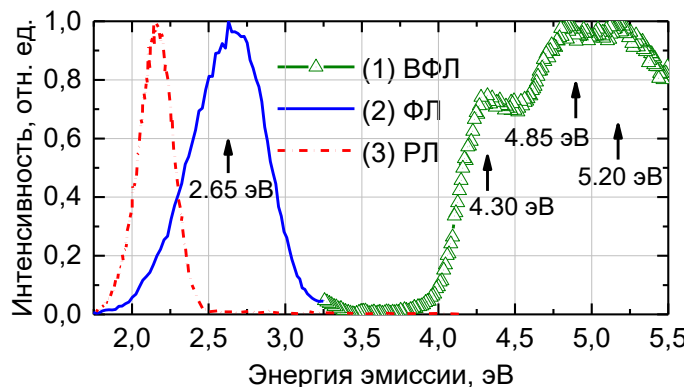


Рисунок 16 - Спектры ФЛ  $E_{\text{вз}} = 4.25$  эВ (1) ВФЛ  $E_{\text{эм}} = 2.65$  эВ (2) РЛ (3)  $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ ,  $T = 95$  К.

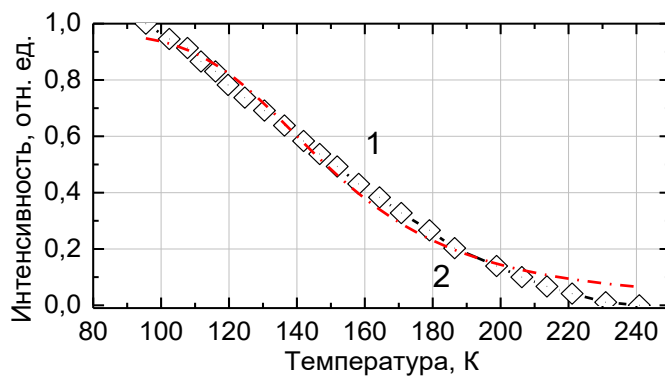


Рисунок 17 - Температурная зависимость выхода ФЛ  $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ ,  $E_{\text{вз}} = 4.80$  эВ и  $E_{\text{эм}} = 2.65$  эВ (1). Аппроксимация по формуле Мотта (2).

Изучение спектров РЛ  $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$  показало, что выход РЛ крайне низок в диапазоне температур 95-293 К, что указывает на наличие высокой концентрации дефектов – центров безызлучательной рекомбинации ЭВ. Однако центры излучательной рекомбинации ЭВ, связанные с дефектами кристаллической структуры, проявляются при применении мощного рентгеновского импульсного возбуждения синхротронным излучением: спектр РЛ показывает наличие даже при комнатной температуре одной новой полосы 2.2 эВ (рисунок 16 - 3). Наличие дефектов – центров захвата и рекомбинации носителей заряда, а также наличие высокой концентрации «мелких» дефектов (центров захвата и безызлучательной рекомбинации ЭВ) в  $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$  подтверждается результатами ТСЛ измерений.

Выше обсуждались данные люминесцентно-оптической спектроскопии исключительно кристаллов семейства оксифторидов. Главной их особенностью является формирование люминесценции электронными переходами внутри анионных структур  $\text{Me} - \text{O/F}$ . В оксифторидах потолок валентной зоны образован 2p- состояниями кислорода, а дно зоны проводимости - состояниями  $\text{Me}$ . 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 труднодоступных методов ВУФ-спектроскопии. При этом собственная люминесценция кристаллов семейства оксифторидов находится в области видимого спектра (красный – зеленый свет), что является удобным и доступным спектральным диапазоном. Эти особенности имеют влияние на практические аспекты изучения синтезированных кристаллов. В то же время, методы ФЛ, РЛ, ИКЛ спектроскопии, а также изучение кинетики затухания ФЛ и температурных зависимостей являются чувствительными методами для оценки качества

синтезированных кристаллов. Так как дефекты кристаллической структуры неизбежно приводят к образованию альтернативных путей релаксации ЭВ и, как следствие, к изменению спектрально-оптических свойств, необходим контроль их концентрации. Как показано в работе, дефекты, созданные путем облучения кристаллов высокоэнергетическими электронами, приводят к изменению практически всех оптических и люминесцентных свойств.

