

Міністерство освіти України

Львівський державний університет імені Івана Франка

На правах рукопису

* ФУРГАЛА
Юрій Михайлович

**ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ
В КРИСТАЛАХ СКЛАДНИХ ГАЛОГЕНІДІВ
З СТРУКТУРОЮ ТИПУ β -K₂SO₄**

01.04.10 - Фізика напівпровідників та діелектриків

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук.



Львів - 1996



00779409 (-)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Львівському державному університеті
імені Івана Франка Міністерства освіти України

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук,
доцент Болеста Іван Михайлович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
Моцний Федір Васильович,
доктор фізико-математичних наук,
Волошиновський Анатолій Степанович

Провідна організація: Київський університет імені Тараса Шевченка

Захист відбудеться 7 лютого 1996 року о 15.15 год. на засіданні
Спеціалізованої вченої ради Д.04.04.08 при Львівському державному
університеті імені Івана Франка за адресою: 290005 м.Львів вул.Кирила і
Мефодія 8.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці університету.

Автореферат розісланий " 5 " січня 1996 року.

Вчений секретар

Спеціалізованої вченої ради,

доктор фізико-математичних наук

Л. Блажівський

Блажівський Л.Ф.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Проблема вивчення структурних фазових переходів (ФП) в кристалах протягом багатьох років залишається однією з головних фундаментальних та прикладних задач фізики кристалів. Наявність широкого класу сполук, в яких спостерігаються ФП вимагає розробки нових методів дослідження механізмів ФП та розвитку мікроскопічних моделей, які б дозволили пояснити та описати зміну окремих фізичних властивостей кристалів при ФП. При цьому основні експериментальні та теоретичні дослідження проведені, як правило на класичних матеріалах типу KN_2PO_4 , Rb_2ZnCl_4 з сегнетоелектричними ФП.

Поряд із згаданими модельними об'єктами, в останні роки інтенсивно досліджуються ФП в кристалах складних галогенідів, які існують в системі AX-BX_2 ($\text{A}^+, \text{B}^{2+}$ - іони лужних та лужноземельних металів, X - галоген). Найбільш відомими та дослідженими сполуками вказаної системи є кристали типу перовскіту ABX_3 , ельпасоліту $\text{ABV}'\text{X}_5$, кріоліту, A_4BX_6 та інші. Протягом останніх десятиріч інтенсивно досліджується інший клас кристалів, які існують в системі AX-BX_2 - кристали типу A_2BX_4 . Інтерес до їх досліджень обумовлений, в першу чергу, існуванням в них структурних фазових переходів різної природи, в т.ч. в співмірно та неспівмірно модульовані фази з сегнетоелектричними, сегнетоеластичними та суперіонними властивостями. Вивчення структурних ФП в кристалах A_2BX_4 проводиться з використанням широкого комплексу методів, які дозволяють вивчити механізми ФП на мікроскопічному (ЕПР, ЯКР, КРС) та макроскопічному (дослідження двозаломлення, діелектричної проникності) рівнях. Проте не дивлячись на інтенсивні дослідження проблеми ФП в кристалах, залишаються нерозв'язаними ряд питань, пов'язаних із локальними змінами мікроструктури окремих іонних комплексів в кристалах. В останні роки розпочаті дослідження ФП в цих кристалах методами оптичного

поглинання та люмінесценції. Однак на початок виконання роботи систематичні дослідження енергетичної структури, оптичних та люмінесцентних властивостей кристалів групи A_2BX_4 практично не проводилися.

Дослідження кристалів A_2BX_4 показують також важливу роль ростових та індукваних дефектів у формуванні їх фізичних властивостей. Зокрема, дефекти обумовлюють явище глобального динамічного гістерезису, ефекти термічної пам'яті та ін., які можуть бути корисними при практичному використанні сполук A_2BX_4 як середовищ запису інформації на нових фізичних принципах. Однак, природа дефектів у сполуках даного типу залишається практично не дослідженою, що обмежує можливості їх практичного використання.

