КИЕВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

На правах рукописи

ПОДШИВАЙЛОВ МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 535.372

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОН - ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ С ПРИМЕСЬЮ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ОКСИАНИОНОВ ХРОМА И ВАНАДИЯ

01.04.05 - оптика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев - 1992

Работа выполнена на кафед[illegible] физического факультета Киевского университета им. Тараса Шевченко

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор КУШНИРЕНКО И.Я.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук ОСТАПЕНКО Н.И.,
кандидат физико-математических наук, доцент БОЙКО В.В.

Ведущая организация: Львовский университет, физический факультет

Защита состоится "23" ноября 1992 года в 14⁰⁰ на заседании специализированного совета Д 068.18.15 при Киевском университете им. Тараса Шевченко /252127, Киев, проспект Академика Глушкова, 6, физический факультет /

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "22" октября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета ОХРИМЕНКО Б.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема синтеза новых твердотельных лазерно-активных сред с заданными свойствами, объединившая ряд направлений физики твердого тела, кристаллохимии и квантовой электроники, находит свое выражение в теоретических и экспериментальных исследованиях физической и энергетической структуры активаторных центров, в изучении интенсивностных и поляризационных характеристик спектров поглощения, люминесценции и стимулированного излучения примесных кристаллов, в том числе и кристаллов с примесью тетраэдрических оксианионов. Люминесцентные свойства тетраэдрических оксианионов с учетом локальных особенностей их ближайшего окружения начали изучать сравнительно недавно с целью выявления каналов и механизмов деградации энергии электронного возбуждения в щелочно-галоидных кристаллах(ЩГК). Здесь особую важность приобретают задачи, связанные с количественным анализом разнообразных проявлений электрон-фононного взаимодействия.

С точки зрения теории примесных центров высокочувствительным индикатором различных возмущений локальной динамики ближайшего окружения примеси являются электронно-колебательные спектры поглощения, люминесценции и спектры комбинационного рассеяния света(КРС). В связи с этим исследование спектральных проявлений электрон-фононного взаимодействия в кристаллах с примесью тетраэдрических оксианионов представляет научный интерес и способствует, с одной стороны, извлечению сведений о локальной динамике и параметрах электрон-фононного взаимодействия примесных кристаллов, а с другой стороны - выяснению роли фононных состояний в формировании контура, ширины и интенсивности спектральных полос.

Наличие объективной информации о механизмах взаимодействия электронной подсистемы примесных тетраэдрических оксианионов с решеточными колебаниями и дефектами в колеблющейся решетке с учетом влияния на эти процессы способа компенсации избыточного заряда молекулярных анионов в кристаллах-матрицах может служить основой при разработке технологии получения кристаллов типа ЩГК (XO_4^{n-} - Me^{n+}) и Na_2CrO_4 (Ca^{2+})/ где $XO_4^{n-} = CrO_4^{2-}$, VO_4^{3-}; $Me^{n+} = Na^+$, Tl^+, Ca^{2+}, La^{3+} и т.д./, перспективных не только для нужд оптоэлектроники, но и акустической физики.

Следует отметить, что к настоящему времени для данного перспективного в технологическом плане класса объектов сведения о механизмах деградации электронного возбуждения в примесных цент-

рах и о роли в этих процессах электрон-фононного и спин-фононного взаимодействий практически отсутствуют.

Целью диссертационной работы является выяснение роли кристаллических колебаний и дефектов решетки в определении степени эффективности деградации электронного возбуждения по излучательному и безызлучательному каналам в ЩГК, TlJ и Na_2CrO_4 с примесью тетраоксианионов хрома и ванадия.

Задачи исследования:

I.Выяснить роль электрон-фононного взаимодействия в формировании безызлучательного и излучательного каналов деградации электронного возбуждения в кристаллах типа ЩГК (XO_4^{n-} - Me^{n+})и $Na_2CrO_4(Ca^{2+})$: а/ Определить параметры электрон-фононного взаимодействия по сопряженным спектрам люминесценции и фотовозбуждения примесных центров; б/ На примере хроматных центров изучить температурные зависимости затухания интенсивности примесной люминесценции.

2.Исследовать особенности взаимодействия молекулярных анионов CrO_4^{2-} и VO_4^{3-} с компенсирующими катионами и дефектами решетки в кристаллах типа ЩГК (XO_4^{n-}- Me^{n+})и $Na_2CrO_4(Ca^{2+})$.

3.Выяснить роль компенсирующих катионов и дефектов в процессах взаимодействия примесной электронной подсистемы с фононами кристаллической решетки.

Для решения задач исследования использовались комплексные спектроскопические методики / измерение спектров КРС, люминесценции и фотовозбуждения, измерение температурных зависимостей кинетики затухания интенсивности примесной люминесценции/. При этом учитывался ряд преимуществ от возможности варьирования в нужной для эксперимента мере структурным и концентрационным составом примесных образцов.