Основные результаты изучения ФЛ свойств радиационно-индуцированных дефектов, образованных облучением высокоэнергетическими электронами с энергией 10 МэВ, представлены на рисунках 18 и 19 для кристаллов  $K_3WO_3F_3$  и  $Rb_2KTiOF_5$ . На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. В облученных кристаллах  $K_3WO_3F_3$  при  $T = 90$  К 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.
2. Пострадиационный эффект значительно изменяет характер температурной зависимости выхода ФЛ, наблюдается тушение ФЛ при более низких температурах. Все это указывает на изменение энергетики электронных излучательных переходов в комплексах  $[WO_3F_3]^{3-}$ .
3. В монокристаллах  $Rb_2KTiOF_5$ , облученных быстрыми электронами при  $T = 90$  К, основная собственная полоса ФЛ 2.2 эВ практически отсутствует, однако обнаружены две новые полосы 2.7 и 3.2 эВ, обладающие селективными максимумами в спектрах ВФЛ, причем форма спектров ВФЛ каждой из этих полос антибатна.

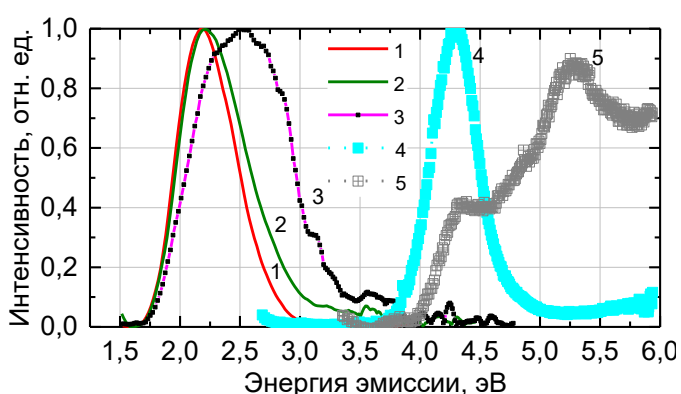


Рисунок 18 - Спектры ФЛ (1-3) и ВФЛ (4-5)  $K_3WO_3F_3$ , облученных электронами,  $T = 95$  К.  $E_{ВЗ} = 4.2$  (1), 4.7 (2), 5.2 (3) эВ.  $E_{ЭМ} = 2.5$  (4), 2.9 (5) эВ.

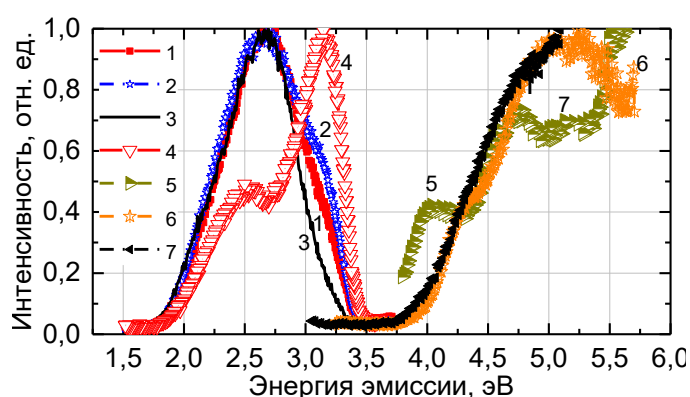


Рисунок 19 - Спектры ФЛ (1-4) и ВФЛ (5-7)  $Rb_2KTiOF_5$ , облученных электронами,  $T = 95$  К.  $E_{ВЗ} = 4.2$  (1), 4.3 (2), 4.6 (3), 4.8 (4) эВ.  $E_{ЭМ} = 2.1$  (5), 2.7 (6), 3.2 (7) эВ.