Мета роботи полягає у вивченні механізмів ФП та мікроструктури фаз в кристалах оптико-люмінесцентними методами. Робота передбачає:

- проведення вибору об'єктів, обґрунтування і апробацію методу;
- встановлення природи власних та домішкових центрів свічення і побудови фізичних моделей, що описують зміни їх характеристик при ФП;
- встановлення основних закономірностей змін люмінесцентних параметрів при ФП різної природи та вивчення можливості використання люмінесцентних методів для ідентифікації нових ФП.

Наукова новизна:

- вперше вивчено оптико-люмінесцентні характеристики домішкових центрів, утворених іонами Mn^{2+} , Pb^{2+} і P^{+} в кристалах Cs_2CdI_4 , Rb_2CdI_4 , K_2CdI_4 і Cs_2HgI_4 та власних - в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ і $[NH_3C_2H_5]_2MnCl_4$;
- розраховано електронну структуру кристалів Cs_2CdI_4 в різних його фазах;
- встановлено особливості проявів ФП в оптико-люмінесцентних

характеристиках вказаних кристалів, за цими даними прогнозовано ФП в кристалах Rb_2CdI_4 , K_2CdI_4 ;

- встановлено природу температурного гістерезису люмінесцентних властивостей кристалів.

Наукова та практична цінність. Дослідження електронної структури та механізму випромінювання локальних центрів свічення, характеру та причин їх зміни при ФП різної природи та в залежності від реальної мікроструктури фаз має самостійне наукове значення для прогнозування ФП та вивчення змін кристалічної структури при ФП, що є однією з основних задач фізики твердого тіла. Поряд з цим результати дисертації суттєво доповнюють знання про природу локальних центрів в кристалах A_2BX_4 , їх взаємодію між собою та з ґраткою, зміну при ФП. Проведена робота сформувала чутливий до локальних структурних змін самостійний метод прогнозування ФП. В процесі виконання роботи розроблено пакет програм розрахунку зонної електронної структури кристалів. Отримані нові кристали типу A_2BX_4 з властивостями, які можуть бути корисними для створення пристроїв збереження та відображення інформармації.

Положення, що виносяться на захист.

1. Центрами власної люмінесценції в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ і $[NH_3C_2H_5]_2MnCl_4$ є, відповідно, тетраедрично та октаедрично координовані групи $[Mn^{2+}Cl_6]^{4-}$ та $[Mn^{2+}Cl_4]^{2-}$.
2. Власна люмінесценція кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ і $[NH_3C_2H_5]_2MnCl_4$ ідентифікується як перехід з найнижчого збудженого стану $4T_1(4P)$ на основний $6A_1(6S)$ електронної конфігурації $3d^5$ іону Mn^{2+} в тетраедричному та октаедричному оточенні відповідно. Люмінесценція дефектів в $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ пов'язана з наявністю мікровиділень фази $MnCl_2$.
3. ФП в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ при $T_2=173K$ і в $[NH_3C_2H_5]_2MnCl_4$ при $T=229K$ пов'язані із деформацією

люмінесцентних центрів $[Mn^{2+}Cl_4]^{2-}$ та $[Mn^{2+}Cl_6]^{4-}$, які є регулярними структурними елементами. Слабі аномалії при інших температурах пов'язані із зміною зовнішньосферового оточення центрів свічення.

4. Іони Mn^{2+} в кристалах A_2CdI_4 ($A=Cs, Rb, K$) утворюють асоційовані центри типу $[Mn^{2+}CdI_4]^{2-}$ (G-центри) та $[Mn^{2+}CsVCs]^{-}$ (R-центри), які викликають свічення кристалів у зеленій та червоній областях спектру відповідно.
5. Характер температурних залежностей $I(T)$ та $\tau(T)$ в Cs_2CdI_4 та Rb_2CdI_4 дозволяє встановити асоційований характер G- та R-центрів, що обумовлює наявність резонансної передачі енергії збудження від G- до R-центрів в моноклінній та неслівмірній фазах кристалу. Глобальний динамічний гістерезис люмінесцентних характеристик пов'язаний з різним взаємним положенням G- та R-центрів в ґратці при нагріванні та охолодженні кристалу. На основі аналізу температурних залежностей параметрів люмінесценції прогнозується наявність ФП в Rb_2CdI_4 при $T_1=384K$, $T_C=291K$ та $T_1=216K$ і в K_2CdI_4 при $T_1=272K$, $T_2=257K$, $T_3=243K$, $T_4=203K$, $T_5=163K$ та $T_6=131K$.
6. ФП Cs_2CdI_4 -Mn типу β - K_2SO_4 в модифікацію типу Sr_2GeS_4 супроводжується деформацією тетраедричних G-центрів з відхиленням його структури від 'правильної'. При цьому електронна структура матриці міняється незначно.

