

В.В. БОЙКО, С.Г. НЕДІЛЬКО, Ю.А. ХИЖНИЙ, В.П. ЧОРНИЙ

**СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК
МОЛІБДАТІВ ТА ФОСФАТІВ РІЗНОГО СКЛАДУ**

Монографія

Видавництво «_____»

КИЇВ - 2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Національний університет
біоресурсів і природокористування України**

**Київський національний університет імені Тараса
Шевченка**

В.В. БОЙКО, С.Г. НЕДІЛЬКО, Ю.А. ХИЖНИЙ, В.П. ЧОРНИЙ

**СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК
МОЛІБДАТІВ ТА ФОСФАТІВ РІЗНОГО СКЛАДУ**

Монографія

Видавництво «_____»

КИЇВ – 2022

**Рекомендовано до друку Вченою радою Національного університету
біоресурсів і природокористування України
(витяг з протоколу № 2 від 28 вересня 2022 року)**

Оптичні та люмінесцентні властивості оксидних кристалів молібдатів та фосфатів різного складу та структури активно досліджуються в останні роки з погляду можливого застосування цих сполук як сцинтиляційних, лазерних, нелінійно-оптичних та акустооптичних матеріалів, компонентів діодів білого світла, випромінювачів світла, конвертерів сонячного випромінювання, а також багатьох інших пристроїв, де використовується матеріали-перетворювачі енергії світла.

В монографії висвітлено природу та особливості процесів власної люмінесценції сукупності технологічно перспективних оксидних сполук - молібдатів та фосфатів. Встановлено склад та структуру центрів люмінесцентного свічення, з'ясована роль електронних станів катіонів, оксианіонних груп та дефектів в механізмах оптичного поглинання, люмінесценції та безвипромінювальної релаксації енергії збудження.

Для науковців, що спеціалізуються в галузі спектроскопії кристалів та фізики твердого тіла а також аспірантів та студентів фізичних спеціальностей вузів.

Монографія є результатом виконання д/б теми № 110/14-пр-2019 «Підвищення енергоефективності світлодіодів для агробіологічних потреб шляхом створення нових люмінесцентних конверторів», яка виконувалась на кафедрі фізики протягом 2019-2021 рр. та захищеної докторської дисертації одного із співавторів.

Рецензенти:

КОНДРАТЕНКО С.В. – професор кафедри оптики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор фізико-математичних наук, професор.

ЗАТОВСЬКИЙ І.В. – старший науковий співробітник відділу фізико-хімічної геомеханіки Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник.

ВІДЬМАЧЕНКО А.П. – професор кафедри фізики Національного університету біоресурсів і природокористування України, доктор фізико-математичних наук, професор.

Структура і оптичні властивості сполук молібдатів та фосфатів різного складу. Монографія/ В.В.Бойко, С.Г. Неділько, Ю.А. Хижний, В.П. Чорній.- Київ, Видавництво « », 2022, ____ с.

ISBN

© В.В. Бойко, С.Г. Неділько, Ю.А. Хижний, В.П. Чорній, 2022

© Видавництво « », 2022

АНОТАЦІЯ

В колективній монографії розв'язується наукова задача фундаментального рівня, яка полягає у з'ясуванні механізмів люмінесценції декількох класів технологічно перспективних оксидних сполук. Проведено систематичне теоретично-розрахункове дослідження електронної структури серії оксидних кристалів та молекулярних комплексів різного катіонного складу та структури. Результати розрахунків електронної структури, разом із даними проведених експериментальних досліджень оптичних, зокрема, люмінесцентних властивостей, використано для побудови фізичних моделей, що пояснюють формування механізмів поглинання та люмінесценції оксидних сполук із оксианіонами та катіонами M^{n+} ($n = 1 - 4$) у їх складі.

Метою роботи є з'ясування природи та особливостей процесів власної люмінесценції сукупності технологічно перспективних оксидних сполук різних класів - вольфраматів, молібдатів, фосфатів та хроматів, яке полягає у встановленні складу та структури центрів люмінесцентного свічення, з'ясуванні ролі електронних станів катіонів, оксианіонних груп та дефектів в механізмах оптичного поглинання, люмінесценції та безвипромінювальної релаксації енергії збудження.

В першому розділі шляхом аналізу результатів розрахунків електронної структури, проведених зонним методом та експериментальних даних із люмінесцентної спектроскопії з'ясовуються механізми люмінесценції кристалів молібдатів з різною структурою, катіонним складом та ступенем дефектності. Пояснено формування механізмів збудження власної люмінесценції кристалів молібдатів $AMoO_4$ (Ca, Sr, Zn, Pb) та Li_2MoO_4 в енергетичній області фундаментального поглинання. З'ясовано, що збудження власної люмінесценції сполук в зазначеній області відбувається за зона-зонним механізмом, посередництвом генетично зв'язаних електронів та дірок, які зв'язуються в екситони на тих же самих молібдатних групах, де і відбулося збудження. Вперше з'ясовано

роль точкових дефектів у формуванні механізмів свічення основних компонентів люмінесценції кристалів $ZnMoO_4$, $PbMoO_4$ і Li_2MoO_4 . Розроблено та апробовано нову методику аналізу результатів розрахунків перехідних рівнів дефектів, яка дозволяє оцінити енергетичну глибину пасток носіїв заряду в оксидних кристалах для широкої сукупності дефектів – натуральних вакансій, ізо- та аліовалентних домішок та їх комбінацій.

В другому розділі представлено результати досліджень електронної структури та механізмів люмінесценції кристалів фосфатів з різними катіонами та кристалів з різними оксианіонними групами, що містять в своєму складі катіони вісмуту. Представлено результати розрахунків електронної зонної структури кристалів фосфатів $M^I M^{III} P_2 O_7$ та $M^I Ti_2 (PO_4)_3$ ($M^I = Li, Na, K$; $M^{III} = Al, In, Ti$). За результатами розрахунків з'ясовано, що короткохвильові компоненти свічення люмінесценції таких сполук у фіолетовій спектральній області (300 – 330 нм) формуються випромінювальними переходами за участю станів фосфатних груп, а короткохвильовий (максимум при 500 нм) та довгохвильовий (максимум при 750 нм) компоненти люмінесценції кристалів $NaTi_2 (PO_4)_3$ формуються центрами випромінювання, до складу яких входять іони Ti^{4+} та Ti^{3+} відповідно. Шляхом аналізу розрахунків електронної структури та експериментальних даних із люмінесцентної спектроскопії вперше з'ясовано механізми формування спектральних компонентів власної люмінесценції складних вісмут-вмісних оксидних сполук $BiPO_4$, $K_3Bi_5(PO_4)_6$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ та $K_5Bi(MoO_4)_4$. З'ясовано механізми передачі енергії збудження люмінесценції в легованих кристалах $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Tb$ і $K_3Bi_5(PO_4)_6:Eu$. З'ясовано природу спектральних компонентів свічення люмінесценції кристалів $K_2BiZr(PO_4)_3$.

ЗМІСТ

ВСТУП.....

РОЗДІЛ 1. РОЛЬ СКЛАДОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ (КАТІОНІВ І МОЛІБДАТНИХ ГРУП) ГРАТКИ ТА ДЕФЕКТІВ В ПРОЦЕСАХ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛІВ МОЛІБДАТІВ.....

- 1.1. Роль молібдатних груп у формуванні спектрів збудження люмінесценції кристалів молібдатів $AMoO_4$ (Ca, Sr, Zn, Pb) та Li_2MoO_4
 - 1.2. Центри свічення та роль точкових дефектів у формуванні люмінесцентних властивостей кристалів $ZnMoO_4$
 - 1.3. Природа центрів свічення кристалів $PbMoO_4$
 - 1.4. Роль електронних станів дефектів в процесах поглинання, люмінесценції та передачі енергії люмінесцентного збудження в кристалах молібдату літію Li_2MoO_4
 - 1.4.1. Походження свічення кристалів Li_2MoO_4
 - 1.4.2. Енергії іонізації точкових дефектів та природа кривих висвічування ТСЛ.....
 - 1.4.3. Парціальні густини електронних станів дефектів та природа смуг поглинання в кристалі Li_2MoO_4
 - 1.4.4. Спектри ІЧ поглинання зразків та можливість входження молекулярних об'єктів до решітки кристала Li_2MoO_4
 - 1.5. Електронна структура кристалів $CdMoO_4$, $CdMoO_4:F$ і $CdMoO_3F_2$ та можлива роль аніонів фтору в процесах люмінесценції кристалів молібдатів.....
- Висновки до розділу 1.....

РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ПРИРОДА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛІВ ФОСФАТІВ З РІЗНИМИ КАТІОНАМИ ТА ВІСМУТ-ВМІСНИХ ОКСИДНИХ КРИСТАЛІВ З РІЗНИМИ ОКСИАНІОННИМИ ГРУПАМИ.....