Объектами исследования были выбраны ЩГК и кристаллы TlJ, активированные молекулярными анионами CrO_4^{2-} и VO_4^{3-}, а также кристаллы Na_2CrO_4 с примесью катионов Ca^{2+}. Для проведения исследования примесные анионы CrO_4^{2-} и VO_4^{3-} удобны тем, что обладают сходной энергетической структурой в свободном состоянии и относятся к первому ряду переходных металлов. Имея различные зарядовые числа, примесные анионы CrO_4^{2-} и VO_4^{3-} способны создавать при комплексообразовании в локальной области ЩГК различную степень деформации решетки.

Научная новизна проведенного исследования:

I. Развиты новые представления о характере взаимодействия в

составе комплексов примесных тетраоксианионов хрома и ванадия с компенсирующими катионами и дефектами решетки. Установлено, что примесные тетраоксианионы переходных металлов в ЩГК могут образовывать стабильную связь с катионами-компенсаторами и формировать квазимолекулярные центры типа "XO_4^{n-} - Me^{n+}".

2. На основе анализа сопряженных структурных спектров люминесценции и фотовозбуждения /поглощения/ кристаллов $CsBr(CrO_4^{2-}-Ca^{2+})$ и $TlJ(JO_4^-)$ сделаны оценки параметров линейного электрон-фононного взаимодействия, а также частот чисто электронных переходов в хроматных и йодатных центрах.

3. Впервые для кристаллов ЩГК (XO_4^{n-} - Me^{n+}) экспериментально установлено существование связанных электрон-фононных мод, обязанных своим происхождением электрон-фононному взаимодействию. Выяснены физические процессы, приводящие к появлению связанного состояния, в котором вклад однофононных состояний доминирует над вкладом бесфононных состояний. Обнаружено существенное влияние связанных электрон-фононных мод на процессы деградации энергии электронного возбуждения как по излучательному, так и по безызлучательному каналам в кристаллах ЩГК (XO_4^{n-} - Me^{n+}).

4. Выяснены механизмы спин-фононного взаимодействия в исследуемых кристаллах. Обнаружена корреляционная связь между проявлением "дефектного" механизма спин-фононной релаксации и наличием в кристаллах центров с квазимолекулярной связью $CrO_4^{2-}-Ca^{2+}$

Практическая ценность исследования состоит в том, что:

I. Показана принципиальная возможность управления вкладами "дефектного" и "кристаллического" механизмов в спин-фононную релаксацию электронного возбуждения исследуемых примесных кристаллов за счет варьирования концентрацией компенсирующих катионов по отношению к фиксированному количеству тетраоксианионов хрома, что позволяет существенным образом влиять на эффективность излучательных переходов.

2. Описан способ оценки величины структурной температуры в дефектной области кристаллов, который может использоваться для диагностики температуры фононной подсистемы по температурным зависимостям длительности послесвечения примесной люминесценции.

3. Показана принципиальная возможность использования кристаллов $Na_2CrO_4(Ca^{2+})$ в качестве источников акустических волн при возбуждении хроматных центров в оптическом диапазоне частот.

В диссертации защищаются следующие основные положения:

I. В кристаллах с примесью тетраоксианионов хрома и ванадия, дополнительно легированных катионами Me^{n+} / где n =I,2,3 / существуют два типа центров: центры типа "XO_4^{n-} - Me^{n+}" с квазимолекулярной стабильной связью между анионом и компенсирующим катионом и центры типа " XO_4^{n-} - Me^{n+} + анионные вакансии" с нестабильной связью между "XO_4^{n-} - Me^{n+n} и анионными вакансиями.

2. Взаимодействие сильно деформированного по квазимолекулярной связи XO_4^{n-} - Me^{n+} электронного облака аниона XO_4^{n-} с фононной подсистемой является:

а/ причиной спектрального проявления связанных электрон-фононных состояний, способных как рассеивать, так и поглощать энергию электронного возбуждения; б/ основным звеном в механизме регуляции эффективностью релаксации электронного возбуждения по излучательному и безызлучательному каналам.

3. Взаимодействие возбужденного синглетного электронного состояния аниона CrO_4^{2-} со связанными электрон-фононными модами приводит к реализации в хроматных центрах "дефектного" и "кристаллического" / ван-флековского/ механизмов спин-фононной релаксации электронного возбуждения.

4. Проявление в чистом виде "дефектного" механизма спин-фононной релаксации в кристаллах $CsBr(CrO_4^{2-}-Ca^{2+})$ коррелирует с образованием в данных кристаллах центров с квазимолекулярной стабильной связью типа " CrO_4^{2-} - Ca^{2+} ".