Апробація роботи. Результати роботи доповідались та обговорювались на 1 Всесоюзній студентській конференції з фізики твердого тіла (м.Томськ, 1990), 5 Всесоюзній школі-семінарі з фізики сегнетоелектриків (м.Ужгород, 1991), 12 Міжнародній конференції "Дефекти в ізоляторах" ICDIM'92 (м.Нордкірхен, Німеччина, 1992), Українсько-французькому симпозиумі "Кондесований стан: наука та індустрія" (м.Львів, 1993), 8 міжнародній конференції з

сегнетоелектриків IMF'8 (Гайзсербург, США, 1993), Європейській конференції "Дефекти в ізоляторах" EURODIM'94 (м.Ліон, Франція, 1994), Українсько-польській та східноєвропейській школі з сегнетоелектрики та фазових переходів (м.Ужгород, 1994), Міжнародній науковій конференції, присвяченій І.Пулюю, (м.Львів, 1995), 10 Феофіловському симпозиумі по спектроскопії кристалів, активованих перехідними та рідкоземельними металами, (Санкт-Петербург, Росія, 1995), 8 Європейській конференції з сегнетоелектриків IMF'8 (м.Ніймеген, Голандія, 1995).

Публікації. Основні матеріали дисертації викладені в 10 статтях.

Особисто автором проведено оптико-люмінесцентні дослідження ФП в згаданих вище кристалах. Автор приймав участь у проведенні досліджень спектрів ЕПР і дослідженні чистоти та складу зразків для експерименту. Основні положення, які виносяться на захист, та висновки дисертації належать автору.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, літературного огляду, методичного розділу, трьох оригінальних розділів, висновків та списку цитованої літератури. Загальний об'єм роботи становить 171 сторінку, серед них тексту 107 сторінок, 56 рисунків, 11 таблиць. Бібліографія складає 109 найменувань.

ОСНОВИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність проблеми, визначена мета роботи, відзначена її наукова та практична цінність, подані основні положення, що виносяться на захист.

В **першому розділі** проведено огляд літературних джерел стосовно зміни структури та фізичних властивостей кристалів групи A_2BX_4 , а також електронної структури координаційних сполук.

Встановлено, що на момент виконання даної роботи в літературі

досить повно описані окремі фізичні властивості (та їх зміни при ФП) досліджуваних кристалів - A_2MnCl_4 ($A=N(CH_3)_4$, $NH_3C_2H_5$) і A_2CdI_4 ($A=K, Rb, Cs$), проте серед них оптичні - слабо, а люмінесцентні - зовсім не вивчені.

З аналізу літературних джерел стосовно електронної структури координаційних сполук - до яких відносяться досліджувані кристали - видно, що з огляду на високу чутливість енергетичних параметрів локальних центрів до зміни локальної симетрії, дослідження оптичних, зокрема - люмінесцентних - характеристик та їх змін при ФП можуть суттєво доповнити відомості про характер і природу ФП у цих кристалах.

В другому розділі розглянуто питання, пов'язані з методикою експерименту та обробкою отриманих результатів. Обґрунтовано переваги дослідження емісійних характеристик люмінесцентних центрів в порівнянні з їх адсорбційними параметрами. Описана методика отримання монокристалів та визначення їх чистоти (за допомогою лазерного спектроаналізатора ELEMA), складу (рентгенівський аналізатор САМЕВАХ) та структурної досконалості (рентгенівський дифрактометр ДРОН-2.0). Використана методика оцінки якості досліджуваних кристалів практично виключає можливість неточного встановлення складу та чистоти досліджуваних кристалів.

