

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Тараса Шевченка

На правах рукопису

УДК 535.372

Чукова Оксана Володимирівна

РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНИХ ОКСИАНІОНІВ В УТВОРЕННІ
ЦЕНТРІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В СКЛАДНИХ ІОННО-
КОВАЛЕНТНИХ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ
(01.04.05 - оптика, лазерна фізика)

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1997

535 +
535.37

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00737971 (Y)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Київському університеті імені Тараса Шевченка

Наукові керівники:

член-кор. НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Білий Михайло Улянович,
фізичний факультет Київського університету
імені Тараса Шевченка, професор

кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Неделько Сергій Герасимович,
фізичний факультет Київського університету імені Тараса
Шевченка, завідувач науково-дослідною лабораторією

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор

Сизов Федір Федорович,

Інститут фізики напівпровідників НАН України, завідувач відділом

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,

Кадашук Андрій Костянтинович,

відділ фотоактивності Інституту фізики НАН України, старший науковий співробітник

Провідна установа

Львівський державний університет імені І. Франка, фізичний факультет, Міністерство освіти України, м. Львів

Захист відбудеться "27" жовтня 1997 р. о 14³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради

Д.01.01.22 при Київському університеті імені Тараса Шевченка за адресою: 252022, м. Київ,

пр-т Акад. Глушкова, 6, ауд. 200, фізичний факультет Київського університету імені Тараса

Шевченка

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Київського університету імені Тараса

Шевченка, вул. Володимирська, 62

Автореферат розісланий "___" вересня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Охріменко Б.А.

ТВ - 38, 657

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема дослідження ролі молекулярних оксианіонів в утворенні центрів люмінесценції в складних іонно-ковалентних кристалах останнім часом привертає широкий інтерес фізиків у зв'язку із все зростаючим використанням цих кристалів на практиці в різноманітних галузях науки і техніки. До традиційних застосувань даних сполук (фото-, рентгено- і катодоліумінофори та матеріали нелінійної оптики) додалися використання їх як сцинтиляторів (ортогерманат вісмуту і вольфрамат свинцю) та високотемпературних надпровідників (подвійні молібдати і купрумат) [1-3]. У зв'язку з цим серед інших постало завдання детального дослідження походження і фізичних властивостей центрів поглинання і розсіювання світла в таких кристалах. Завдяки широкому науковому інтересу до подібних об'єктів, в останні десятиріччя виконано велику кількість експериментальних та теоретичних робіт у даному напрямку. Але, єдиної думки про фізичну природу центрів випромінювання не досягнуто [1-5]. Незважаючи на це, поза сумнівом знаходиться вирішальна роль оксидовмісних молекулярних комплексів в утворенні люмінесцентних центрів у таких кристалічних сполуках.

Прогрес у даному напрямку фізики твердого тіла може бути досягнутий шляхом дослідження, так званих, "модельних систем", які б поєднували в собі основні властивості об'єктів даного класу. Їх спектрально-кінетичні характеристики мають бути досить інформативними, а синтез не повинен потребувати особливих зусиль. Разом із тим, бажаною є наявність теоретичних досліджень властивостей кристалічної, молекулярної, атомної, електронної та коливальної структур цих об'єктів. Розрахунки положення кристалічних енергетичних зон та розташування електронних орбіталей окремих молекулярних оксианіонів для даних сполук вимагають застосування складних методів, а врахування дії оточення робить неможливими точні обчислення. Деяко відмінні початкові дані можуть призвести до значного зсуву положення окремих енергетичних зон чи молекулярних орбіталей. Тому, розрахунки різних авторів деколи мають істотні відмінності, які можуть відіграти суттєву роль в інтерпретації спектрів. Отже, вибір модельних об'єктів повинен також враховувати наявність теоретичного матеріалу про них.

ЛНБ
М.В. Стефаніва
АН України

Ізоелектронні оксианіони XO_4^{n-} $\text{X} = \text{Mn} (n = 1), \text{Cr} (n = 2), \text{V} (n = 3)$ є класичними об'єктами, для яких енергії молекулярних орбіталей обчислювались багатьма авторами [6-8]. Центри поглинання та розсіювання світла, утворені хроматними аніонами як домішкою в лужно-галоїдних, лужно-земельних, сульфатних та інших кристалічних матрицях і їх водних розчинах вивчались раніше. Тому, для досліджень було доцільним вибрати як "модельні системи" сполуки з даного ряду. Щодо кристалів хроматів, то до недавнього часу була відома люмінесценція тільки двох їх представників - хроматів кальцію і стронцію.