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на XXVI Международном коллоквиуме по спектроскопии / София, 1989г/ ; VI Всесоюзном совещании по физике, химии и технологии люминофоров / Ставрополь, 1989 г./; Всесоюзном совещании по молекулярной люминесценции / Караганда, 1989 г./; Республиканской конференции "Оптика и спектроскопия в народном хозяйстве" / Мелитополь, 1990г./; IX Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов / Ленинград, 1990 г./; V научной конференции молодых ученых и специалистов "Научные достижения и разработки молодых ученых - народному хозяйству" / Ужгород, 1990 г./; I Межвузовской конференции "Материаловедение и физика полупроводниковых фаз переменного состава" / Нежин, 1991 г./; VIII Всесоюзном совещании-семинаре "Спектроскопия лазерных материалов"/ Краснодар, 1991 г./; Всесоюзной конференции по люминесценции, посвященной 100-летию со дня рож -

дения академика С.И.Вавилова / Москва, 1991 г./; X Международной школе-семинаре "Спектроскопия молекул и кристаллов"/Сумы, 1991г./.

Основные материалы диссертации опубликованы в 13 работах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка /расположенных на 46 страницах /, 4 таблицы и список литературы, состоящий из 143 наименований.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской темы, проводимой на кафедре оптики физического факультета Киевского университета:"Изучение влияния соактиваторов и лазерного излучения на люминесценцию неорганических сред, активированных р-элементами и молекулярными анионами", № гос. регистрации 01860096724, утверждена постановлением Президиума АН УССР №474 от 31.01.86 г. и темы: "Синтез и спектрально-кинетические исследования новых неорганических материалов, пригодных для рентгеновской томографии", приказ Минвуза УССР №65 от 25.03.90 г.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель работы, новизна и практическая ценность полученных результатов, перечислены основные защищаемые положения и дано краткое содержание глав диссертации.

В первой главе, носящей обзорный характер, изложен общий подход к описанию электрон-фононного взаимодействия в рамках теории формы полос примесного центра и представлена классификация типов электрон-фононного взаимодействия в адиабатическом приближении с позиции такого подхода. Здесь же рассмотрены результаты экспериментальных работ по изучению люминесцентных свойств, электронно-колебательного взаимодействия и локальной динамики решетки кристаллов с примесью тетраэдрических оксианионов.

Во второй главе кратко описаны методы регистрации колебательных и электронно-колебательных спектров, а также кинетических характеристик люминесценции. Рассмотрена методика синтеза кристаллов с примесью тетраэдрических оксианионов хрома и ванадия. Подчеркнем, что для экспериментального исследования отбирались конкретные образцы после специального контроля по спектрам КРС качества внедрения примесных анионов в кристаллы в составе комплексов.

В третьей главе дана характеристика примесных центров по спектрам КРС. Определена структура комплексов и локальная симметрия тетраоксианионов хрома и ванадия в составе комплексов, а также исследована зависимость спектров КРС в валентной области колебаний тетраэдрических оксианионов хрома и ванадия от концентрации компенсирующих катионов Ca^{2+}.

Для кристаллов $CsBr(CrO_4^{2-}-Ca^{2+})$ в валентной области спектров КРС в случае, когда концентрация катионов Ca^{2+} в процессе своего возрастания может превышать фиксированное количество анионов CrO_4^{2-}, наблюдается быстрое уменьшение интенсивности линий полносимметричного колебания $\nu_1(A_1)$ на фоне резкого роста интенсивности колебательных полос $\nu_3(A_1)$ и $\nu_3(E)$. Такое доминирование в колебательном спектре неполносимметричного валентного колебания $\nu_3(E)$ свидетельствует о существовании в примесных хроматных центрах значительных искажений невозбужденной электронной конфигурации за счет возмущающего действия избыточных катионов Ca^{2+}.

В четвертой главе представлены результаты исследования по спектрам люминесценции и фотовозбуждения влияния компенсации избыточного заряда примеси на характер взаимодействия электронной подсистемы примесных анионов CrO_4^{2-} и VO_4^{3-} с решеточными колебаниями кристаллов Na_2SO_4, $TlCl$ и объемоцентрированных ЩГК.

На основании известных сведений о внутримолекулярных переходах в анионе VO_4^{3-}, находящегося в составе регулярной решетки ванадатного кристалла, проведено классификационное соотнесение спектральных полос в люминесценции и фотовозбуждении ЩГК с примесью тетраоксианионов хрома и ванадия. Исследуемые полосы приписаны как электронно-колебательным переходам в рамках центров "XO_4^{n-} - Me^{n+}"/первый тип центров люминесценции/, так и внутримолекулярным электронно-колебательным переходам в анионе XO_4^{n-}, входящего в состав комплекса "XO_4^{n-} - Me^{n+} + анионные вакансии"/ второй тип центров люминесценции/. Установлено, что в молекулярных центрах типа "XO_4^{n-} - Me^{n+} + анионные вакансии" при условии дополнительной компенсации избыточного заряда аниона XO_4^{n-} именно дефектом решетки эффективно проявляются запрещенные в дипольном приближении переходы $^1A_1 \leftrightarrow {}^1F_1(2e \leftrightarrow f)$, что сопровождается появлением полос с максимумами в области ν^1_{max} = 22 160 $см^{-1}$ и ν^2_{max} = 23 150 $см^{-1}$ в спектрах возбуждения, а также слабоинтенсивной гладкой полосы с ν_{max} = 16 200 $см^{-1}$ в "оранжевой" области спектра люминесценции.