4. Радиационно-индуцированные дефекты оказывают значительное влияние на спектры ФЛ, ВФЛ и зависимость выхода ФЛ от температуры. Это связано с появлением

конкурирующих каналов релаксации ЭВ, что приводит к резкому снижению выхода собственной люминесценции, появлению новых центров свечения, связанных с дефектами, а также к появлению центров безызлучательной рекомбинации ЭВ. Проявление этих пострадиационных эффектов является потенциальным индикатором качества выращиваемых кристаллов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

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  $KWOF$  широкополосное свечение в области 2.5 эВ со стоковым 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 3.2 эВ в низкотемпературных спектрах ФЛ со временем затухания 1.8 нс соответствует электронным переходам из синглетного возбужденного состояния АЛЭ. Различная дисторсия кристаллической решетки  $KWOF$  проявляется в изменении стокового 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  $KWOF$  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) стоковым сдвигом. Полоса люминесценции 2.25 эВ со стоковым сдвигом  $\sim 2$  эВ и кинетикой затухания микросекундного диапазона обусловлена излучательной аннигиляцией АЛЭ молекулярного типа, который возбуждается в структурных фрагментах  $[TiOF_5]^{3-}$  анионных групп. Полоса излучения (1.95 эВ)

связана с люминесценцией комплексов  $Ti - O/F$ , которые присутствуют в кристаллах RKTF в результате их структурной разупорядоченности. Полоса люминесценции 2.1 эВ связывается с рекомбинационной люминесценцией с участием центров рекомбинации либо в виде автолокализованных дырок, либо мелких дефектов в структурных фрагментах  $[TiOF_5]^{3-}$  анионных групп.

3. В кристаллах  $CsZnMoO_3F_3$  в низкотемпературных спектрах ФЛ наблюдается широкая полоса 2.65 эВ со стоксовым сдвигом 1.65 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. Аналогично, в оксифториде  $CsZnMoO_3F_3$  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  $[WO_3F_3]^{3-}$   $[TiOF_5]^{3-}$   $[MoO_3F_3]^{3-}$  в кристаллах  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$  и  $CsZnMoO_3F_3$  соответственно.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:*

1. **Kozlov, A.V.** Photoluminescence of monoclinic  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  crystals under vacuum ultraviolet and soft X-ray excitations / V. A. Pustovarov, I. M. Ogorodnikov, S. I. Omelkov, M. S. Molokeev, A. V. Kozlov, L. I. Isaenko // *Optical Materials*. – 2015. – V. 49. – P. 201–207, 0.84 / 0.14 п.л. (Web of Science, Scopus).
2. **Kozlov, A.V.** Luminescence spectroscopy of  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$  oxyfluoride crystals / A. V. Kozlov, V. A. Pustovarov // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – V. 1767. – No. 020037, 0.72 / 0.36 п.л. (Web of Science, Scopus).
3. **Kozlov, A.V.** Time-resolved luminescence spectroscopy of structurally disordered  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$  crystals / S. I. Omelkov, D. A. Spassky, V. A. Pustovarov, A. V. Kozlov, L. I. Isaenko // *Optical Materials*. – 2016. – V. 58. – P. 285–289, 0.60 / 0.12 п.л. (Web of Science, Scopus).
4. **Kozlov, A.V.** Host and defect-related photoluminescence of structurally disordered  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$  oxyfluoride crystals / A. V. Kozlov, V. A. Pustovarov // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – V. 830. – No. 012127, 0.72 / 0.36 п.л. (Web of Science, Scopus).
5. **Kozlov, A.V.** Luminescence spectroscopy of  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  oxyfluoride single crystals / A.V. Kozlov, V. A. Pustovarov, M. N. Sarychev, L. I. Isaenko // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V. 1886. – No. 020012, 0.72 / 0.36 п.л. (Web of Science, Scopus).
6. **Kozlov, A.V.** A luminescence-optical spectroscopy study of  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  single crystals / V. A. Pustovarov, I. N. Ogorodnikov, L. I. Isaenko, A. V. Kozlov // *Optical Materials*. – 2018. – V. 80. – P. 47–56, 1.2 / 0.30 п.л. (Web of Science, Scopus).
7. **Kozlov, A.V.** Luminescent and optical properties of complex oxyfluoride crystals / A. V. Kozlov, V. A. Pustovarov // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 1. – No. 020048, 0.72 / 0.36 п.л. (Web of Science, Scopus).
8. **Kozlov, A.V.** Host and Defect-Related Luminescence in  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  Oxyfluoride Crystals Irradiated by Fast Electrons / A.V. Kozlov, V. A. Pustovarov // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. – 2018. – V. 1115. – No. 052006, 0.72 / 0.36 п.л. (Web of Science, Scopus).