В цій роботі вперше проведено систематичні дослідження люмінесцентних властивостей полікристалічних хроматів лужних металів, залежності їх спектрально-кінетичних характеристик від таких зовнішніх чинників, як введення додаткових домішок та умови одержання зразків. Це дозволило отримати інформативний експериментальний матеріал для вивчення механізмів утворення центрів люмінесценції в іонно-ковалентних кристалах на основі оксианіона, який взаємодіє певним чином з кристалічним оточенням. Комплексні дослідження поглинання, рентгено- і фотолюмінесценції, збудження люмінесценції, комбінаційного розсіювання світла (КРС), а також температурного гасіння і кінетики затухання люмінесценції зразків, отриманих різними методами, дали змогу вказати спільні закономірності поведінки таких центрів під дією внутрішньокристалічних та зовнішніх чинників. На основі порівняння спектральних властивостей хроматів із спектральними властивостями інших сполук даного класу можна знайти загальні характеристики центрів свічення, які утворюються в складних діелектричних кристалах на основі молекулярних оксианіонів.

Метою дисертаційної роботи є встановлення ролі оксианіонів в утворенні центрів люмінесценції в складних, діелектричних іонно-ковалентних кристалах і дослідження властивостей цих центрів. Робота передбачає :

- встановлення основних спектральних властивостей хроматного аніона, як головної складової частини усіх досліджених об'єктів, виявлення його енергетичної будови;
- визначення типів центрів люмінесценції, що можуть утворюватися в кристалах хроматів та встановлення будови кожного з таких типів центрів;

- дослідження взаємозв'язків структурних особливостей центрів поглинання і розсіювання світла в таких кристалах з їх енергетичною будовою;

- побудову загальної моделі, що пояснювала би процеси утворення і властивості центрів свічення в кристалах хроматів та розгляд можливості застосування цієї моделі для інших сполук подібного класу.

Об'єкти та методи досліджень. Для розв'язання поставлених задач використовувався комплекс спектроскопічних методик, а саме, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, поглинання, люмінесценції, збудження люмінесценції; врахування впливу температури на інтенсивність та кінетику затухання люмінесценції. Об'єктами досліджень було обрано кристали хроматів лужних та лужноземельних елементів. Досліджувалися як "чисті", так і додатково леговані катіонами Ca^{2+} , Tl^+ кристали; застосовувалася термічна обробка кристалів - відпал та плавлення. Опромінювання зразків рентгенівським та потужним лазерним випромінюванням використовувалося, як додатковий фактор впливу на структуру об'єктів дослідження.

Наукова новизна.

1. На основі дослідження спектрів люмінесценції, збудження люмінесценції та електронно-коливального поглинання кристалів хроматів показано, що за люмінесценцію цих сполук відповідають молекулярні аніони $(\text{MA}) \text{CrO}_4^{2-}$, причому не всі з тих, що знаходяться у вузлах регулярної кристалічної ґратки хроматів, а лише деякі з них - ті, що мають дефект (аніонну вакансію, домішковий катіон та ін.) у найближчому оточенні і взаємодіють з ним, утворюючи стійкі комплекси. Встановлено, що може утворюватися декілька типів таких центрів свічення. Проаналізовано їх склад, будову, а також умови утворення. Знайдено залежність спектрально-люмінесцентних властивостей кристалів від типу та концентрації додаткових домішок та температури термічної обробки кристалів. Вивчено характер впливу цих чинників на процеси формування локальних центрів та імовірність переносу енергії між ними.

2. На основі співставлення експериментальних даних з теоретичними розрахунками енергій молекулярних орбіталей MA CrO_4^{2-} встановлено

схему енергетичних рівнів, яка дозволяє найкращим чином пояснити одержані експериментальні результати, а саме - співвіднести спектральні смуги з певними переходами між електронно-коливальними рівнями. Знайдено характер деформації тих МА CrO_4^{2-} , які приймають участь в утворенні центрів люмінесценції і досліджено енергетичні схеми утворених молекулярних комплексів.

3. Вивчено вплив рентгенівського опромінювання та присутності важкого атому на спектрально-люмінесцентні властивості кристалів хроматів. Отримані експериментальні результати пояснено за допомогою запропонованих моделей походження і будови комплексних молекулярних центрів.