Для кристаллов $CsBr(CrO_4^{2-}-Ca^{2+})$, когда реализуется ситуация

образования хроматных центров двух типов: центров первого типа "CrO_4^{2-} - Ca^{2+}" и центров второго типа "CrO_4^{2-} - Na^{+} + анионная вакансия" и концентрация последних значительно превышает количество центров первого типа , то оптическая накачка центров первого типа через полосу поглощения центров второго типа практически оказывается более эффективной по сравнению с непосредственным возбуждением комплексов "CrO_4^{2-} - Ca^{2+}", что спектрально проявляется в возрастании относительного квантового выхода полосы люминесценции комплексов первого типа и резком улучшении за счет этого ее вибронной структуры. Увеличение концентрации центров первого типа по отношению к центрам второго типа сопровождается увеличением эффективности возбуждения люминесценции с ν_{max} = 14 500 $см^{-1}$ непосредственно через полосу поглощения центров первого типа.

Кроме того, показано, что в примесных кристаллах $TlJ(XO_4^{n-})$ при определенных условиях выращивания образцов возможно образование примесных молекулярных центров на основе тетраоксианионов иода (JO_4^{-}), которые характеризуются спектрами люминесценции и фотовозбуждения с отчетливо выраженной вибронной структурой. Сам факт образования при внедрении в TlJ тетраоксианионов хрома и ванадия активных в спектре люминесценции связей иода с кислородным окружением примесей CrO_4^{2-} или VO_4^{3-} может быть одним из надежных критериев при определении люминесцентными методами наличия кислородосодержащих примесей в солях или кристаллах TlJ при проверке их чистоты.

На основе модельного анализа спектров люминесценции и фотовозбуждения кристаллов $CsBr(CrO_4^{2-}-Ca^{2+})$ и $TlJ(JO_4^{-})$ проведена оценка параметров линейного электрон-фононного и электронно-колебательного взаимодействий. Показано, что в условиях решения по своей сути обратных спектральных задач /к числу которых относится и задача моделирования спектров на основе представлений об электронно-колебательных взаимодействиях с использованием параметров электрон-фононного взаимодействия / фактическое наличие вибронной структуры в сопряженных спектрах люминесценции и фотовозбуждения / поглощения/, а также дополнительное привлечение к анализу сведений о колебательной структуре центров по данным КРС и величине экспериментальных интенсивностей вибронных полос, позволяют задачу моделирования свести к однозначному решению.

Проведенные нами расчеты показали, что осциллятор с ν =169$см^{-1}$ играет заметную роль в формировании контуров полос люминесценции

и фотовозбуждения кристаллов $CsBr(CrO_4^{2-}-Ca^{2+})$. Данное колебание не связано с проявлением внутримолекулярных колебаний аниона CrO_4^{2-}, но при этом превышает предельную частоту фононов кристаллов $CsBr$. Сам же факт проявления колебательной моды с ν = 169 см$^{-1}$ коррелирует с образованием центров "$CrO_4^{2-}-Ca^{2+}$" и, если данная колебательная мода реально существует, т.е. характеризует колебательное состояние квазимолекулярного диполя $CrO_4^{2-}-Ca^{2+}$ хроматного комплекса, то она должна себя проявить в однофононной области кристаллов с примесью центров "$XO_4^{n-}-Me^{n+}$". Решение этой задачи и предопределило содержание следующей главы работы.

В пятой главе представлены экспериментальные доказательства образования в рассматриваемых ЩГК квазимолекулярных центров типа "$XO_4^{n-}-Me^{n+}$" и выяснена роль этих центров в формировании связанных электрон-фононных состояний, способных как рассеивать, так и поглощать энергию электронного возбуждения. На примере монокристалла $CsBr(CrO_4^{2-}-Ca^{2+})$ установлено, что связь $CrO_4^{2-}-Ca^{2+}$ можно разорвать в процессе воздействия на образец мощного лазерного излучения на длине волны, попадающей в полосу поглощения аниона CrO_4^{2-}. В качестве источника мощного возбуждающего излучения использовалась третья гармоника /λ = 353 нм/ ИАГ-Nd^{3+} лазера типа ЛТИ-ПЧ-7 с длительностью импульса 10 нс и мощностью в импульсе 10 МВт/см^2. Оказалось, что центры "$CrO_4^{2-}-Ca^{2+}$" обладают длительной "памятью" на разрыв связи в процессе перезарядки примеси, что позволяет в облученной области кристалла фиксировать лишь спектры люминесценции и фотовозбуждения, обязанные своим происхождением внутримолекулярным электронно-колебательным переходам в анионе CrO_4^{2-}. При этом катионы Ca^{2+} после разрыва связи лишь компенсируют избыток заряда CrO_4^{2-} и оказывают возмущающее действие на молекулярный анион в процессе кулоновского взаимодействия. Никакого дефектного воздействия на матрицу $CsBr$ мощное лазерное излучение с λ = 353 нм не производит. Последнее специально контролировалось на "чистом" монокристалле $CsBr$.