Подана схема експериментальної установки для дослідження спектрально-кінетичних параметрів люмінесценції кристалів - інтенсивності свічення ($I(T)$), спектрального положення смуг ($h\nu_{max}(T)$), їх півширини ($\Delta H(T)$) та часу післясвічення ($\tau(T)$) та їх температурних змін. Описана методика математичної обробки спектрів люмінесценції та збудження свічення.

В третьому розділі подані результати дослідження люмінесценції кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ і $[NH_3C_2H_5]_2MnCl_4$, в яких люмінесцентні центри є власними регулярними структурними елементами. Встановлена природа центрів власної люмінесценції та домішкового свічення. Детально описаний характер температурних залежностей спектрального

положення, півширини і відносної інтенсивності смуг люмінесценції та збудження свічення, а також часу післясвічення кристалів. За цими даними встановлено характер змін локального оточення центрів при ФП. Встановлено харктер ФП в околі $T=229\text{K}$ в кристалі $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{MnCl}_4$.

В кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ власна люмінесценція ($\lambda=530\text{nm}$) повязана з переходами між рівнями електронної конфігурації $3d^5$ іону Mn^{2+} в полі тетраедричної симетрії. Свічення домішок в червоній області спектру ($\lambda=660\text{nm}$), що локалізоване в окремих областях дефектних кристалів розміром до 30mkm ідентифікується як люмінесценція мікророзділень фази MnCl_2 .

Дослідження змін окремих компонент спектрів збудження власної люмінесценції - інтенсивності свічення, спектрального положення смуг, їх півширини та розрахованих з них параметрів Рака - дозволяє зробити висновок про те, що при ФП в околі $T_2=173\text{K}$ відбувається деформація люмінесцентного $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ центру, яка супроводжується пониження його симетрії та зменшенням віддалі між центральним атомом та лігандами. Відповідні дослідження люмінесцентних параметрів кристалів $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{MnCl}_4$ в околі ФП при $T=229\text{K}$ свідчать про деформацію люмінесцентного октаедричного $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ комплексу, яке супроводжується відхиленням його структури від правильної та зменшенням віддалей $\text{Mn}-\text{Cl}$ у ньому. Показано що при дослідженні температурних залежностей інтенсивності свічення слід окремо розрізнати вклад у зміну $I(T)$ внутрішнього (стосовно люмінесцентного центру) та зовнішнього квантових виходів, оскільки на зовнішній квантовий вихід суттєво впливають процеси розсіяння світла на доменних стінках та інших макронеоднорідностях, що, зокрема, викликає гістерезис інтенсивності свічення кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ в діапазоні температур $173..243\text{K}$.

Четвертий розділ містить методику та результати розрахунку електронної структури кристалів Cs_2CdI_4 і порівняння її з

експериментальними результатами.

Розрахунок зонної енергетичної структури кристалів Cs_2CdI_4 для двох різних модифікацій - ромбічної та моноклінної - проведено методом ЛКАО з використанням простого напівемпіричного наближення Харісона. Встановлено, що валентна зона цих кристалів складається $5s$ і $5p$ рівнями йоду, а зона провідності $5s$ і $5p$ рівнями кадмію та $6s$ рівнями цезію. Край фундаментального поглинання формується непрямими електронними переходами з $5p$ рівнів йоду на $5s$ рівні кадмію. Особливістю електронної структури обох модифікацій є сильна локалізація $5s$ рівнів кадмію по відношенню до зони провідності. Отримано добре узгодження величини ширини забороненої зони за результатами розрахунків ($E_g=3.63\text{eV}$) з експериментальними даними, отриманими з спектрів поглинання та fotocутливості кристалів Cs_2CdI_4 ($E_g=3.59\text{eV}$).

Заключний п'ятий розділ присвячений вивченню люмінесценції домішкових центрів, утворених іонами марганцю, свинцю і талію в кристалах A_2CdI_4 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Встановлена природа відповідних центрів свічення, вивчено прояв ФП у відповідних характеристиках люмінесценції кристалів.