4. Досліджено кінетичні властивості та температурні залежності параметрів свічення різних типів центрів і встановлено, що кожному із виділених типів центрів свічення властиві свій час затухання та характерні температурні залежності часу затухання та інтенсивності люмінесценції.

5. Показано, що локальні центри люмінесценції подібного типу існують не тільки в кристалах хроматів, а можуть проявлятися і для інших оксидовмісних діелектричних кристалів.

Практична і наукова цінність даної роботи полягає, по-перше, у поєднанні експериментальних досліджень із теоретичним аналізом молекулярної будови локальних центрів і їх енергетичної структури. Такий підхід дозволяє виявити переваги та недоліки тих чи інших теоретичних методів і одночасно побудувати найточнішу модель як енергетичної структури самого хромат-аніона, так і комплексних центрів, що утворюються на його основі. По-друге, описані тут локальні центри люмінесценції існують не тільки в кристалах хроматів, але можуть проявлятися і для інших оксидовмісних діелектричних кристалів даного типу, причому структура центрів може мати свої особливості для кожного конкретного випадку. Тому, дана робота, суттєво доповнюючи знання про природу локальних люмінесцентних центрів в складних діелектричних іонно-ковалентних кристалах, може послужити за основу при прогнозуванні спектрально-люмінесцентних властивостей подібних сполук.

Положення, що виносяться на захист

1. В кристалах хроматів утворюється декілька типів центрів свічення, головною складовою частиною яких є хромат-аніон, що певним чином взаємодіє з найближчим кристалічним оточенням, спотворюючись (часом сильно) під впливом такої взаємодії шляхом формування комплексних центрів, до яких можуть також входити аніонні і катіонні вакансії та інші дефекти кристалічної ґратки.

2. Центри синьо-зеленої люмінесценції, яка характерна для кристалів хроматів лужних металів, утворюються на основі МА CrO_4^{2-} , що взаємодіє із розташованими поблизу дефектами катіонної підґратки.

3. За оранжеву люмінесценцію відповідають комплексні молекулярні центри, що формуються на основі МА CrO_4^{2-} , електронна хмара якого частково "перетікає" в область сусідньої аніонної вакансії, або зовнішніх електронних оболонок розташованих поблизу двозарядних катіонів.

4. Центри червоної люмінесценції утворюються у випадку, коли МА CrO_4^{2-} формує стійкий зв'язок із електроном, що захоплюється розташованою поблизу аніонною вакансією.

5. Комплексні молекулярні центри люмінесценції, властивості яких вивчаються в даній роботі, можуть утворюватись і в інших складних іонно-ковалентних діелектричних кристалах. Хоча, в кожному конкретному випадку вони матимуть певні особливості будови та спектральних властивостей, в цілому основні висновки цієї роботи про фізичну природу молекулярних центрів свічення можуть бути враховані при їх дослідженні.

Об'єм і структура дисертаційної роботи. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків і списку цитованої літератури, що містить 114 найменувань. Загальний об'єм роботи становить 158 сторінок. Текст дисертації викладено на 125 машинописних сторінках. Дисертація містить 51 малюнок, 6 таблиць.

Апробація роботи. Основні результати доповідались на наступних наукових семінарах і конференціях: XI Всеукраїнська школа-семинар "Спектроскопія молекул та кристалів", Харків, 1993; I Всеукраїнська конференція молодих вчених, Київ, 1994; Міжнародна конференція з люмінесценції, Москва, 1994; Міжнародний робочий семінар "Оптична

діагностика матеріалів і приладів для опто- і мікроелектроніки", Київ, 1995; II Всеукраїнська конференція молодих вчених, Київ, 1995; XII Всеукраїнська школа-семинар "Спектроскопія молекул та кристалів", Ніжин, 1995; X Феофіловський симпозиум "Спектроскопія кристалів, активованих іонами перехідних та рідкісноземельних елементів", Санкт-Петербург, 1995; XI Міжнародна конференція "Твердотільна дозиметрія", Будапешт, 1995; IX Міжнародна школа-конференція молодих вчених "Фізика твердого тіла. Теорія і практика", Ужгород, 1995; XII Міжнародна конференція "Фізичні методи в координаційній і супрамолекулярній хімії", Кишинів, 1996; Міжнародна конференція "Матеріали для інфрачервоної оптоелектроніки", Ужгород, 1996; XIII Всеукраїнська школа-семинар "Спектроскопія молекул та кристалів", Суми, 1997; Міжнародний робочий семінар. "Оптична діагностика матеріалів і приладів для опто- і мікроелектроніки", Київ, 1997.