*Публикации в других научных изданиях:*

9. **Kozlov, A. V.** Luminescence spectroscopy of oxyfluoride crystals / A.V. Kozlov, V. A. Pustovarov, L. I. Isaenko // *17th International Conf. on Radiation Physics and Chemistry in Condensed Matter (RPC-17)*. Russia, Tomsk. IAO SB RAS, 2016. P. 372, 0.12 / 0.04 п.л.

10. **Kozlov, A. V.** Luminescence spectroscopy of  $K_3WO_3F_3$  oxyfluoride crystals / A. V. Kozlov, V. A. Pustovarov // III International Young Researchers' Conference Physics. Technologies. Innovation (PTI-2016). Russia, Ekaterinburg. 2016. P. 135, 0.12 / 0.06 п.л.
11. **Kozlov, A. V.** Luminescence spectroscopy of  $Rb_2KTiOF_5$  oxyfluoride crystals / A.V. Kozlov, V. A. Pustovarov, L. I. Isaenko // IV International Young Researchers' Conference Physics. Technologies. Innovation (PTI-2017). Russia, Yekaterinburg. 2017. P. 35–36, 0.12 / 0.04 п.л.
12. **Kozlov, A. V.** Luminescence-optical properties of complex oxyfluorides crystal / A. V. Kozlov, V. A. Pustovarov // V International Young Researchers' Conference Physics. Technologies. Innovation dedicated to the memory of Honorary Professor UrFU V.S. Kortov (PTI-2018). Russia, Yekaterinburg. 2018. P. 20–21, 0.12 / 0.06 п.л.
13. **Kozlov, A. V.** Host and Defect-Related Luminescence in  $Rb_2KTiOF_5$  Oxyfluoride Crystals Irradiated by Fast Electrons / A. V. Kozlov, V. A. Pustovarov // 18th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (RPC-18). Russia, Tomsk. IAO SB RAS. 2018. P. 446, 0.12 / 0.06 п.л.
14. **Козлов, А.В.** Люминесцентные и оптические свойства кристаллов комплексных оксифторидов / А. В. Козлов, В. А. Пустоваров // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. – 2018. – Вып. 39 – P. 88-100. (1.2 / 0.60 п.л.).

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krylov, A. Experimental and theoretical methods to study structural phase transition mechanisms in  $K_3WO_3F_3$  oxyfluoride // A. S. Krylov, S. V. Goryainov, S. N. Sofronova et al. // J. of Solid State Chemistry. – 2014 – V. 218. – P. 32–37.
2. 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.
3. 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.
4. 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.

5. 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.
6. Gerasimova, Yu. Structural, Spectroscopic, and Thermophysical Investigations of the Oxyfluorides  $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$  and  $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$  with the Pyrochlore Structure / Yu. Gerasimova, A. Oreshonkov, A. Ivanenko et al. // Phys. of the Solid State. – 2014 – V. 56. – P. 599–605.
7. 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 и др. // Сибирский журнал науки и технологий. – 2013. – V. 3(49). – P. 222–227.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АЛЭ	– автолокализованный экситон
ВУФ	– вакуумный ультрафиолет
ВФЛ	– возбуждение фотолюминесценции
ДКФП	– длинноволновый край фундаментального поглощения
ИКЛ	– импульсная катодолюминесценция
РЛ	– рентгенолюминесценция
ТСЛ	– термостимулированная люминесценция
УФ	– ультрафиолетовый
ФЛ	– фотолюминесценция
ЭВ	– электронные возбуждения