Встановлено, що іони Mn^{2+} утворюють в кристалах Cs_2CdI_4 два типи центрів свічення, пов'язаних із заміщенням іонів Cd^{2+} та Cs^+ відповідно - центри типу $[\text{MnCd}^{2+}\text{I}_4]^{2-}$ (G-центри) та $[\text{MnCs}^{2+}\text{V}_{\text{Cs}}]$ (R-центри), причому R-центри формуються в першій координаційній сфері G-центрів. Таке взаємне розміщення центрів внаслідок частково спільного галогенного оточення зумовлює процес безвипромінювальної передачі енергії від G- до R-центрів, ефективність якого змінюється в різних фазах кристалів.

Глобальний динамічний гістерезис $I(T)$ та $\tau(T)$ люмінесценції $\text{Cs}_2\text{CdI}_4\text{-Mn}$ пов'язаний з різним взаємним положенням G- та R- центрів в ґратці при нагріванні та охолодженні кристалу. Параметри цього гістерезису суттєво залежать від швидкості зміни температури, що

зв'язано, в першу чергу, з пінінгом солітонної структури на неоднорідностях кристалічної ґратки.

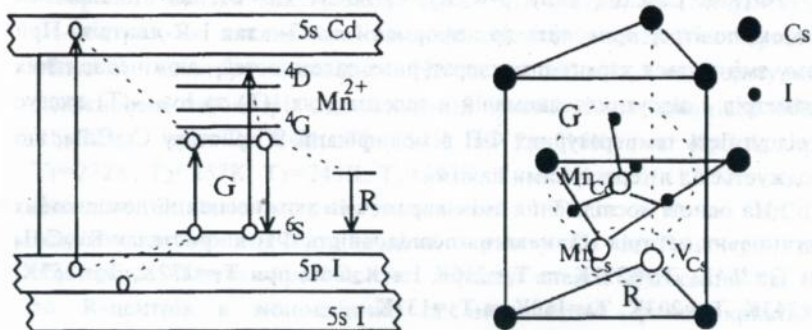


Рис.1. Електронна та кристалічна структура $[MnCd^{2+}I_4]^{2-}$ (G) та $[MnCs^{2+}VCs]^-$ (R) центрів в кристалах Cs_2CdI_4-Mn .

Показано, що температурні ФП в Cs_2CdI_4 типу $\beta-K_2SO_4$ (P_{mcp}) не супроводжуються деформацією структурних тетраедричних комплексів $[Cd^{2+}I_4]^{2-}$, а лише їх розворотом та зміщенням іонів Cs^+ , що відображається у незалежності від температури спектрального положення смуг збудження світіння та люмінесценції G-центрів та у відповідних змінах люмінесцентних параметрів R-центрів.

Результати досліджень люмінесценції домішок Pb^{2+} і Tl^+ в кристалах Cs_2CdI_4 вказує на наявність аномалій люмінесцентних параметрів в точках ФП. Проте встановлення характеру трансформації відповідних центрів світіння є досить проблематичним з огляду впливу на їх характеристики, поряд з трансформацією ґратки, інших приблизно рівнозначних факторів - електрон-фононої та спин-орбітальної взаємодій, що є характерним для ртутеподібних центрів. Поряд з цим, відсутність змін спектрального положення смуг люмінесценції центрів $[PbCd^{2+}I_4]^{2-}$ та подібна до $[MnCs^{2+}VCs]^-$ температурна залежність спектрального положення центрів утворених іонами $TlCs^+$ свідчить про

зв'язок механізму температурних ФП в кристалах Cs_2CdI_4 із змінами в підґратці іонів P^{1+} .

ФП в Cs_2CdI_4 типу $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow \text{Sr}_2\text{GeS}_4$ ($A \Leftrightarrow B$), що ініціюється вологою повітря, приводить до деформації як G- так і R-центрів. При цьому змінюється характер температурних залежностей люмінесцентних параметрів - відсутність аномалій в залежностях $I(T)$ та $h\nu_{\text{max}}(T)$ вказує на відсутність температурних ФП в модифікації В кристалу Cs_2CdI_4 , що узгоджується з літературними даними.