Публікації. Основні результати опубліковані в 5 статтях. Особистий вклад автора - у виконанні експериментальної частини дисертаційної роботи, побудові моделей і визначенні ряду спектроскопічних параметрів комплексних молекулярних центрів, в участі при обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів, а також у написанні наукових статей і доповідей. В працях [1-2] автором розроблені моделі утворення центрів люмінесценції в кристалах хроматів. В праці [3] автору належать дослідження фото- та рентгенолюмінесцентних властивостей кристалів хроматів лужних металів. В працях [4-5] автором вивчались спектрально-люмінесцентні властивості чистих та домішкових кристалів хроматів.

Робота виконувалась в рамках науково-дослідної теми "Розробка і дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей нових фотолюмінесцентних та сцинтиляційних матеріалів на основі сполук з оксианіонами"

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність теми, сформульовані мета і задачі дослідження, наукова новизна отриманих результатів, практична цінність роботи, перелічені основні положення, що виносяться на захист, наведено короткий зміст розділів дисертації.

В першому розділі, що має оглядовий характер, викладено основні положення теорії локальних центрів свічення в кристалах та описано методи розрахунків їх енергетичних станів, наведено експериментальні дані про спектральні властивості комплексних молекулярних центрів поглинання і розсіювання світла, що утворюються в кристалах на основі молекулярних тетраоксианіонів. Встановлено, що на момент виконання даної роботи в літературі досить повно описано властивості центрів поглинання і розсіювання світла, що утворюються в кристалах на основі домішкових тетраедричних оксианіонів. При формуванні подібних центрів локальна симетрія тетраедричних молекулярних оксианіонів понижується від T_d до C_{3v} , D_2 , C_2 в залежності від типу кристала-матриці. В формуванні локальних центрів можуть брати участь елементи основної ґратки, а також дефекти кристалічної структури, випадкові домішки, аніонні вакансії, компенсуючі катіони. Комплексні, систематичні дослідження які б включали аналіз спектрів поглинання, люмінесценції та збудження люмінесценції кристалів з тетраоксианіонами, які є елементами регулярної кристалічної ґратки, не проводилися. В літературі відсутні також роботи в яких би проводилося порівняння властивостей "чистих" та домішкових кристалів вищезгаданого типу. Загальна модель, яка б описувала структуру та властивості локальних центрів на основі молекулярних аніонів в кристалах, відсутня. Прогрес у даному напрямку наукових пошуків може бути досягнуто шляхом дослідження деяких модельних систем, яким притаманні основні характерні риси усього класу кристалів. В цьому розділі обгрунтовано вибір кристалів хроматів як модельних об'єктів для вивчення ролі оксианіонів в складних діелектричних іонно-ковалентних кристалах. На основі даних про поглинання МА CrO_4^{2-} в різних фізичних системах проведено систематичний аналіз описаних в літературі розрахунків енергетичної будови хромат-аніона. Обгрунтовано вибір однієї із енергетичних схем як такої, що найповніше враховує всі можливі прояви

електронної будови та дозволяє несуперечливим чином пояснити спектральні властивості хроматного аніона.

В другому розділі описані методи отримання зразків та методики спектроскопічних досліджень, які застосовувались при вивченні спектральних властивостей хроматних сполук.

В третьому розділі подано результати спектроскопічних досліджень хроматів лужних металів, які включають в себе аналіз отриманих спектрів поглинання, люмінесценції, збудження люмінесценції та КРС водних розчинів, полікристалів та монокристалів. Досліджено вплив найближчого оточення на енергетичну структуру МА CrO_4^{2-} . Для того, щоб встановити природу розширення смуг в спектрах поглинання кристалів, було проведено розрахунки енергій молекулярних орбіталей МА CrO_4^{2-} для випадку його правильної тетраедричної будови, а також при різних варіантах її деформації.

Дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей дозволили встановити, що для хроматів лужних металів в спектрах люмінесценції і збудження люмінесценції проявляються дві смуги в синьо-зеленій та оранжево-червоній областях спектра, кожна з яких є складною і містить декілька максимумів. Смуги синьо-зеленої люмінесценції збуджуються в діапазоні довжин хвиль 280 - 420 нм, оранжево-червоної люмінесценції - в діапазоні 400 - 480 нм. Порівняння спектрів люмінесценції хроматів лужних металів між собою та аналіз вібронних спектрів люмінесценції дозволили встановити, що основною складовою частиною центрів свічення в хроматних кристалах є МА CrO_4^{2-} , який взаємодіє з дефектами кристалічного оточення. Для визначення кількості типів центрів люмінесценції, які відповідають за смуги випромінювання було проведено дослідження впливу термообробки та додаткових домішок на спектрально-люмінесцентні властивості кристалів хроматів і встановлено утворення щонайменше трьох типів центрів свічення в кристалах хроматів.

Четвертий розділ присвячений побудові загальної моделі утворення центрів свічення в кристалах хроматів. Для цього було проведено співставлення спектрів поглинання і збудження люмінесценції з розрахованою енергетичною схемою електронних переходів в МА CrO_4^{2-} симетрії T_d (рис.1). Спостережена смуга поглинання в області 23000 - 30000 cm^{-1} може бути зумовлена переходами трьох типів: $1t_1 \rightarrow 2e^*$, $6a_1 \rightarrow 7t_2^*$,

$6t_2 \rightarrow 2e^*$, а короткохвильова смуга 32000 - 45000 cm^{-1} пов'язана з переходом $1t_1 \rightarrow 7t_2^*$ (рис.1).

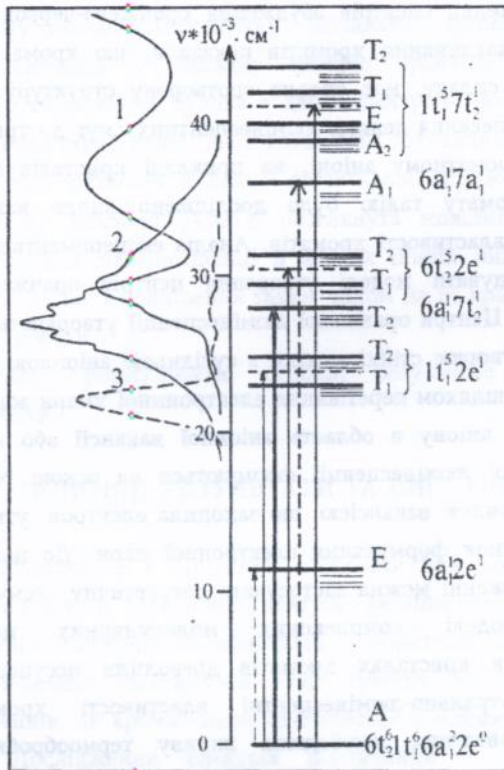


Рис. 1. Схема розташування основного і збуджених енергетичних станів MA CrO_4^{2-} та спектри поглинання (1) і збудження люмінесценції (2,3) кристалів Ca_2CrO_4 при $T=77 \text{ K}$; $\lambda_p = 535$ (2) і 710 nm (3)

Оскільки спектри збудження синьо-зеленої люмінесценції близькі до спектрів поглинання MA CrO_4^{2-} , то відповідні центри свічення можуть утворюватись на основі хромат-аніону, що взаємодіє з дефектами найближчого кристалічного оточення. Таке припущення підтверджується дослідженнями КРС та вібронної структури спектрів люмінесценції, в яких проявляються одні й ті ж частоти, а саме - ті, які відповідають внутрішньомолекулярним коливанням аніона CrO_4^{2-} . З урахуванням впливу катіона лужного металу на спектрально-люмінесцентні властивості кристалів

хроматів, зроблено висновок, що центри синьо-зеленої люмінесценції утворюються на основі хромат-аніона, що взаємодіє з дефектами катіонної підґратки кристала.