- 2.1. Роль станів катіонів та фосфатних груп у формуванні люмінесцентних властивостей кристалів фосфатів типу $M^I M^{III} P_2 O_7$ та $M^I Ti_2 (PO_4)_3$
 - 2.1.1. Роль станів катіонів та фосфатних груп у формуванні електронних зон та спектрально-люмінесцентних характеристик кристалів фосфатів типу $M^I M^{III} P_2 O_7$ ($M^I = Li, Na, K; M^{III} = Al, In$).....
 - 2.1.2. Електронна структура та центри люмінесценції титан-вмісних фосфатів $NaAl_x Ti_{1-x} P_2 O_7$ та $NaTi_2 (PO_4)_3$
- 2.2. Люмінесценція домішок вісмуту в кристалі вольфрамату кадмію.....
- 2.3. Роль станів катіонів M^{III} в процесах люмінесценції та поглинання кристалів $M^I M^{III} (MoO_4)_2$ ($M^I = Li, Na, K; M^{III} = Bi, Y, Fe$).....
- 2.4. Роль станів катіонів у формуванні краю фундаментального поглинання вісмут-вмісних фосфатів $Cs_3 M^{II} Bi (P_2 O_7)_2$ ($M^{II} = Ca, Sr, Pb$).....
- 2.5. Електронна структура та природа власної люмінесценції вісмут-вмісних кристалів $BiPO_4, K_3 Bi_5 (PO_4)_6, K_2 Bi (PO_4) (MoO_4), K_2 Bi (PO_4) (WO_4)$ та $K_5 Bi (MoO_4)_4$
 - 2.5.1. Розраховані парціальні густини електронних станів та характер міжзонних переходів з мінімальною енергією.....
 - 2.5.2. Спектри свічення та збудження люмінесценції зразків.....
 - 2.5.3. Температурні залежності люмінесцентних характеристик зразків.....
 - 2.5.4. Визначення ширини забороненої зони

	кристалів.....
2.5.5.	Природа компонентів власної люмінесценції кристалів.....
2.6.	Люмінесцентна спектроскопія та механізми збудження вісмут-вмісних фосфатів і фосфато-молібдатів, легованих іонами Eu^{3+} та Tb^{3+}
2.7.	Механізми люмінесценції кристалів ZrP_2O_7 , $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ та $\text{K}_2\text{BiZr}(\text{PO}_4)_3$
	Висновки до розділу 2.....
РОЗДІЛ 3. МОДЕЛЬНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА ОКСИДІВ ДЛЯ ФІТО-СВІТЛОДІОДІВ	
3.1	Композити на основі целюлози.....
3.1.1	Композити на основі целюлози та $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$
3.1.2	Композити «целюлоза + $\text{ZrO}_2:\text{Eu},\text{F}$ ».....
3.1.3	Композити на основі $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$ та вуглецевих нанотрубок.....
3.2	Комерційні джерела випромінювання для споруд закритого ґрунту.....
3.3	Спектральні характеристики модельних композитів в комбінації з світлодіодами синього світла.....
3.4	Електронна зонна будова фосфатів з домішками європію.....
3.5	Центри червоної люмінесценції в оксидних люмінофорах.....
	Висновки до розділу 3.....

ВИСНОВКИ.....
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....

Ключові слова: оксидний кристал, власна люмінесценція, електронна структура, хроматний аніон, оптичне поглинання, збуджений стан, молібдат, фосфат.

ВСТУП

Розробка нових люмінесцентних матеріалів для різноманітних областей практичного застосування є сучасним напрямом розвитку науки і технологій, який зазнав суттєвого прискорення в останні десятиліття. Люмінофори на основі оксидних кристалів характеризуються сукупністю переваг у порівнянні з іншими класами органічних та неорганічних сполук. Такими перевагами є, насамперед, хімічна, механічна та радіаційна стійкість оксидних матеріалів, які обумовлюють стабільність їх оптичних і люмінесцентних характеристик, а отже, і тривалий термін експлуатації в широкому діапазоні зовнішніх умов. Оптичні та люмінесцентні властивості оксидних кристалів вольфраматів, молібдатів та фосфатів різного складу та структури активно досліджуються в останні роки з погляду можливого застосування цих сполук як сцинтиляційних, лазерних, нелінійно-оптичних та акустооптичних матеріалів, компонентів діодів білого світла, функціональних оптичних матеріалів для дисплеїв, випромінювачів світла, конвертерів сонячного випромінювання, а також багатьох інших пристроїв, де використовується матеріали-перетворювачі енергії світла.

Однак, обсяг досліджень власної люмінесценції оксидних кристалів (під «власною» люмінесценцією ми тут і далі розуміємо люмінесценцію, що притаманна твердим тілам і не пов'язана із домішковими дефектами), за кількістю відповідних публікацій, складає лише невелику частку від загального обсягу досліджень, в яких розглядається домішкова люмінесценція або інші оптичні властивості цих сполук. Така ситуація обумовлена тим, що власна люмінесценція оксидних кристалів є, зазвичай, слабшою за інтенсивністю, ніж люмінесценція люмінесцентних домішок. І крім того, власна люмінесценція, як правило, зазнає температурного

гасіння при підвищенні температури до кімнатної, і тому для її дослідження потрібне криогенне обладнання. Дослідження власної люмінесценції, відповідний аналіз результатів та одержання висновків щодо її природи є сучасною науковою задачею фундаментального рівня, яка вимагає залучення як експериментальних, так і теоретичних методів дослідження. З'ясування природи і особливостей власної люмінесценції певного кристалу потребує аналізу багатьох питань, що відносяться до галузі оптики та фізики твердого тіла. Розв'язок такої задачі, потребує, зокрема знання особливостей електронної структури кристала, побудови моделей, що описують електронні переходи в центрах свічення, усвідомлення можливої ролі точкових дефектів в процесах свічення і збудження люмінесценції та безвипромінювальної релаксації світлової енергії.

Загалом, розуміння природи власної люмінесценції переважної більшості оксидних кристалів не вийшло на той рівень, який можна було би очікувати, враховуючи значний обсяг нових експериментальних даних, накопичених в останні десятиліття. Представлені в літературі дослідження з цієї проблеми були не систематичними та, в переважній більшості випадків, призводили до контрверсійних висновків щодо складу та структури центрів власної люмінесценції, особливостей передачі енергії збудження та ролі конкретних дефектів в цих процесах. І в цих дослідженнях особливо відчувався брак залучення даних щодо електронної структури кристалів, люмінесценція яких вивчалися.

Теоретичні розрахунки електронної структури та пов'язаних із нею властивостей є сучасним і ефективним методом досліджень, який дозволяє створити надійне підґрунтя для розуміння процесів люмінесценції в оксидних сполуках. Однак, в переважній більшості опублікованих робіт із розрахунків електронної структури оксидних кристалів, аналіз результатів розрахунків не мав відношення до з'ясування механізмів власної люмінесценції сполук. Крім того, не існувало загальноновизнаних підходів у

тлумаченні і використанні результатів розрахунків електронної структури, оптичних сталих кристалів, електронних властивостей кристалічних дефектів для пояснення механізмів власної люмінесценції.

З огляду на це, в останні десятиліття стала очевидною необхідність провести систематичне теоретично-розрахункове дослідження електронної структури серії оксидних кристалів різного (якомога більш широкого) катіонного складу та структури. Подібне дослідження здатне сформувати основу для тлумачення накопичених експериментальні результатів із люмінесцентної спектроскопії і дозволяє з'ясувати природу та особливості процесів власної люмінесценції тих типів оксидних сполук, які є найбільш перспективними з погляду практичного застосування.

Для реалізації такого дослідження в роботі розглядаються об'єкти, які є типовими представниками різних класів оксидних сполук (кристали вольфраматів, молібдатів, фосфатів, хроматів, хроматні оксианіони та молекулярні комплекси), є важливими з погляду практичного застосування, і крім того, характеризуються виразними та інформативні експериментальними даними - добре розділеними спектральними компонентами люмінесценції, виразними смуги відбивання та збудження люмінесценції, вираженою залежністю властивостей від зміни катіону, структури, легування люмінесцентними домішками, тощо.

Мета дослідження. Метою дослідження є з'ясування природи та особливостей процесів власної люмінесценції сукупності технологічно перспективних оксидних сполук різних класів - вольфраматів, молібдатів, фосфатів та хроматів, яке полягає у встановленні складу та структури центрів люмінесцентного свічення, з'ясуванні ролі електронних станів катіонів, оксианіонних груп та дефектів в механізмах оптичного поглинання, люмінесценції та безвипромінювальної релаксації енергії збудження.

Об'єкт дослідження. Процеси оптичного поглинання, люмінесценції та безвипромінювального перетворення енергії світлового збудження в оксидних сполуках.

Предмет дослідження. Зв'язок процесів оптичного поглинання та люмінесценції оксидних сполук з особливостями їх атомної будови та електронної структури.

Методи дослідження. Основним методом дослідження роботи є теоретичні розрахунки електронної структури «з перших принципів». Метод застосовано в двох розрахункових підходах - молекулярного кластера та зонного метода. В підході молекулярного кластера здійснено теоретичний опис енергій електронних переходів в центрах люмінесценції кристалів вольфраматів та хроматних сполук, адсорбованих на поверхні вуглецевих наноструктур. Розрахунками зонним методом досліджено електронну структуру та пов'язані з нею властивості кристалів молібдатів, фосфатів та складних вісмут-вмісних оксидних сполук.

В роботі також застосовано експериментальні методи дослідження. Основним експериментальним методом є часово-розділена температурно-залежна люмінесцентна спектроскопія моно- та полікристалічних оксидних сполук при збудженні в широкому діапазоні довжин хвиль: синхротронним випромінюванням ВУФ діапазону (90 – 330 нм), водневою та ксеноною лампами в УФ та видимому діапазонах, лазерними випромінювачами видимого оптичного діапазону.

Додатковими експериментальними методами дослідження та характеристики зразків оксидних сполук були спектроскопія оптичного та ІЧ пропускання, дифузного відбивання, СЕМ і ТЕМ мікроскопія, аналіз елементного складу сполук, сканувальна флуоресцентна мікроскопія.