На основі дослідження змін параметрів люмінесценції домішкових марганцевих центрів встановлена послідовність ФП в кристалах Rb_2CdI_4 при $T_1=384\text{K}$, $T_C=291\text{K}$ та $T_1=216\text{K}$ і в K_2CdI_4 при $T_1=272\text{K}$, $T_2=257\text{K}$, $T_3=243\text{K}$, $T_3=203\text{K}$, $T_4=163\text{K}$ та $T_5=131\text{K}$.

Основні результати та висновки.

1. Встановлено, що смуги поглинання та збудження люмінесценції в кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ і $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{MnCl}_4$ пов'язані з переходами між рівнями електронної конфігурації $3d^5$ іону Mn^{2+} в тетраедричному та октаедричному оточенні відповідно. Власна люмінесценція цих кристалів ідентифікується як перехід з найнижчого збудженого стану $4T_1(4P)$ іону Mn^{2+} на основний $6A_1(6S)$. Люмінесценція дефектів в $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ пов'язана з наявністю мікротвілень фази MnCl_2 .
2. Показано, що перебудова локальної структури люмінесцентних центрів при ФП приводить до різкої зміни характеру температурних залежностей спектрального положення ($h\nu_{\text{max}}(T)$), півширини ($\Delta H(T)$), інтенсивності смуг ($I(T)$) та часу затухання люмінесценції ($\tau(T)$). Встановлено, що ФП в кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ при $T_2=173\text{K}$ і в $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{MnCl}_4$ при $T_1=229\text{K}$ пов'язані із деформацією люмінесцентних центрів $[\text{Mn}^{2+}\text{Cl}_4]^{2-}$ та $[\text{Mn}^{2+}\text{Cl}_6]^{4-}$, які є регулярними структурними елементами. Слабі аномалії при інших температурах пов'язані із зміною зовнішньосферового оточення

центрів свічення.

3. Встановлено, що іони Mn^{2+} в кристалах A_2CdI_4 ($A=Cs,Rb,K$) утворюють центри типу $[MnCd^{2+}I_4]^{2-}$ (G-центри) та $[MnCs^{2+}VCs]$ (R-центри), які викликають свічення кристалів у зеленій та червоній областях спектру відповідно. На основі аналізу температурних залежностей параметрів люмінесценції прогнозується наявність ФП в Rb_2CdI_4 при $T_1=384K$, $T_C=291K$ та $T_1=216K$ і в K_2CdI_4 при $T_1=272K$, $T_2=257K$, $T_3=243K$, $T_3=203K$, $T_4=163K$ та $T_5=131K$.
4. Дослідження температурних залежностей $I(T)$ та $\tau(T)$ в Cs_2CdI_4 дозволяє встановити асоційований характер G- та R-центрів, що обумовлює наявність резонансної передачі енергії збудження від G- до R-центрів в моноклінній та неспівмірній фазах кристалу. Глобальний динамічний гістерезис люмінесцентних характеристик пов'язаний з різним взаємним положенням G- та R-центрів в ґратці при нагріванні та охолодженні кристалу. Параметри гістерезису суттєво залежать від швидкості зміни температури, що пов'язується з пінінгом солітонної структури на неоднорідностях кристалічної ґратки.
5. Встановлено, що ініційований вологою повітря ФП Cs_2CdI_4-Mn типу $\beta-K_2SO_4$ в модифікацію типу Sr_2GeS_4 супроводжується деформацією тетраедричних G-центрів. При цьому зменшуються віддалі між центральним атомом та лігандами, а його структура відхиляється від правильної. В Cs_2CdI_4-Mn типу Sr_2GeS_4 температурних ФП не спостерігається, про що свідчить відсутність аномалій температурних залежностей відповідних люмінесцентних параметрів.
6. На основі проведених досліджень запропоновано методику прогнозування ФП в кристалах за зміною їх люмінесцентних параметрів.