Співставлення спектрів збудження оранжево-червоної люмінесценції із спектрами поглинання хроматів показали, що хроматний аніон, який входить до їх складу, має сильно спотворену структуру. Для уточнення можливості віднесення деяких люмінесцентних смуг до триплет-синглетних переходів в хроматному аніоні, на прикладі кристалів хромату цезію з домішками хромату талію було досліджено вплив важкого атому на люмінесцентні властивості хроматів. Аналіз експериментальних результатів дозволив побудувати моделі утворення центрів оранжевої та червоної люмінесценції. Центри оранжевої люмінесценції утворюються на основі MA CrO_4^{2-} , який утворює стійкі зв'язки з сусідньою аніонною вакансією, або з катіонами Ca^{2+} шляхом перетікання електронної хмари зовнішньої орбітала $6s$ хроматного аніону в область аніонної вакансії або катіона кальцію. Центри червоної люмінесценції формуються на основі MA CrO_4^{2-} , який взаємодіє з аніонною вакансією, що захопила електрон, утворюючи стійкий зв'язок за рахунок формування електронної пари. До цього комплексу в першому наближенні можна застосувати енергетичну схему аніона CrO_4^{2-} . Розроблені моделі комплексних молекулярних центрів люмінесценції в кристалах хроматів дозволили несуперечливим чином пояснити спектрально-люмінесцентні властивості хроматів. Описано результати проведених досліджень впливу термообробки і тривалого опроміювання на рентгенолюмінесцентні властивості хроматів лужних металів, які добре узгоджуються з побудованою схемою, даючи тим самим додаткові підтвердження зробленим висновкам.

В п'ятому розділі описані дослідження основних фізичних властивостей (кінетика затухання свічення, параметри температурного гасіння люмінесценції та ін.) виділених типів центрів. Спектрально-кінетичні дослідження дозволили виділити декілька компонент затухання свічення, які відповідають трьом типам центрів люмінесценції. Досліджено температурні залежності інтенсивності та часу затухання люмінесценції, які є характерними для кожного із виділених типів центрів свічення. Розглянуто механізми безвипромінювальної релаксації збудження і на основі побудованих моделей трьох типів центрів люмінесценції в кристалах

хроматів дано пояснення отриманим результатам. Для центрів синьо-зеленої люмінесценції характерними є прості безвипромінювальні переходи з двома енергіями активації, що відповідають частотам фононів кристалічної матриці і валентних внутрішньомолекулярних коливань хроматного аніону. Складнішою є ситуація у випадку центрів оранжевої та червоної люмінесценції. Їх комплексна будова з двома центрами ваги - хроматний аніон і дефект - спричиняє появу двох компонент затухання. Актуальним в цьому випадку є спін-гратковий механізм дезактивації збудження.

В заключному шостому розділі розглянута можливість утворення описаних типів центрів люмінесценції в деяких інших іонно-ковалентних діелектричних кристалах і поширення таким чином на ці кристали основних результатів даної роботи.

У висновках сформульовані основні результати і положення дисертаційної роботи.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Кристали хроматів є зручними об'єктами для дослідження ролі молекулярних аніонів в утворенні центрів люмінесценції в складних діелектричних іонно-ковалентних кристалах. Хроматний аніон має смуги поглинання, положення максимумів яких суттєво не змінюється при переході від розчинів, де хромат-аніон знаходиться у майже вільному стані, до кристалів. Дослідження спектрів поглинання та комбінаційного розсіювання світла водних розчинів солей хроматів та їх порівняння із спектрами відповідних кристалів показали, що при високих концентраціях в розчинах можуть утворюватися асоціати типу кристалогідратів хроматів.

2. В кристалах хроматів можуть утворюватися щонайменше три головних типи центрів люмінесценції (синьо-зеленої, оранжевої і червоної) і встановлено, що основним елементом таких центрів є молекулярний хроматний аніон, який взаємодіє з дефектами кристалічного оточення. Тому, головну увагу було приділено вивченню особливостей енергетичної будови базового, хроматного аніона, встановленню характеру його поведінки в кристалічній матриці при взаємодії з найближчим оточенням. Знайдено, що термічна обробка та введення додаткових домішок в кристалах хроматів лужних металів викликають збільшення концентрації

деяких типів центрів свічення, що суттєво впливає на їх спектрально-люмінесцентні властивості.

3. Співставлення спектрів поглинання і збудження люмінесценції сполук хроматів з існуючими в літературі теоретичними розрахунками енергетичної будови аніону CrO_4^{2-} дозволили встановити найбільш придатну для використання схему енергетичних рівнів молекулярних орбіталей аніона. На основі вибраної схеми побудовано фізичні моделі, які описують походження і будову комплексних молекулярних центрів свічення в хроматних кристалах.

- У формуванні центрів синьо-зеленої люмінесценції беруть участь хромат-аніони, що взаємодіють з дефектами катіонної підґратки кристала.

- Центри оранжевої люмінесценції утворюються на основі МА CrO_4^{2-} , який формує стійкі зв'язки з сусідньою аніонною вакансією, або з міжвузельними катіонами Ca^{2+} шляхом перетікання електронної хмари зовнішньої орбіталі $6a_1$ хроматного аніону в область аніонної вакансії або катіона кальцію.