РОЗДІЛ 1. РОЛЬ СКЛАДОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ (КАТІОНІВ І МОЛІБДАТНИХ ГРУП) ГРАТКИ ТА ДЕФЕКТІВ В ПРОЦЕСАХ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛІВ МОЛІБДАТІВ

В розділі шляхом аналізу результатів розрахунків електронної структури та експериментальних досліджень з'ясовуються механізми люмінесценції кристалів молібдатів з різною структурою, катіонним складом та ступенем дефектності. У більшості випадків, експериментальні дослідження проводилися одночасно з розрахунками. Тому застосовані експериментальні методи, а також методики синтезу/вирощування та характеристики зразків обиралися таким чином, щоб доповнити розрахунки і розширити доказову базу аналізу.

На даний час, кристали молібдатів можна вважати найбільш дослідженими оксидними сполуками у порівнянні, наприклад, вольфраматами або фосфатами. Це пов'язано з цілим рядом специфічних властивостей цих кристалів, які є важливими з погляду практичного застосування, а також відносною простотою вирощування та порівняною дешевизною сполук-компонентів синтезу.

Люмінесцентні властивості кристалів молібдатів активно досліджувалися, починаючи з 70-х років ХХ ст., і відповідно, з того ж періоду почалася дискусія щодо природи центрів власної люмінесценції в цих сполуках. Приблизно до середини 10-х років ХХІ ст. в науковому середовищі сформувалася загальновизнана думка, що центрами свічення власної люмінесценції молібдатів є молібдатні групи кристалів. Однак, незважаючи на численні дискусії, проведені в науковій літературі, так і залишилося відкритим питання, чи всі молібдатні групи можуть бути центрами власного свічення, чи тільки такі, що містять дефекти в своєму складі або в найближчому кристалічному оточенні. Тобто, чи пов'язане свічення власної люмінесценції з регулярними молібдатними групами кристала, чи тільки з тими, що знаходяться під впливом дефектів.

Питання є вкрай важливим з погляду можливості «інженерії» люмінесцентних характеристик молібдатів, яке можна виконувати шляхом навмисного збільшення (або зменшення) концентрації певних кристалічних дефектів за рахунок зміни умов синтезу (вирощування) або легування певними домішками. Розрахунки ж електронної структури дають унікальну можливість знайти відповідь на це питання, оскільки дозволяють незалежним чином обчислити енергії електронних переходів в молібдатних групах – як регулярних, так і таких, що містять дефекти в найближчому оточенні. В розділі описано дослідження, в яких вдалося одержати обґрунтовані відповіді на питання щодо ролі регулярних та «дефектних» молібдатних груп в процесах власної люмінесценції ряду кристалів молібдатів, що є найбільш перспективними з погляду практичного застосування. В проведених дослідженнях одержано відповіді на інші, не менш важливі питання, що стосуються механізмів люмінесценції в цих сполуках: формування спектрів люмінесцентного збудження у ВУФ діапазоні енергій збуджуючого випромінювання, роль станів катіонів та аніонів ґраток кристалів в процесах збудження люмінесценції, роль дефектів різного типу у формуванні додаткових смуг поглинання та в утворенні пасток носіїв заряду, та ін.

В розділі використано розрахунки електронної структури зонним методом в наближенні DFT з корекцією величини недооцінки ширини забороненої зони кристалів (DFT-недооцінки) за допомогою експериментально виміряних оптичних спектрів.

1.1. Роль молібдатних груп у формуванні спектрів збудження люмінесценції кристалів молібдатів $AMoO_4$ (Ca, Sr, Zn, Pb) та Li_2MoO_4

В зонному методі розрахунку електронної структури існує можливість виділити внесок у формування зон кристалу (а отже, і в спектри оптичних констант та, відповідно, в спектри

поглинання/відбивання) від окремих атомів (молекулярних груп) регулярного кристала або від кристалічних дефектів. Обчислення такого внеску дозволяє провести аналіз електронних станів та переходів, що задіяні в процесах люмінесценції, зокрема в процесах збудження власної люмінесценції.

Очевидно, виділення ролі складових елементів ґратки кристалів можна суттєво полегшити, якщо досліджуються ряди кристалів з подібними молібдатними групами, але з різними катіонами. Саме тому розрахунки і експериментальні дослідження, що описуються в цьому підрозділі проведено для ряду кристалів молібдатів з різними катіонами.

Електронна структура регулярного кристала $ZnMoO_4$ була розрахована зонним методом FP-LAPW (деталі розрахунків та використані розрахункові параметри можна знайти в роботах [250-254]). Результати розрахунків - дисперсійні криві $E(k)$ (одноелектронні зони), ГЕС та ПГЕС подано на Рис. 1.1.

Як видно з Рис. 1.1 (а), одноелектронні зони, загалом, рівномірно розподілені у ВЗ кристала $ZnMoO_4$, за виключенням ділянки від -3 до -1,5 eV, де вони розташовані менш щільно. Як впливає з результатів розрахунків, енергетичний мінімум ЗП (3,62 eV) досягається в точці Г зони Бріллюена кристалу, тоді як максимум ВЗ (енергетично знаходиться при 0 eV) лежить на відріжку F - Г. Обчислене значення E_g в точці Г дорівнює 3,76 eV. Отже, кристал $ZnMoO_4$ є непрямозонним матеріалом з енергетичною різницею 0,14 eV між прямими та непрямими переходами. Як видно з Рис. 4.1 (б), ВЗ кристала утворена Zn 3d, Mo 4d і O 2p станами і внесок станів інших типів на цій ділянці є незначним. ПГЕС O 2s розташована на ~10 eV нижче дна ВЗ, в інтервалі від -17,4 до -15,9 eV.

Особливістю ЗП кристала $ZnMoO_4$ є існування двох областей з відносно високою густиною станів (їх зручно називати підзонами ЗП), які розділені пустою ділянкою шириною 0,3 eV (див. енергетичні проміжки 3,5 - 4,4 та 4,7 - 6,7 eV на Рис. 4.1 (а) та (б)). У верхній частині ЗП

одноелектронні зони розташовані менш щільно. В обох підзонах ЗП домінують стани Мо 4*d*, однак внесок станів О 2*p* там також є суттєвим. Стани катіонів Zn на ділянці ВЗ практично відсутні.

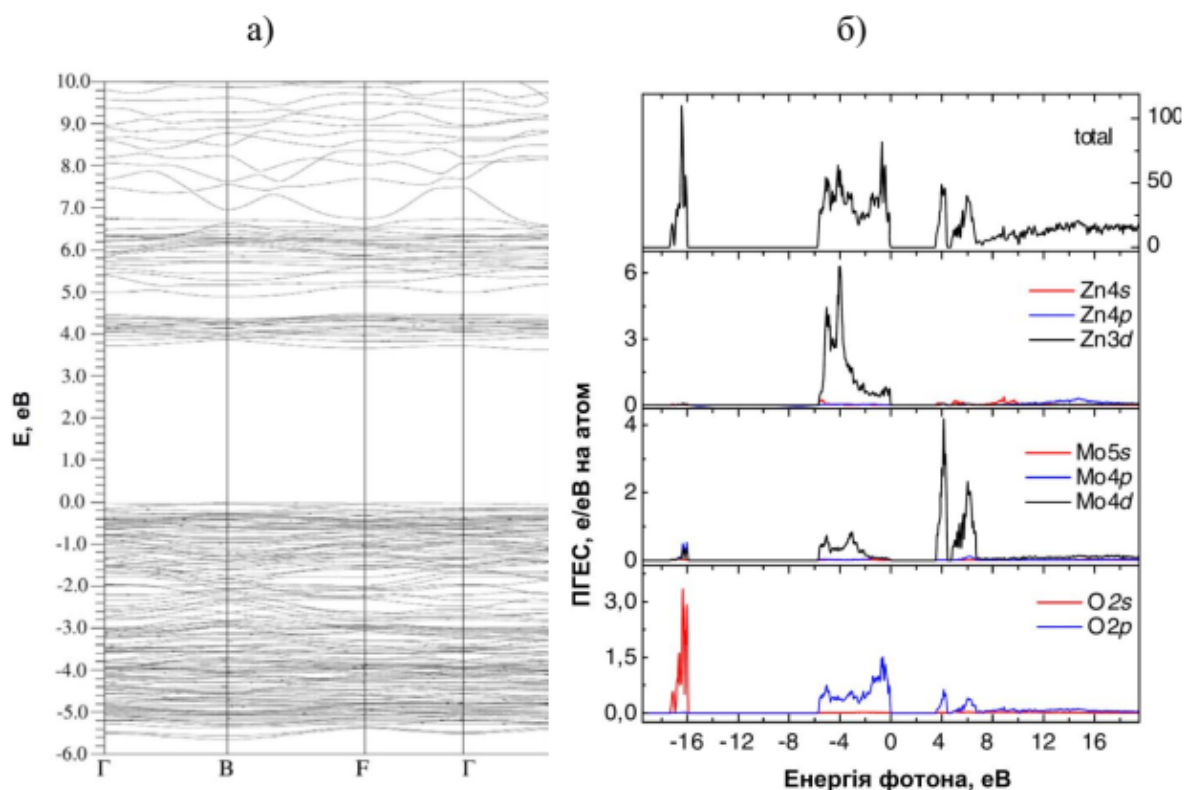


Рис. 1.1 – Розраховані дисперсійні криві $E(k)$ (а) та ПГЕС (б) кристала $ZnMoO_4$.