Основні результати дисертації викладені в наступних статтях:

1. Болеста И.М., Фургала Ю.М., Свелеба С.А. Люминесценция и

- фазовые переходы в кристаллах $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$. // Ж.прикл. спектроскопии.-1991.-Т.55, №6.-С.1007-1009.
2. Болеста И.М., Фургала Ю.М. Люминесценция Mn-центров и фазовые переходы в кристаллах Cs_2CdI_4 // Физ.твёрд.тела.- 1991.-Т.33, №7.-С.1962-1965.
 3. Болеста І.М., Фургала Ю.М. Люмінесценція Mn-центрів та фазові переходи в кристалах Cs_2CdI_4 та Rb_2CdI_4 . // Укр.фіз.журн.-1991.-Т.36, № 11.-С.1654-1658.
 4. Bolesta I., Furgala Y. Luminescence Study of the Phase Transitions in Mn-Doped Cs_2CdI_4 and Rb_2CdI_4 Single Crystals. // Ferroelectrics.-1992.-V.130.-P.309-314.
 5. Болеста И.М., Фургала Ю.М., Свелба С.А. Оптико-люминесцентные исследования фазовых переходов в кристаллах $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$. // Изв.РАН., Сер.физическая.- 1993.-Т.56, № 10.-С.79-82.
 6. Bolesta I., Furgala Y. Luminescence of Impurity Centres and Phase Transitions in Cs_2CdI_4 , Rb_2CdI_4 and Cs_2HgI_4 Single Crystals. // Proceeding of the 12 International Conference on Defects in Insulating materials. Schlob Nordkirchen, Germany. Aug.16-22, 1992. World Scient.Publ.Co.Pte.Ltd.-1993.-V.1.-P.639-641.
 7. I.Bolesta, Y.Furgala. Temperature Dependences of Luminescence Parameters of $Cs_2CdI_4:Mn$ Single Crystals. // Phys.Stat.Sol.(a).-1994.-V.142.-P.245-251.
 8. I.Bolesta, Y.Furgala, I.Kityk. Effect of phase transitions in luminescence characteristics of $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ crystals. // Phase transitions.-1995.-V.5.- P.156-166.
 9. I.Bolesta, Y.Furgala. Interaction of impurity centres in Cs_2CdI_4-Mn Crystals // Radiation effects and Defects in Solids.-1995.-V.133-134.-P.738-740.
 10. I.Bolesta, I.Kityk, Y.Furgala, S.Velgosh. Electronic structure of intrinsic and impurity Mn-centres in A_2BX_4 crystals with $\beta-K_2SO_4$ type structure. // Radiation effects and Defects in Solids.-1995.-V.133-134.-P.562-564.

Furgala Yu.M. Luminescence and phase transitions in complex halide crystals with β -K₂SO₄ type structure.

Thesis on search of the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.10 - physics of semiconductors and insulators. I.Franko State University, Ministry of Education of Ukraine, Lviv, 1995.

The 10 scientific papers are being defended presenting the results of study of the phase transitions been displayed in luminescent characteristics of intrinsic centres in A₂MnCl₄ (A=N(CH₃)₄, NH₃C₂H₅) and impurity ones in A₂CdI₄ (A=K,Rb,Cs) crystals. The origin of luminescence centres, radiation and energy transfer mechanisms, and character of luminescence centres parameters changes occurring in different phases of crystals and the vicinities of phase transitions points were ascertained. The obtained results allowed to propose a new approach of prognosing and investigation of phase transitions in crystals.

Фургала Ю.М. Люминесценция и фазовые переходы в кристаллах сложных галогенидов со структурой типа β -K₂SO₄.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. Львовский государственный университет имени И.Франко Министерство образования Украины, Львов, 1995.

Защищается 10 научных работ, представляющих результаты исследований проявлений фазовых переходов в люминесцентных характеристиках собственных - в A₂MnCl₄ (A=N(CH₃)₄, NH₃C₂H₅) и примесных центров - в кристаллах A₂CdI₄ (A=K,Rb,Cs). Установлены природа центров люминесценции, механизмы излучения и передачи энергии, характер изменения параметров центров люминесценции в разных фазах кристаллов и окрестностях точек фазовых переходов. Полученные результаты дали возможность предложить новый подход для прогнозирования и изучения фазовых переходов в кристаллах.

Ключові слова: люмінесценція, фазові переходи, власні та домішкові центри люмінесценції.

AB 33.754

AB 33.754