Образование цепочки молекулярный анион - катион существенно изменяет представления о роли компенсирующих катионов в формировании электронных состояний примесного комплекса и отводит катионам важную роль в определении свойств примесного центра. С одной стороны, входя в состав комплекса "$XO_4^{n-}-Me^{n+}$", катион обеспечивает условия существования люминесцентного состояния за счет возможного перераспределения электронной плотности в пределах

комплекса, а с другой стороны, замещая катионы Me^{+} решетки ЩГК и являясь, таким образом, структурным элементом решетки, определяет в значительной мере характер взаимодействия электронной оболочки комплекса с фононами матрицы. Установлено, что в результате такого взаимодействия сильно деформированной по связи XO_4^{n-}-Me^{n+} примесной электронной подсистемы квазимолекулы с фононным резервуаром в кристалле образуются связанные электрон-фононные моды, полностью обязанные своим происхождением электрон-фононному взаимодействию и не зависящие от изменений жесткости связей или различий масс между примесью и ионами решетки.

Экспериментально связанные электрон-фононные моды / в том числе и осциллятор ν = 169 $см^{-1}$, зафиксированный ранее в спектрах люминесценции и фотовозбуждения / отчетливо регистрируются в спектрах КРС кристаллов ЩГК ($XO_4^{n-} - Me^{n+}$) в виде широкой структурной полосы с максимумом в области 150 $см^{-1}$ только при резонансном возбуждении центров со стационарной связью $XO_4^{n-} - Me^{n+}$ /рис.1/. Описаны условия экспериментального наблюдения в кристаллах ЩГК ($XO_4^{n-} - Me^{n+}$) резонансного КРС, а также структура связанной электрон-фононной полосы и однофононных спектров изучаемых примесных кристаллов.

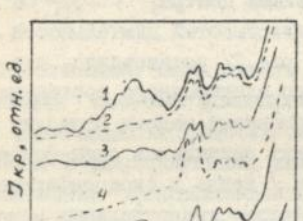

Рис.1. Спектры КРС кристаллов $CsBr$ ($CrO_4^{2-} - Ca^{2+}$) (1 - 4), $CsBr$ ($VO_4^{3-} - Ca^{2+}$) (5, 6); соотношение концентраций XO_4^{n-} : Ca^{2+} равно 1:100 (1,5), 1:1 (3,6), 1:0 (2) и 0:1 (4); T= 300 K; $\lambda_{возб.}$ = 488 нм

Увеличение концентрации, например, катионов Ca^{2+} по отношению к фиксированному количеству анионов CrO_4^{2-} приводит к возрастанию интенсивности полосы в области 150 $см^{-1}$. При этом рост интенсивности данной полосы наблюдается даже в случае, когда концентрация центров "$CrO_4^{2-} - Ca^{2+}$" уже не растет, а возрастает количество избыточных по отношению к этим центрам катионов Ca^{2+}. Такое поведение

интенсивности полосы связано с изменением величины электрон- фононного взаимодействия и зависит от степени деформации электронного облака молекулярного аниона по связи $XO_4^{n-} - Me^{n+}$, т.е.зависит от степени смещения плотности электронного облака молекулярного аниона по связи в сторону компенсирующего катиона в том числе и за счет возмущающего воздействия избыточных катионов. В результате появляется избыток эффективного заряда электронной плотности делокализованной в пределах связи $XO_4^{n-} - Me^{n+}$, который и взаимодействует с фононной подсистемой, одеваясь в фононную "шубу". Спектральная активность образованных таким образом электрон-фононных мод возрастает по мере увеличения деформации электронного облака, т.к. растет вероятность электрон-фононного взаимодействия. Изменяя степень деформации электронного облака аниона XO_4^{n-} за счет вариации концентрацией Me^{n+} в ближайшем окружении квазимолекулы "$XO_4^{n-} - Me^{n+}$, можно управлять величиной электрон-фононного взаимодействия, а, значит, и эффективностью релаксации электронного возбуждения по излучательному или безызлучательному каналам.

Шестая глава посвящена изучению проявлений спин-фононного взаимодействия в кристаллах, содержащих центры " $CrO_4^{2-} - Ca^{2+}$ ". На основании анализа температурных зависимостей длительности послесвечения примесной люминесценции / рис.2/ установлено, что взаимодействие возбужденного синглетного электронного состояния аниона CrO_4^{2-} со связанными электрон-фононными модами приводит к реализации в центрах " $CrO_4^{2-} - Ca^{2+}$ " двух механизмов спин-фононной релаксации : "дефектного" механизма / когда в околодефектной области возникает сильное взаимодействие квадрупольных моментов ядер с деформациями в колеблющейся решетке через орбитальный момент парамагнитного аниона CrO_4^{2-} / и "кристаллического" или ванфлековского механизма / когда через орбитальный момент парамагнитного аниона CrO_4^{2-} взаимодействие квадрупольных моментов ядер происходит с фононами решетки /.