Як видно з Рис. 1.1 (б), СВЗ кристала $ZnMoO_4$ утворена станами О 2*p* і Zn 3*d*, без суттєвого внеску станів Мо 4*d*. Внесок станів Zn 3*d* значно збільшується в нижній частині ВЗ (два інтенсивні піки відповідної густини спостерігаються поблизу -4 та -5 eV).

Таким чином, як показують розрахунки, відсутність станів катіонів Мо(W), у верхній частині ВЗ можна вважати характерною рисою кристалів вольфраматів та молібдатів (така особливість підтверджується розрахунками, проведеними різними методами, для кристалів з іншими катіонами, наприклад для $CdMoO_4$ [135], $CaMoO_4$ та $PbWO_4$ [145], $CaWO_4$ та $PbMoO_4$ [134]). Відсутність станів катіонів також є характерною рисою електронної структури оксианіонів перехідних металів XO_4^{2-} ($X = Cr, Mo,$

W). Практично всі розрахункові методи показують, що найвища зайнята молекулярна орбіталь таких оксианіонів формується виключно станами $O\ 2p$ [145, 255, 256].

Корекцію розрахованого значення E_g кристала $ZnMoO_4$ (визначення DFT-недооцінки ширини забороненої зони) виконано шляхом суміщення розрахованих та експериментально вимірених спектрів відбивання та поглинання. На Рис. 1.2 (а) наведено спектри відбивання двох зразків $ZnMoO_4$, вирощених різними методами [134], виміряні за допомогою експериментального обладнання SUPERLUMI (верхня частина). В нижній частині цього рисунка подано спектри поглинання, обчислені із вимірених спектрів відбивання за допомогою співвідношень Крамерса-Кроніга (деталі такого обчислення спектрів поглинання наведено в статті [250]).

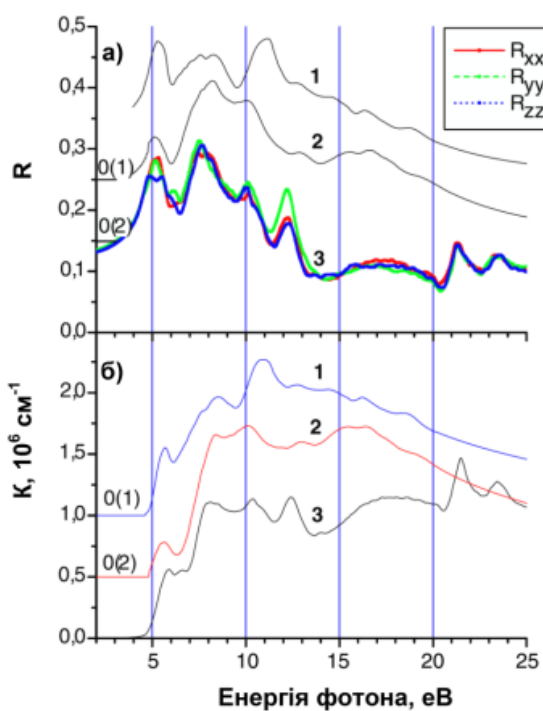


Рис. 1.2 – а) - експериментально виміряні спектри відбивання двох зразків $ZnMoO_4$ (1, 2) [134] та спектри відбивання кристала $ZnMoO_4$, розраховані для різних напрямків поляризації падаючого випромінювання (група кривих 3); б) - спектри поглинання $ZnMoO_4$, одержані із експериментальних спектрів відбивання двох зразків (1, 2) та розраховані і усереднені по трьох напрямках поляризації (3).

На Рис. 1.2 також наведено спектри відбивання кристала $ZnMoO_4$, розраховані зонним методом для трьох напрямків поляризації падаючого випромінювання (верхня частина) та розраховані спектри поглинання, усереднені по трьох напрямках (нижня частина). Розрахунки цих спектрів виконано з параметром корекції $\Delta = 0,7$ еВ.

Як видно з Рис. 1.2, використання параметра корекції $\Delta = 0,7$ еВ забезпечує добре узгодження між експериментальними та розрахунковими кривими (детальний аналіз особливостей кривих, за якими виконано суміщення наведено в роботі [250]). Отже, скоригованим значенням кристала $ZnMoO_4$ слід вважати 4.3 еВ, і це значення також корелює з іншою незалежною оцінкою, що була зроблена шляхом аналізу експериментальних даних [257].

Вищенаведені результати розрахунків можна використати для пояснення формування спектрів збудження власної люмінесценції кристалів $ZnMoO_4$ в області фундаментального поглинання, тобто в енергетичній області зона-зонних електронних переходів. При такому поясненні слід врахувати наступні уявлення щодо особливостей люмінесцентних процесів в кристалах молібдатів.

Спектр свічення кристалів $ZnMoO_4$ представлений основною смугою, що при $T = 10$ К досягає максимуму при $\sim 2,1$ еВ [257], а при певних енергіях збудження в спектрі може спостерігатися ще і додаткова слабка смуга при $\sim 2,45$ еВ [246]. Згідно загальноприйнятої думки, основна смуга власного свічення $ZnMoO_4$ пов'язана із випромінювальною анігіляцією автолокалізованого екситону (АЛЕ) на станах молібдатних груп кристала MoO_4^{2-} , подібно до випадків власного свічення інших молібдатів та вольфраматів сімейства AXO_4 ($A = Ca, Zn, Cd, Pb$; $X = Mo, W$) [134, 258, 259]. Після моменту (авто)локалізації збудження, випромінювання формується електронно-коливальними переходами із збуджених в основні стани молібдатних груп кристала (особливості електронних станів молібдатних груп, що є центрами свічення $ZnMoO_4$ та

роль дефектів у формуванні цього свічення будуть проаналізовані далі, в підрозділі 1.2).

Є цілком очевидним, що за такого механізму свічення, від моменту зона-зонного переходу в кристалі до моменту висвічування можуть відбуватися певні перетворення енергії збудження, наприклад, просторова міграція збуджених електронів (дірок) до моменту зв'язування в екситон, просторова міграція екситону до моменту автолокалізації, тощо. Відповідно, і спектри збудження люмінесценції при зона-зонних переходах можуть формуватися під впливом таких процесів, тому при аналізі спектрів слід врахувати міркування, описані нижче.

Спектри збудження люмінесценції кристалів $ZnMoO_4$, виміряні на SUPERLUMI при різних температурах [250] наведено на Рис. 1.3 (а). Як видно з даних, представлених на рисунку, інтенсивність люмінесцентного сигналу суттєво залежить від енергії збудження, а також від температури зразка. Згідно оцінки ширини забороненої зони кристала ($E_g = 4,3$ еВ, див. вище), низькоенергетичний край спектру збудження (область $3,9$ еВ $< E < 4,3$ еВ) розташований нижче краю фундаментальна поглинання кристала. При енергіях збудження вище значення E_g , в збудженні люмінесценції починають брати участь зона-зонні електронні переходи. При збудженні за участі зона-зонних переходів слід врахувати наступні фактори, що можуть впливати на вигляд спектрів збудження [250]:

(1) Втрати в ефективності збудження внаслідок часткового відбивання збуджуючого променя від поверхні кристала. Такі втрати при відбиванні, очевидно, пропорційні значенню коефіцієнта відбивання кристала, оскільки фотони променя збудження, відбиті від кристала, не беруть участі в збудженні люмінесценції. Цей фактор, як правило, призводять до «модуляції» спектрів збудження спектрами відбивання [250].

(2) Приповерхневі втрати. В енергетичній області фундаментального поглинання кристала коефіцієнт поглинання досягає значень $10^5 - 10^6$ см⁻¹

(див. Рис. 1.2). Тому процеси поглинання фотонів кристалом відбувається лише у вузькому приповерхневому шарі. Якщо після зона-зонних збуджень електрони/дірки або екситони можуть мігрувати в кристалі (наприклад, до моменту атолокалізації екситону з наступним висвічуванням), то імовірність їх безвипромінювальної релаксації поблизу поверхні кристала (приповерхневі втрати) може бути настільки високою, що спектри збудження люмінесценції можуть проявляти антикореляцію до спектрів поглинання кристала (піки в збудженні збігаються з провалами в поглинанні і навпаки) [260].

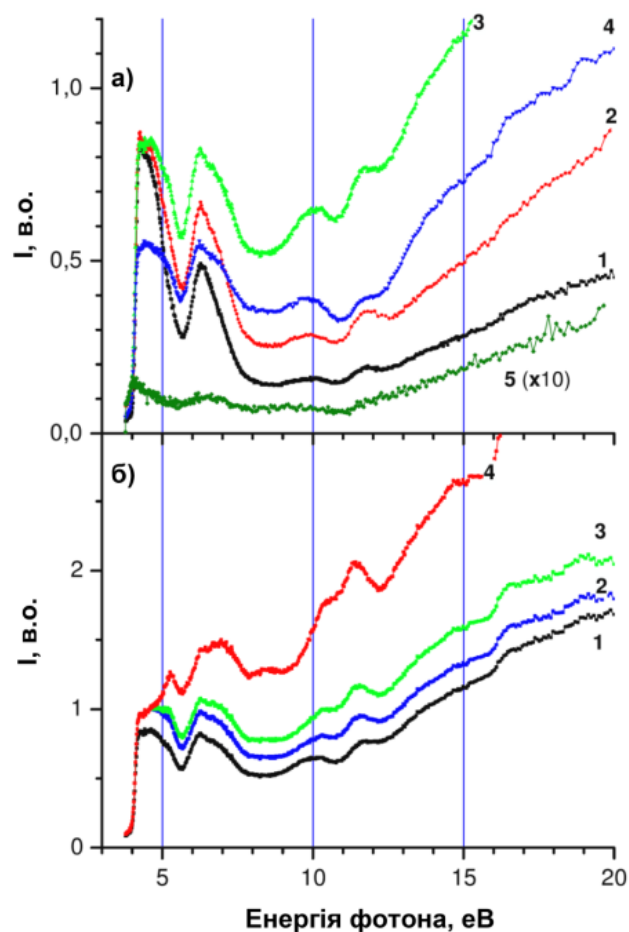


Рис. 1.3 – а): спектри збудження власної люмінесценції ($E_{em} = 2,1$ eV) кристала $ZnMoO_4$ при $T = 10, 70, 110, 150$ і 300 К (криві 1–5 відповідно); б): спектр збудження $ZnMoO_4$ при $T = 110$ К, наведений без корекції (1), скоригований на втрати при відбиванні (2), скоригований на втрати при відбиванні та приповерхневі втрати за умови $L = 2$ нм (3) та $L = 10$ нм (4) [250].