- Центри червоної люмінесценції формуються на основі МА CrO_4^{2-} , який утворює стійкий зв'язок з сусідньою аніонною вакансією, що захопила електрон, формуючи при цьому з останнім електронну пару. Показано, що в першому наближенні до такого комплексу можна застосувати енергетичну схему аніона CrO_4^{3-} .

4. Встановлено умови формування та основні властивості вказаних вище центрів люмінесценції. Центри синьо-зеленої, оранжевої та червоної люмінесценції характеризуються різними часом затухання випромінювання та відрізняються температурними залежностями кінетики і інтенсивності свічення. Вказані особливості проаналізовано, виходячи із розроблених уявлень про два шляхи безвипромінювальних переходів та різних механізмів спін-ґраткової релаксації. Встановлено, що для центрів синьо-зеленого випромінювання актуальним є просте надбар'єрне температурне гасіння люмінесценції з двома енергіями активації, що відповідають частотам фонів кристалічної ґратки і валентних внутрішньомолекулярних коливань хроматного аніона. Для оранжевих та червоних центрів люмінесценції актуальними є "дефектний" і ван-флеківський механізми спін-ґраткової релаксації.

5. Локальні люмінесцентні центри свічення, аналогічні описаним в цій роботі комплексним молекулярним центрам люмінесценції в кристалах хроматів, можуть утворюватись і в інших іонно-ковалентних діелектричних кристалах з тетраоксиданіонами у вузлах кристалічної ґратки. Їх присутність виявлена для сполук молібдатів, вольфраматів, ванадатів. Щодо сульфатів і селенатів, то можемо говорити лише про формування центрів першого типу, в яких оксиданіон незначним чином спотворений взаємодією з дефектами катіонної підґратки.

6. Експериментально встановлено, що в кисневих сполуках принципово іншого типу (силікатна кераміка із структурою акерманіта) іони хрому можуть займати позиції з тетраедричним кисневим оточенням і утворювати центри люмінесценції подібні тим, що утворюються в кристалах хроматів лужних металів. Таким чином, основні результати і висновки даної роботи можуть бути застосовані при поясненні люмінесцентних властивостей широкого класу іонно-ковалентних кристалів з молекулярними оксиданіонами у складі ґратки.

Основні результати дисертації опубліковано в таких наукових працях:

1. Белый М.У., Неделько С.Г.; Чукова О.В. Люминесцентные свойства хроматов щелочных металлов // Журнал прикладной спектроскопии - 1995.- Т.63, №3.- С. 239-248.
2. Неделько С.Г., Чукова О.В. Дослідження комплексних молекулярних центрів люмінесценції в кристалах хроматів // Український фізичний журнал.- 1997.- Т.42, №3.- С.305-310.
3. Nedelko S., Chukova O. On the alkaline sulphate and alkaline chromate luminescence spectra structure as studied under photo and X Ray excitation // Radiation Protection Dosimetry. London: Elsevier, 1996.- V.65, №1-4.- P.147-150.
4. Чукова О.В. Центри свічення солей хрому // Праці I Всеукраїнської конференції молодих вчених.- Київ, 1994.- С.131-138
5. Bely M., Nedelko S., Chukova O., The influence of admixtures and annealing's temperature on the spectral properties of chromate luminophores // in International Workshop on Optical Diagnostics of Materials and

Devices for Opto-, Micro- and Quantum Electronics Sergei V. Svechnicov, Mikhail Ya. Valah, Editors, Proc. SPIE.- 1995.- V.2648.- P.350-356.

Чукова О.В. Роль молекулярних оксианионів в утворенні центрів люмінесценції в складних діелектричних іонно-ковалентних кристалах.- Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата фізикоматематичних наук за спеціальністю 01.04.05 - оптика, лазерна фізика.- Київський університет імені Тараса Шевченка, Київ, 1997.

Дисертація присвячена вивченню природи центрів свічення в складних діелектричних іонно-ковалентних кристалах. На основі результатів досліджень спектрально-люмінесцентних властивостей кристалів хроматів показано, що в цих кристалах можуть утворюватись щонайменше три типи центрів люмінесценції. Їх головною складовою частиною є хроматаніон, що взаємодіє з дефектами кристалічного оточення, утворюючи локальні молекулярні комплекси. Проаналізовано енергетичну структуру знайдених типів центрів і запропоновано моделі комплексних центрів люмінесценції, що утворюються в кристалах хроматів. Показана можливість формування подібних центрів свічення в деяких інших іонно-ковалентних діелектричних кристалах.