Оказалось, что изменение концентрации компенсирующих катионов по отношению к фиксированному количеству тетрасксианиона хрома приводит к перераспределению вкладов "дефектного" и "кристаллического" механизмов в спин-фононную релаксацию электронного возбуждения по безызлучательному каналу.

Обнаружена корреляционная связь между проявлением "дефектного" механизма спин-фононной релаксации и образованием стационар-

ных связей в центрах " $CrO_4^{2-} - Ca^{2+}$ ".

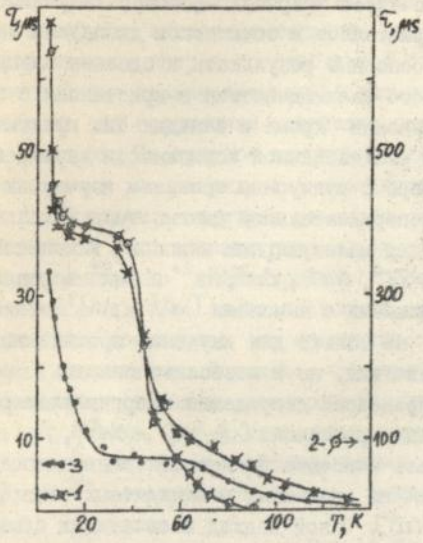

Рис.2. Температурные зависимости времени послесвечения хроматных центров в кристаллах $CsBr(CrO_4^{2-} - Ca^{2+})$; соотношение концентраций $CrO_4^{2-}:Ca^{2+}$ равно 100:1 (1,2), 6:1 (3); $\lambda_{возб}$ = 337 нм; $\lambda_{рег.}$ = 700 нм

Как показали наши расчеты, "дефектный" механизм спин-фононной релаксации начинает доминировать уже при температурах жидкого гелия в кристаллах с примесью больших концентраций катионов Ca^{2+} по отношению к фиксированному количеству анионов CrO_4^{2-}. Доминирующее же проявление "кристаллического" механизма спин-фононной релаксации на всех стадиях затухания кривой $\tau_2(T)$ обнаруживается только в кристалле $CsBr(CrO_4^{2-} - Ca^{2+})$, где зафиксировано значительное преобладание центров "$CrO_4^{2-} - Na^{+}$ + анионная вакансия" над центрами " $CrO_4^{2-} - Ca^{2+}$ ", т.е. когда реализуются в своем большинстве центры с нестационарной связью между "$CrO_4^{2-} - Na^{+}$" и анионной вакансией.

Далее рассмотрен способ модельной оценки структурной температуры кристаллов в их дефектной области, который может использоваться для диагностики температуры фононной подсистемы по температурным зависимостям времени затухания интенсивности примесной люминесценции исследуемых кристаллов.

На основании полученной в ходе исследования информации о величинах структурной температуры в дефектных кристаллах, а также на основании оценки частотного диапазона активных в спин-фононной ре-

лаксации кристаллических, локальных колебаний и электрон-фононных мод показана принципиальная возможность использования кристаллов $Na_2CrO_4(Ca^{2+})$ в качестве источников "горячих" фононов /акустичес - ких волн/ при возбуждении кристаллов в оптическом диапазоне частот.

В заключении обобщены основные результаты и сделаны выводы.

Анализ электрон-фононного взаимодействия в кристаллах с примесью тетраэдрических оксианионов хрома и ванадия был практически осуществлен в результате реализованной возможности варьирования в нужной для эксперимента мере структурным составом изучаемых объектов. Использование при экспериментальной диагностике локальной динамики кристаллов с примесью молекулярных анионов в качестве зондов примесных катионов Tl^+, Na^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} и La^{3+} в различ - ном концентрационном соотношении с анионами CrO_4^{2-} и VO_4^{3-} оказа - лось эффективным средством не только для изучения проявлений электрон-фононного взаимодействия, но и позволило описать роль компенсирующих катионов в процессах деградации энергии электрон - ного возбуждения в примесных кристаллах $CsBr(XO_4^{n-} - Me^{n+})$, $Na_2CrO_4(Ca^{2+})$ и $TlJ(XO_4^{n-})$, а также сделать наиболее полное отнесение полос люминесценции и фотовозбуждения хроматных и ванадатных комплексов в ПГК и кристаллах $Na_2CrO_4(Ca^{2+})$. Такой подход в сочетании с необходимыми модельными расчетами позволил сформулировать и уточнить задачи исследования, а также подобрать методы их решения таким образом, чтобы исследуемую в данной работе проблему можно было рассмотреть в рамках физического опыта с нескольких взаимосогласованных сторон. Наличие согласующихся результатов, полученных разными ме - тодами, позволяет нам говорить о правомерности сделанных ниже выводов и обобщений основных результатов:

I. В кристаллах $CsBr(XO_4^{n-} - Me^{n+})$, где $XO_4^{n-} = CrO_4^{2-}, VO_4^{3-}$; $Me^{n+} = Tl^+, Ca^{2+}, La^{3+}$ и др., по спектрам КРС, спектрам люминесценции и фотовозбуждения экспериментально установлено существование двух типов центров: а/ первый тип - центры "$XO_4^{n-} - Me^{n+}$" с локальной симметрией XO_4^{n-} аниона - C_{3V}; б/ второй тип - центры "$XO_4^{n-} - Me^{n+}$ + анионные вакансии" с локальной симметрией XO_4^{n-} аниона в составе комплекса - C_S.

Впервые для данного класса объектов на основе анализа сопря - женных структурных спектров люминесценции и фотовозбуждения сде - ланы оценки параметров линейного электрон-фононного и электронно-колебательного взаимодействий, а также частот чисто электронных переходов в кристаллах $CsBr(CrO_4^{2-} - Ca^{2+})$ для центров "$CrO_4^{2-} - Ca^{2+}$"/

и $TlJ(JO_4^-)$. Описана роль электрон-фононного взаимодействия в формировании излучательного канала деградации электронного возбуждения в примесных центрах люминесценции.

Обнаружен экспериментальный факт образования в ЩГК квазимолекулярных центров со стабильной связью типа $XO_4^{n-} - Me^{n+}$. Описано влияние квазимолекулярной связи $XO_4^{n-} - Me^{n+}$ и компенсирующих катионов на оптические свойства примесных хроматных и ванадатных центров. На примере монокристалла $CsBr(CrO_4^{2-} - Ca^{2+})$ описан эксперимент по разрыву квазимолекулярной связи $CrO_4^{2-} - Ca^{2+}$.

2. Впервые в спектрах резонансного КРС и люминесценции кристаллов, содержащих квазимолекулярные центры "$XO_4^{n-} - Me^{n+}$" экспериментально зафиксировано проявление связанных электрон-фононных мод, т.е. таких состояний, вклад в которые фононной подсистемы доминирует по сравнению с вкладом примесной электронной подсистемы. Показано, что причиной такого спектрального проявления связанных электрон-фононных состояний, способных как рассеивать, так и поглощать энергию электронного возбуждения, является взаимодействие сильно деформированного по связи $XO_4^{n-} - Me^{n+}$ электронного облака аниона XO_4^{n-} с фононной подсистемой кристалла.

На примере кристаллов $CsBr(CrO_4^{2-} - Ca^{2+})$ установлено, что степень деформации электронного облака аниона CrO_4^{2-} зависит от концентрационного соотношения катионов Ca^{2+} и анионов CrO_4^{2-}. На основании модельного анализа взаимодействия связанных электрон-фононных состояний с электронными состояниями XO_4^{n-}, сделано предположение о принципиальной возможности управления характером и величиной этого взаимодействия посредством изменения степени деформации электронного облака XO_4^{n-} за счет вариации концентрацией катионов Me^{n+} в ближайшем окружении квазимолекулы "$XO_4^{n-} - Me^{n+}$".

3. Впервые для хроматных центров в кристаллах $Na_2CrO_4(Ca^{2+})$ и $CsBr(CrO_4^{2-} - Ca^{2+})$ экспериментально получены и проанализированы температурные зависимости времени затухания интенсивности примесной люминесценции.

Спин-фононное взаимодействие синглетного электронного состояния аниона CrO_4^{2-} со связанными электрон-фононными модами приводит к реализации в центрах "$CrO_4^{2-} - Ca^{2+}$" двух конкурирующих маханизмов спин-фононной релаксации

электронного возбуждения: "дефектного" и "кристаллического" / ван-флековского /. Установлена корреляционная зависимость между существованием "дефектного" механизма спин-фононной релаксации и образованием квазимолекулярных стабильных связей $CrO_4^{2-}-Ca^{2+}$. Описано проявление "кристаллического" механизма спин-фононной релаксации в центрах "$CrO_4^{2-}-Na^{+}$ + + анионная вакансия".

Проведен анализ кристаллических и локальных колебаний, генерируемых в примесных кристаллах $CsBr(CrO_4^{2-}-Ca^{2+})$ и $Na_2CrO_4(Ca^{2+})$ на различных температурных стадиях спин-фононной релаксации электронного возбуждения.

Практически реализован способ оценки величины структурной температуры в дефектной области кристаллов, который может использоваться для диагностики температуры фононной подсистемы дефектных кристаллов на основании анализа температурных зависимостей затухания интенсивности примесной люминесценции. Описаны кристаллы $Na_2CrO_4(Ca^{2+})$, способные при оптическом возбуждении выполнять роль эффективного источника акустических волн.