(3) При енергіях збудження $E > 2E_g$ може реалізуватися механізм двохфотонного збудження. Тобто, один фотон збудження здатний генерувати два (або більше при вищих енергіях) фотони люмінесценції. Внесок цього фактору, зазвичай, спостерігається як зростання інтенсивності спектру збудження.

Внески факторів (1) та (2) в модифікацію спектрів збудження люмінесценції можуть бути враховані в моделі дифузійно-подібної міграції екситонів [260], згідно якої вираз для експериментально виміряного спектра збудження I_{exp} має вигляд:

$$I_{\text{exp}}(h\nu) = \frac{(1-R(h\nu))}{1+K(h\nu)L} \eta_{\text{vol}} \quad (1.1)$$

де $h\nu$ - енергія збудження, R - коефіцієнт відбивання, K - коефіцієнт поглинання, L - параметр довжини дифузії (його зміст і можливі значення будуть обговорені нижче). Параметр η_{vol} – квантовий вихід люмінесценції, який називають об'ємним квантовим виходом [260] для підкреслення того, що спектр $\eta_{\text{vol}}(h\nu)$ визначається процесами, які фактично відбуваються в об'ємі кристала.

Отже, якщо є відомими спектри відбивання та поглинання кристала та значення параметра L , то за експериментально виміряним спектром збудження I_{exp} можна обчислити спектр $\eta_{\text{vol}}(h\nu)$, який має більш адекватно описувати процеси збудження люмінесценції, що відбуваються в об'ємі кристала (таким обчисленням можна, фактично, виключити роль кристалічної поверхні у формування спектрів збудження). На Рис. 1.3 (б) представлено порівняння виміряного спектра збудження люмінесценції ZnMoO_4 з спектрами η_{vol} , обчисленими за співвідношенням (1.1) для різних значень L (в цих обчисленнях використовувались експериментальні спектри R та K одного із зразків ZnMoO_4 , представлені на Рис. 1.2). Як видно з Рис. 1.3 (б), врахування втрат на відбивання і приповерхневих втрат може суттєво змінювати вигляд спектрів збудження.

Параметр L характеризує середню довжину міграції носіїв заряду в кристалі і є характеристичним параметром для кожної сполуки. Для кристала $ZnMoO_4$ цей параметр був оцінений з різних міркувань (у тому числі, за величиною дисперсії одноелектронних зон молібдату цинку, представлених на Рис. 1.1 (а)) як $L = 2$ нм [250]. Тому в подальшому аналізі використано саме це значення параметра.

Спектри η_{vol} обчислені за співвідношенням (4.1) для $L = 2$ нм із спектрів збудження кристала $ZnMoO_4$, виміряних при різних температурах представлено на Рис. 1.4 (верхня частина).

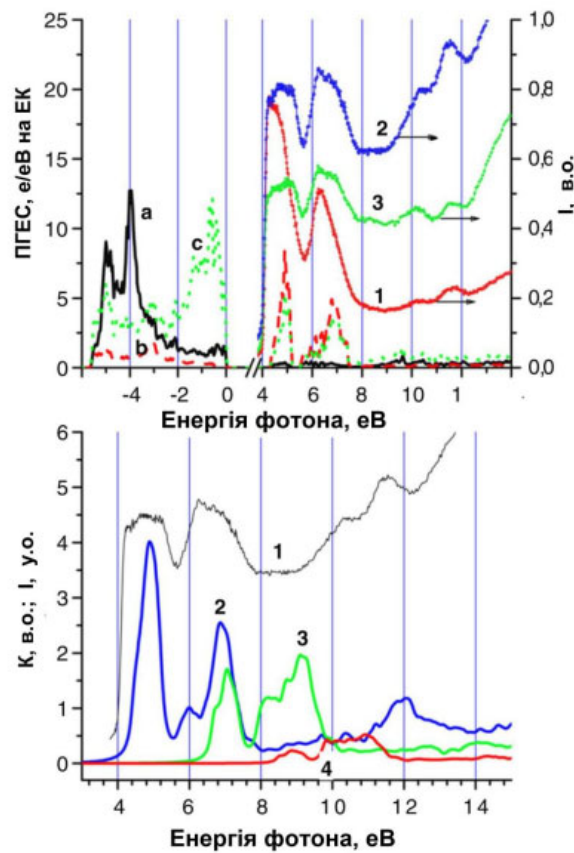


Рис. 1.4 – Верхня частина: розраховані ПГЕС станів Zn (а), Mo (b) і O (c) кристала $ZnMoO_4$ та об'ємний квантовий вихід η_{vol} , обчислений із спектрів збудження люмінесценції одного із зразків $ZnMoO_4$, виміряних при $T = 10$ (1), 110 (2) і 150 К (3). Нижня частина: η_{vol} для $T = 110$ К (1) та «парціальні» спектри поглинання $K_{ТВВ}$ (2), K_{-2} (3) та K_{-4} (4), розраховані для переходів з певних одноелектронних зон (див. пояснення в тексті) в зону провідності кристала $ZnMoO_4$.

На цьому ж рисунку наведено розраховані ПГЕС кристала, для яких враховано скориговане значення $E_g = 4,3$ еВ (саме такою є енергетична відстань між СВЗ та ДЗП, що описуються кривими ПГЕС на рисунку). Нуль шкали енергій (в тому числі, і для спектрів η_{vol}) обрано за положенням СВЗ кристала.

Як видно з Рис. 1.4 (верхня частина), в енергетичній області 3,9 - 4,2 еВ спостерігається різкий підйом інтенсивності спектрів об'ємного квантового виходу, і при вищих енергіях всі криві η_{vol} демонструють виразну смугу в області 4,2 - 5,7 еВ. З рисунка також видно, що криві ПГЕС, які відповідають нижній підзоні ВЗ кристала демонструють виразні піки в цій же енергетичній області. З подальшим збільшення енергії збудження, криві η_{vol} досягають мінімуму в області 5,5 - 5,7 еВ, і цей мінімум корелює з положенням енергетичної щілини між підзонами ВЗ (5,6 - 5,9 еВ, див. Рис. 1.1). Положення та спектральна ширина другого піку кривих η_{vol} (область 5,7 - 7,7 еВ) також корелює з енергетичним положенням піків ПГЕС, що відповідають верхній підзоні ВЗ. Широкий мінімум кривих η_{vol} , що спостерігається вище 7,9 еВ, відповідає різкому падінню інтенсивностей ПГЕС в цій же енергетичній області. Іншими словами, основні особливості ПГЕС в області ВЗ кристала добре проявляються в кривих η_{vol} , одержаних для широкого діапазону температур. Враховуючи вибір нуля шкали енергій верхньої частини Рис. 1.4 (див. вище), це може означати, що спектри об'ємного квантового виходу формуються, в основному, переходами з СВЗ на всі одноелектронні зони ЗП кристала. А отже, в процесах збудження власної люмінесценції $ZnMoO_4$ домінують електронні переходи з СВЗ в ЗП кристала.

Для того, щоб підтвердити це припущення розрахунками, нами було обчислено «парціальні» спектри коефіцієнта поглинання K_{TVB} (крива 2 в нижній частині Рис. 1.4). Для таких обчислень використано співвідношення (2.4) – (2.6) за умови врахування лише електронних переходів з найвищої зайнятої одноелектронної зони (утворює СВЗ

кристала) на всі незайняті одноелектронні зони (утворюють ЗП кристала). Прояв особливостей K_{TVB} в спектрах збудження η_{vol} , який добре видно у нижній частині Рис. 1.4 означає, що серед усіх можливих комбінацій зайнятих і незайнятих одноелектронних зон, які можуть бути задіяні при переходах з певною енергією збудження, лише переходи з СВЗ генерують такі електрони і дірки, які згодом зв'язуються в екситони, що в подальшому висвічується у вигляді власного свічення кристала $ZnMoO_4$.

Якщо при цьому врахувати, що на СВЗ домінують стани кисню, а в ЗП (принаймні, до 9 eV, див. Рис. 1.1 (б)) – стани молібдену, то можна припустити, що збудження власної люмінесценції відбувається за посередництвом генетично зв'язаних електронів та дірок, які зв'язуються в екситони на тих же самих молібдатних групах MoO_4^{2-} , де відбулося збудження (перехід електрона в ЗП).