Ключові слова: молекулярний оксианіон, центр люмінесценції, спектр, хромат, дефект, кристал.

Чукова О.В. Роль молекулярных оксианионов в образовании центров люминесценции в сложных диэлектрических ионно-ковалентных кристаллах.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физикоматематических наук по специальности 01.04.05 - оптика, лазерная физика.- Киевский университет имени Тараса Шевченко, Киев, 1997.

Диссертация посвящена изучению природы центров свечения в сложных диэлектрических ионно-ковалентных кристаллах. На основании результатов исследований спектрально-люминесцентных свойств кристаллов хроматов показано, что в этих кристаллах могут образовываться три типа центров люминесценции. Их основной составной частью является хроматный анион, который взаимодействует с дефектами кристаллического

окружения, образуя локальные молекулярные комплексы. Проанализировано энергетическое строение найденных типов центров и предложены модели комплексных центров люминесценции, образующихся в кристаллах хроматов. Показана возможность формирования подобных центров в других ионно-ковалентных диэлектрических кристаллах.

Ключевые слова: молекулярный оксианион, центр люминесценции, спектр, хромат, дефект, кристалл.

Chukova O. V. Role of molecular oxyanions in the formation of luminescence centers in complex dielectric ion-covalent crystals.- Manuscript.

Thesis for a candidate's degree of physical and mathematical sciences by speciality 01.04.05 - optics, laser physics.- Taras Shevchenko Kyiv University, Kyiv, 1997.

The dissertation is devoted to studying nature of emission centers in complex dielectric ion-covalent crystals. The work contains results of spectral-luminescent investigations of chromate crystals, which reveal presence of three type of centers in these crystals. The main component of these centers is interacted with defects of crystal neighbourhood chromate anion. Energy structure of founded centers was analysed and models of complex molecular luminescence centers formed in chromate crystals were presented. Possibility of formation of such centers in other ion-covalent dielectric crystals was described.

Key words: molecular oxyanion, luminescence center, spectrum, chromate, crystal defect.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Шульгин В.В., Полупанова Г.И., Кружалов А.В., Скориков В.М. Ортогерманат висмута. - Екатеринбург: Внешторгиздат, 1992.- 190 с.
2. Ельчанинова С.Д., Литвиненко Ю.Г., Мильнер А.А. Магнитооптические исследования кристаллов $CsDy_{0,93}Eu_{0,03}(MoO_4)$ // Физ. низ. темп.- 1993.- Т.19, N12.- С. 1361-1363.
3. Tamulaitis G., Buracas S., Martinov V.P., Rizikov V.D., Gutbrod H.H., Manko V.I. Photoluminescence of $PbWO_4$ single crystals // Phys. Status. Solidi. A.- 1996.-V.157, N1.-P.187-198.
4. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Маквин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез и свойства.- М.: "Наука", 1976.- 205 с.
5. Синельников Б.М., Соколенко Е.В., Звекон В.Ю. Природа центров зеленой люминесценции в шеелите // Неорг. матер.- 1996.- Т.32, N9.- С. 1139-1141.
6. Бурков В.И. Круговой дихроизм, индуцированный хиральным кристаллическим полем // Неорг. матер.- 1994.- Т.30, N1.- С.12-29.
7. Biancony A., Garcia J., Benfatto M., Marcellly A., Natoli C.R., Ruiz-Lopez M.F. Multy-electron excitations in the K-edge X-ray absorption near-edge spectra of V, Cr and Mn $3d^0$ compounds with tetrahedral coordination // Phys. Rev. B.- 1991.- V.43, N9.- P. 6885-6892.
8. Shinya Fitsuhiro, Hironi Nakai, Masahiko Hada, Hiroshi Nakatsuji. Theoretical study on the ground and excited states of the chromate anion CrO_4^{2-} // J. Chem. Phys.- 1994.- V.101 (2), N2.- P.1029-1036.

Підписано до друку 23.09.97р. Формат 60x90/16.
Ум. друк. арк.2,0. Обл.-вид. арк. 1,5.
Наклад 100. Зам. 254.

Відділ оперативної поліграфії
Центру Міжнародної освіти
227-12-75, 227-37-86

18 180

AB 38.631