Личный вклад автора. Все оригинальные экспериментальные результаты, обработка этих результатов, а также теоретические расчеты, приведенные в диссертационной работе, выполнены автором лично; автор принимал участие в обсуждении и написании научных статей и докладов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

I. Неделько С.Г., Смоляр Н.П., Крак Т.Б., Подшивайлов М.М. Спектральные проявления взаимодействия примесных молекулярных анионов S_2^- и CrO_4^{2-} с сульфатными группами в кристаллах сульфатов щелочных металлов // Тезисы докл. Всесоюзного совещания по молекулярной люминесценции.- Караганда, 1989.- С. 209.

2. Кушниренко И.Я., Крак Т.Б., Неделько С.Г., Подшивайлов М.М., Смоляр Н.П. Структура спектров люминесценции сульфатов щелочных металлов с примесью молекулярных анионов S_2^-

и CrO_4^{2-} // Тезисы докл. УI Всесоюзного совещания по физике, химии и технологии люминофоров.- Ставрополь, 1989.- С.126.

3. Подшивайлов М.М. Люминесцентные свойства тетраоксианионов ванадия в кристаллах различной симметрии // Материалы У научной конференции молодых ученых. Деп.в Укр. НИИНТИ 23.10.90, № 1744 - Ук 90.- Ужгород, 1990.-С.11-13.
4. Неделько С.Г., Подшивайлов М.М., Кумеский В.Р. Влияние полей различной симметрии на люминесценцию примесных тетраоксианионов ванадия // Тезисы докл. научно-практического семинара "Оптика и спектроскопия в народном хозяйстве" .- Мелитополь, 1990.- С.23.
5. Копышинский А.В., Крак Т.Б., Неделько С.Г., Подшивайлов М.М. Структура спектров и электронно-колебательные взаимодействия в кислородосодержащих комплексах Cr^{6+} и V^{5+} в кристаллах галогенидов щелочных металлов и таллия// Тезисы докл. IX Всесоюзного симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов.- Ленинград, 1990.- С.50.
6. Копышинский А.В., Подшивайлов М.М. Проявление электрон - фононного взаимодействия в кристаллах $TlJ(CrO_4^{2-})$ и $TlJ(VO_4^{3-})$ // Материалы У научной конференции молодых ученых. Деп. в Укр. НИИНТИ 23.10.90, № 1744 - Ук90.- Ужгород, 1990.- С.30 - 32.
7. Неделько С.Г., Подшивайлов М.М., Смоляр Н.П., Шелудько В.И. Электронно-колебательные взаимодействия в примесных центрах люминесценции - " молекулярный анион - дефект" в ионных и гетеродесмических кристаллах // Тезисы докл. Всесоюзной конференции по люминесценции, посвященной 100-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова.- Москва, 1991.- С.170.
8. Белый М.У., Кушниренко И.Я., Неделько С.Г., Подшивайлов М.М. Исследование роли электронно-колебательного взаимодействия в формировании спектров люминесценции примесных центров CrO_4^{2-}-Ca^{2+} в кристаллах CsBr // Доклады АН УССР. Сер.Б.- 1991.- №7.- С.61 - 64.
9. Кушниренко И.Я., Неделько С.Г., Подшивайлов М.М. Спектрально-кинетические свойства оксианионов ванадия в галоге-

нидах и ванадатах щелочных металлов, дополнительно легированных щелочно-земельными элементами // Тезисы докл. УIII Всесоюзного совещания-семинара "Спектроскопия лазерных материалов".- Краснодар, 1991.- С.91 - 92.

10. Неделько С.Г., Подшивайлов М.М., Смоляр Н.П., Шелудько В.И. Электронно-колебательные взаимодействия в примесных центрах люминесценции - "молекулярный анион - дефект" в ионных и гетеродесмических кристаллах // Журн.прикл. спектр.- 1991.- Т.55, №5.- С.838 - 844.

11. Кушниренко И.Я.,Кумеский В.Р.,Неделько С.Г.,Подшивайлов М.М. Центры фотолюминесценции в "концентрированных" твердых растворах Me_2CrO_4-Ca // Тезисы докл. I Межвузовской конференции "Материаловедение и физика полупроводниковых фаз переменного состава.- Нежин, 1991.- С.60.

12. Белый М.У., Кравец В.Г., Кушниренко И.Я., Неделько С.Г., Подшивайлов М.М. Влияние легирующих катионов Ca^{2+} на спектроскопические свойства примесных хроматных комплексов в кристаллах $CsBr$ // Доклады АН Украины.-1992.-№ 4.- С.49 - 52.

13. The Spectral behavior of electron-vibronic interaction in sulphate alkali crystals activated by molecular anions S_2^- and CrO_4^{2-}/Kushnirenko I.Ya.,Krak T.B.,Nedelko S.G.,Smolyar N.P., and Podshivaylov M.M. //XXUI Colloquium spectroscopium internationale: Abstracts.-Sofia,1989.-P.27.

Конотоп тип Зак 2539 т 100