Для того, щоб проаналізувати можливий внесок в спектри збудження від переходів із більш "глибоких" заповнених одноелектронних кристала, нами було обчислено додаткові «парціальні» спектри поглинання за схемою, аналогічною випадку K_{TVB} (див. вище). Один з таких спектрів, позначений як K_{-2} враховує лише переходи з одноелектронної зони, розташованої поблизу -2 eV в шкалі Рис. 1.1 (а) (39-а за порядком одноелектронна зона, якщо лічити ці зони «вглиб», починаючи від найвищої заповненої) на всі одноелектронні зони ЗП. Інший «парціальний» спектр, позначений як K_{-4} аналогічним чином враховує лише переходи з одноелектронної зони розташованої поблизу -4 eV (71-а зона за вищевказаним порядком) на всі одноелектронні зони ЗП. Як видно з Рис. 1.1 (б), стани катіонів Zn домінують у ВЗ при енергіях -4 eV, і тому K_{-4} надає інформацію щодо внеску в спектри від зона-зонних переходів, початковий стан яких просторово розташований на станах катіонів Zn (тобто, дірка після таких переходів початково розташована на станах Zn).

«Парціальні» спектри поглинання K_{-2} і K_{-4} наведено в нижній частині Рис. 1.4 для порівняння з K_{TVB} та η_{vol} . Як видно з рисунка, кореляція між

кривими K_{-2} і η_{vol} відсутня, зокрема інтенсивна смуга в спектрі K_{-2} між 8 та 10 еВ не проявляється в спектрі збудження. Таким чином, електроні переходи, що мають початкові стани на 2 еВ нижче СВЗ кристала не мають явно вираженого внеску у формування спектрів збудження. З рисунка також добре видно, що спектр K_{-4} не дає жодного внеску у формування спектрів збудження при енергіях нижче 8 еВ (ненульові значення цього спектру починаються вище цього значення). Такий результат порівняння свідчить про незначну роль, яку відіграють стани катіонів цинку в процесах збудження власної люмінесценції кристала $ZnMoO_4$.

Таким чином, проведений аналіз результатів розрахунків електронної структури та експериментальних даних по спектрах збудження власної люмінесценції дозволив одержати ряд важливих висновків щодо механізмів збудження власної люмінесценції кристалів $ZnMoO_4$, які коротко можна сформулювати в наступному вигляді. 1) Ширина забороненої зони кристала $ZnMoO_4$ становить 4,3 еВ. 2) Збудження власної люмінесценції кристалів $ZnMoO_4$ в енергетичній області фундаментального поглинання відбувається за зона-зонним механізмом. 3) Спектри збудження власної люмінесценції кристалів $ZnMoO_4$ в області фундаментального поглинання формуються переходами із стелі валентної зони в зону провідності кристала. 4) Збудження власної люмінесценції $ZnMoO_4$ відбувається за посередництвом генетично зв'язаних електронів та дірок, які зв'язуються в екситони на тих же самих молібдатних групах MoO_4^{2-} , де і відбулося збудження. 5) Роль електронних станів катіонів цинку в процесах збудження люмінесценції $ZnMoO_4$ є несуттєвою.

Є цілком очевидним, що підтвердити загальний характер одержаних вище висновків можна лише застосувавши вищеописаний метод спільного аналізу результатів розрахунків і експериментальних даних до інших представників сімейства кристалів молібдатів. Такий аналіз описується нижче для сукупності молібдатів $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Zn, Pb$) та Li_2MoO_4 .

Кристали цієї групи можуть мати різні будови кристалічної ґратки, однак всі вони мають одну спільну структурну особливість – наявність квазітетраедричних молібдатних груп MoO_4^{2-} . Тому і природа центрів, що формують власне свічення вважається спільною для всіх цих сполук – її приписують висвічуванню АЛЕ, розташованих на станах молібдатних груп [134, 259, 261].

Розраховані ПГЕС кристалів AMoO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Pb}$) та Li_2MoO_4 подано (без корекції величин E_g) на Рис. 1.5 (деякі результати для ZnMoO_4 , вже проаналізовані вище, включено до цього та деяких інших рисунків для зручності порівняння з кристалами інших катіонів A).

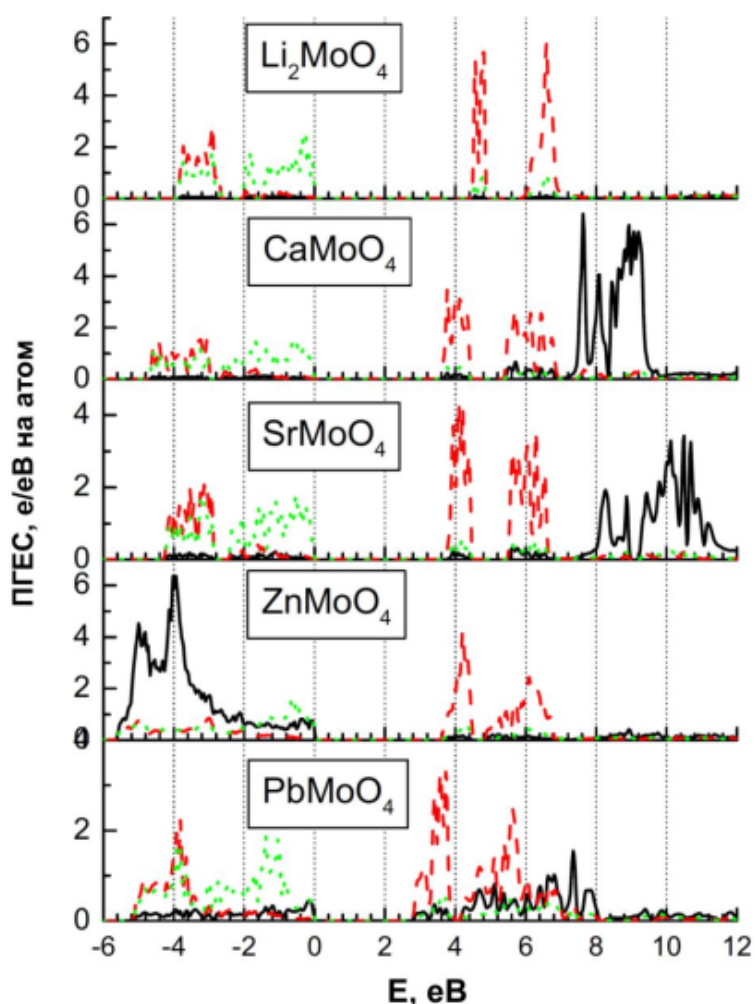


Рис. 1.5 - Розраховані ПГЕС катіонів A та Li (чорні суцільні криві), Mo (червоні пунктирні криві) та аніонів O (зелені пунктирні криві) кристалів AMoO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Pb}$) та Li_2MoO_4 .

Як видно з рисунка, електронна структура досліджених сполук молібдатів виявляє як спільні риси, так і відмінності. Валентні зони кристалів утворені, в основному, станами $O\ 2p$ із досить значним внеском станів $Mo\ 4d$ в їх нижніх частинах. ВЗ кристалів $CaMoO_4$, $SrMoO_4$ та Li_2MoO_4 розділяються на дві підзони з вузьким ($\sim 0,3$ еВ) зазором між ними, який знаходиться на 2 - 2,5 еВ нижче СВЗ. У випадках $PbMoO_4$ та $ZnMoO_4$, електронні стани катіонів А дають помітний внесок у формування ВЗ кристалів. Стани Zn домінують у нижній частині ВЗ $ZnMoO_4$, тоді як стани Pb (представлені у ВЗ $6s$ -орбіталями) беруть участь у формуванні СВЗ кристала $PbMoO_4$.

Нижні частини зон провідності досліджених сполук молібдатів утворені, головним чином, станами $Mo\ 4d$. ЗП всіх представлених кристалів розділяється на дві підзони. Таке розщеплення генеалогічно походить від Е-Т розщеплення станів $Mo\ 4d$ у тетраедричному кристалічному полі груп MoO_4^{2-} [262-266]. Енергетичний зазор між підзонами ЗП змінюється від $\sim 1,0$ еВ у випадку Li_2MoO_4 і $\sim 0,9$ еВ у випадках $CaMoO_4$ та $SrMoO_4$ до $\sim 0,3$ та $\sim 0,1$ еВ у випадках $ZnMoO_4$ і $PbMoO_4$ відповідно. Стани $3d$ і $4d$, відповідно, катіонів Ca і Sr беруть помітну участь у формуванні лише верхніх частин ЗП кристалів $CaMoO_4$ і $SrMoO_4$. Натомість, стани $Pb\ 6p$ дають внесок у формуванні також і дна ЗП кристала $PbMoO_4$.

Корекція розрахованих величин E_g кристалів молібдатів виконана за допомогою суміщення розрахованих та експериментально виміряних спектрів відбивання, які представлено на Рис. 1.6. Слід зауважити, що на відміну від інших чотирьох молібдатів, $PbMoO_4$ характеризується значним ступенем анізотропії оптичних спектрів. Зокрема, енергетичне положення найбільш низькоенергетичного піку в експериментальних спектрах відбивання може варіюватися в межах ~ 1 еВ залежно від поляризації падаючого світла. Як видно з даних, представлених на Рис. 1.6, розрахунки добре відтворюють експериментально спостережену анізотропію спектрів

PbMoO_4 (природа низькоенергетичного піку у відбиванні молібдату свинцю буде більш детально обговорюватись далі, в підрозд. 1.3).

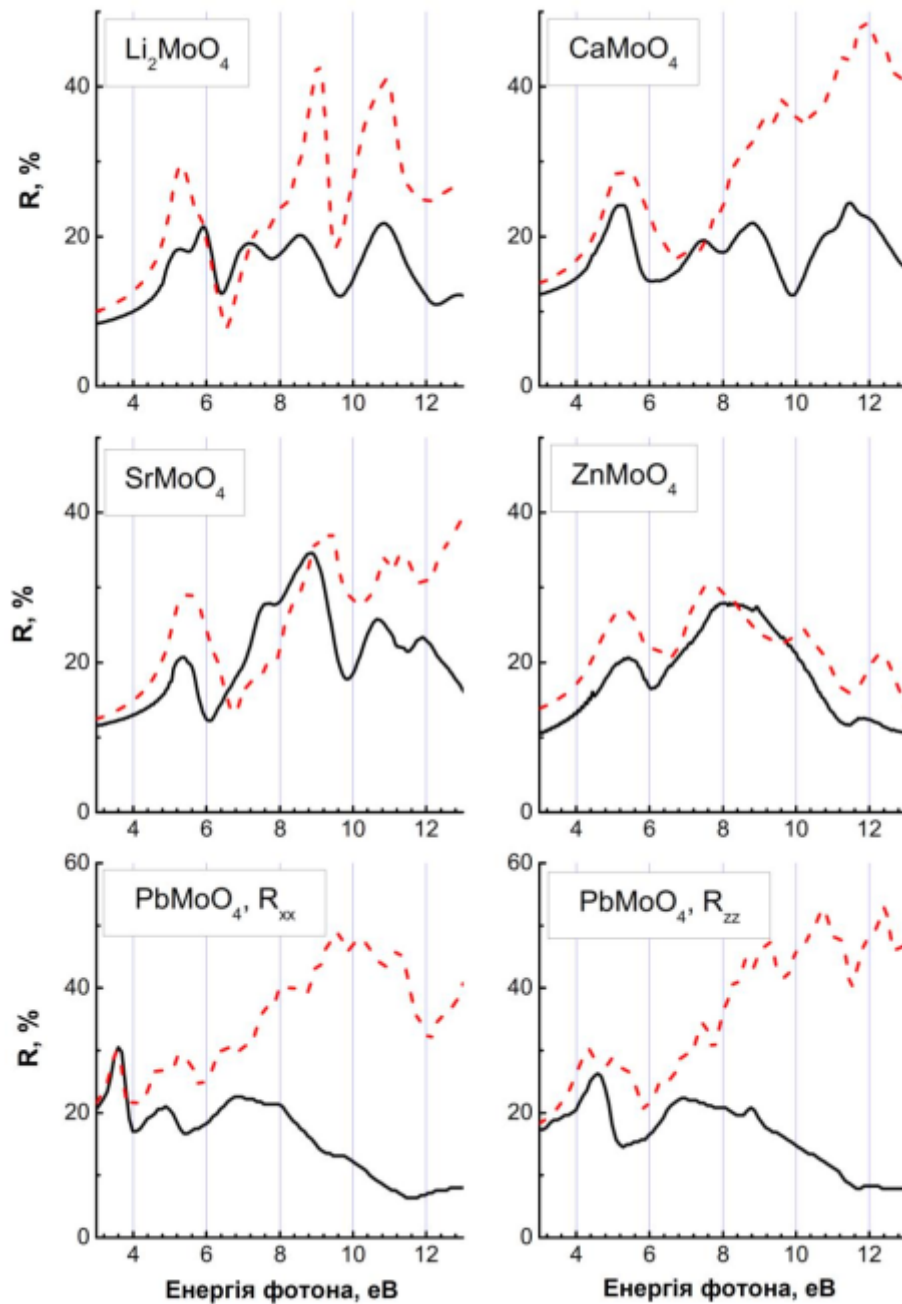


Рис. 1.6 – Експериментально виміряні (чорні лінії) та розраховані спектри відбивання (пунктирні червоні лінії) кристалів молібдатів. Розраховані спектри для PbMoO_4 представлено для двох напрямків поляризації падаючого світла, для Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , SrMoO_4 та ZnMoO_4 – усереднено по трьох напрямках поляризації. Значення Δ на які було зсунуто розраховані спектри, наведено в Таб. 1.1.

Параметри DFT-недооцінки Δ для всіх кристалів молібдатів, що досліджувались, наведено в Таб. 1.1.

Таблиця 1.1. Розраховані E_g^{calc} та скориговані $E_g^{\text{corr}} = E_g^{\text{calc}} + \Delta$ значення ширини забороненої зони кристалів молібдатів, eV.

Сполука	E_g^{calc}	Δ	E_g^{corr}
Li_2MoO_4	4.52	0.4	4.9
CaMoO_4	3.49	0.9	4.4
SrMoO_4	3.70	1.0	4.7
ZnMoO_4	3.62	0.7	4.3
PbMoO_4	2.80	0.5	3.3

Об'ємний квантовий вихід η_{vol} для серії кристалів AMoO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Pb}$) та Li_2MoO_4 обчислено у менш точному наближенні, ніж це було попередньо зроблено для ZnMoO_4 (див. вище). За неможливості коректної оцінки параметра дифузії L для кожної з досліджених сполук серії, η_{vol} було обчислено лише для випадку врахування втрат на відбивання, без врахування приповерхневих втрат (такий варіант корекції експериментальних спектрів збудження можна зробити, поклавши знаменник виразу (1.1) рівним одиниці). Обчислений η_{vol} Li_2MoO_4 наведено на Рис. 1.7, разом із розрахованими ПГЕС кристала (дані суміщено за тими ж принципами, що для ZnMoO_4 на Рис. 1.4). Спектри збудження, за якими обчислювався η_{vol} Li_2MoO_4 та інших кристалів серії наведено в статті автора роботи [262], де також представлено спектри свічення власної люмінесценції молібдатів, що досліджувались (спектри збудження та свічення були виміряні співавторами вказаної роботи за допомогою обладнання SUPERLUMI).

Кристал Li_2MoO_4 привертає в нашому аналізі особливу увагу через вкрай малий внесок електронних станів катіонів Li у формування його ВЗ та ЗП. Отже, вплив переходів, пов'язаних з електронними станами

катіонної складової ґратки цього молібдату на формування спектрів збудження має буде незначним апріорі.

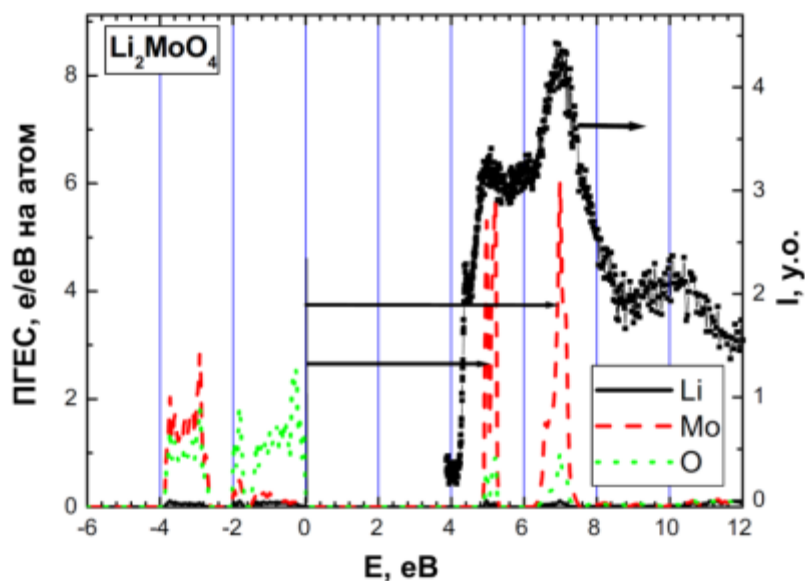


Рис. 1.7 – Спектр збудження η_{vol} власної люмінесценції ($E_{em} = 2,2$ eV, $T = 10$ K) та розраховані ПГЕС кристала Li_2MoO_4 .

Як видно з Рис. 1.7, положення двох піків спектру збудження при $\sim 5,0$ та $\sim 7,0$ eV практично ідеально збігаються з положеннями двох піків ПГЕС на ділянці ЗП. Спектральне положення провалу між смугами спектру η_{vol} також корелює з енергетичною щілиною між підзонами ВЗ кристалу. Отже, цілком можна припустити, що переходи з СВЗ до нижньої та верхньої підзон ВЗ кристала Li_2MoO_4 (позначені стрілками на рис. Рис. 1.7) проявляються у спектрах збудження його власної люмінесценції.

Подібні, хоча і менш виражені кореляції між ПГЕС в області ЗП та спектрами збудження спостерігаються і для інших молібдатів серії (див. Рис. 1.8). Позиції двох піків в спектрах η_{vol} (спостерігаються на ділянках 4,5 - 5,5 та 6 - 8 eV) корелюють із положеннями ПГЕС, що відповідають підзонам ЗП і утворені переважно станами катіонів Мо. Кореляція у випадку $RbMoO_4$ є трохи гіршою, оскільки другий пік спектру збудження в області 4,8 - 7,0 eV є менш вираженим, ніж у випадках інших кристалів.

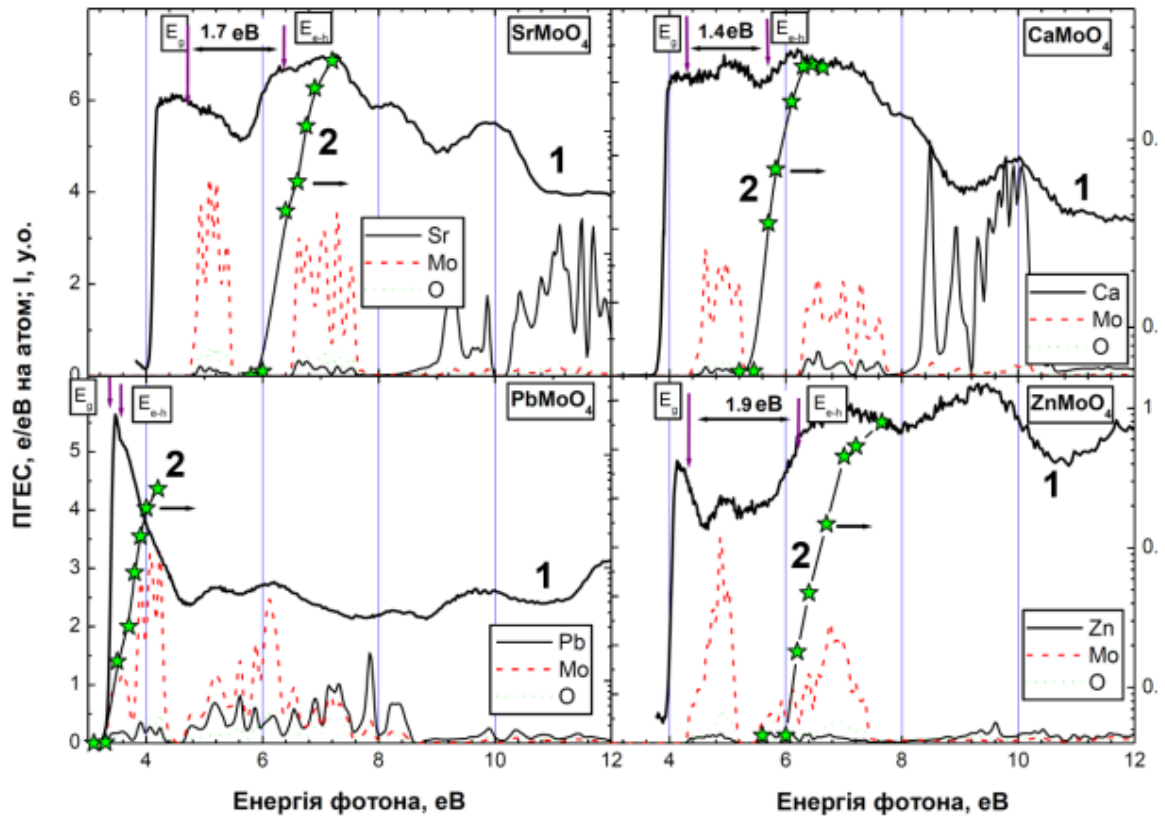


Рис. 1.8 – Спектри збудження η_{vol} власної люмінесценції та розраховані ПГЕС в зонах провідності кристалів $AMoO_4$ ($E_{em} = 2,3, 2,2$ та $1,9$ eV для $A = Ca(Sr), Pb$ та Zn відповідно, $T = 10$ К для $A = Ca, Sr$ і Pb та 100 К для $A = Zn$) та спектри збудження ТСЛ цих кристалів [262] (криві з зірочками зеленого кольору).

Кореляції між спектрами збудження та ПГЕС, що спостерігаються на Рис. 1.8, однозначно вказують на те, що основні особливості спектрів збудження молібдатів в області $4 - 8$ eV пов'язані з особливостями густини станів в ЗП цих кристалів. Такі кореляції також означають, що імовірність електронів і дірок зв'язатися в екситони (з подальшим висвічуванням у вигляді власної люмінесценції) вище для тих дірок, які внаслідок збудження утворюються на СВЗ, а не в глибині валентної зони. Очевидно, що якби переходи з глибших частин ВЗ брали участь у збудженні люмінесценції, то структура ПГЕС валентної зони могла би проявитися в спектрах збудження. Розраховані «парціальні» спектри поглинання (Рис.

1.9) добре ілюструють відсутність такого прояву. Розрахунки «парціальних» спектрів виконано за методикою, яка описана вище для випадку $ZnMoO_4$.

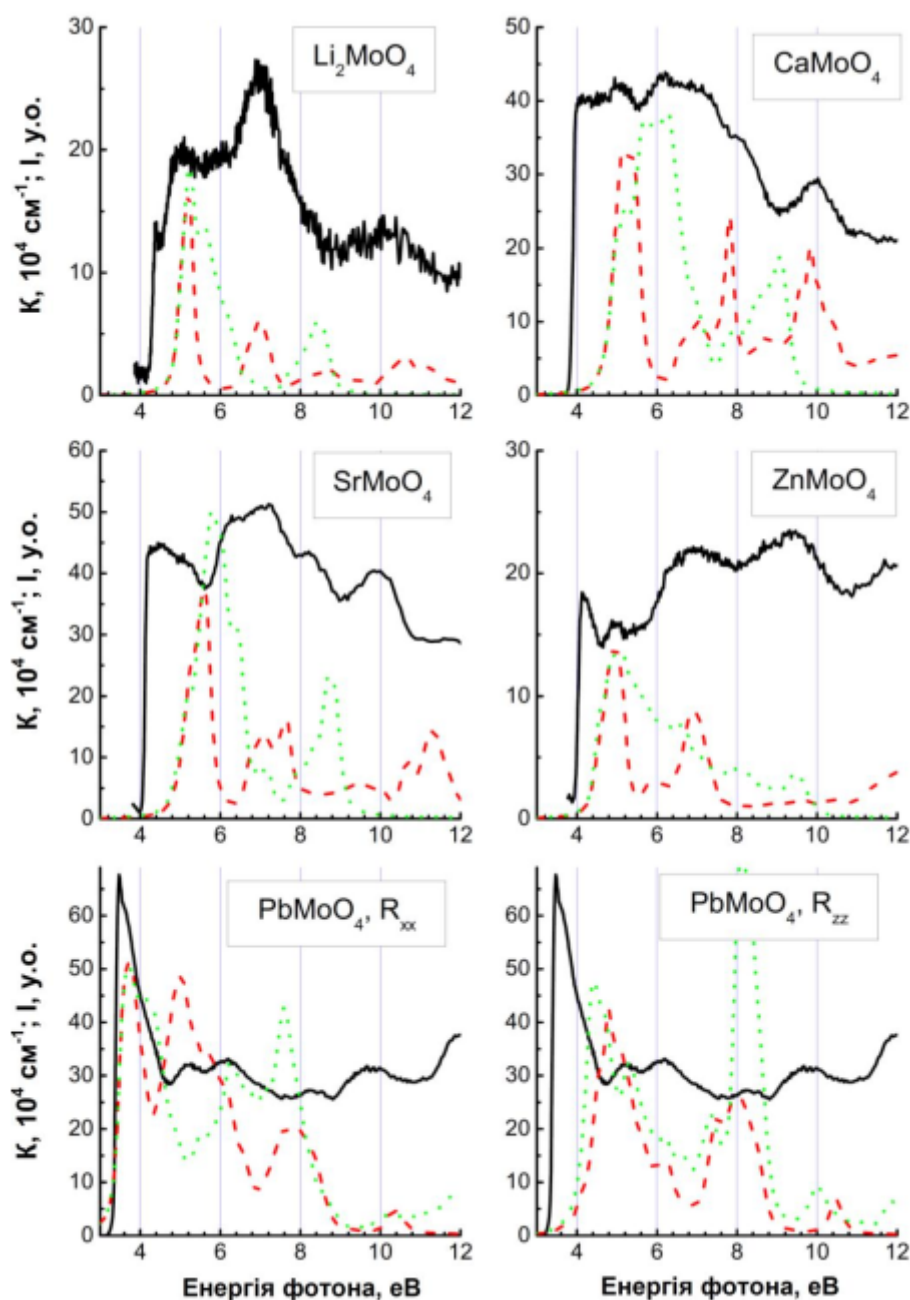


Рис. 1.9 – Розраховані «парціальні» спектри поглинання (червоні пунктирні лінії: для переходів "СВЗ \rightarrow ЗП", зелені пунктирні лінії: для переходів "ВЗ \rightarrow ДЗП") та спектри збудження η_{vol} кристалів $AMoO_4$. Спектри поглинання $PbMoO_4$ наведено для двох напрямків поляризації, для решти кристалів – відповідні спектри, усереднені по трьох напрямках поляризації.

З Рис. 1.9 видно, що «парціальні» спектри поглинання, обчислені із врахуванням лише переходів з СВЗ на всю ЗП добре відтворюють піки в спектрах збудження, тоді як спектри, що описують переходи з усієї ВЗ на дно ЗП не корелюють із смугами в спектрах збудження у випадках всіх кристалів, представлених на рисунку.

Отже, якщо врахувати домінування станів $O\ p$ на СВЗ та домінування станів $Mo\ d$ в обох підзонах ЗП кристалів $AMoO_4$ (див. Рис. 1.5), можна прийти до аналогічного висновку, який був одержаний вище для кристала $ZnMoO_4$: збудження власної люмінесценції кристалів молібдатів $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Zn, Pb$) та Li_2MoO_4 в енергетичній області фундаментального поглинання відбувається за зона-зонним механізмом - за посередництвом генетично зв'язаних електронів та дірок, які зв'язуються в екситони на тих же самих молібдатних групах MoO_4^{2-} , де і відбулося збудження.

З представлених вище даних складно знайти кореляції (в усьому дослідженому діапазоні енергій збудження) між особливостями спектрів збудження та кривими ПГЕС, що відповідають катіонам A досліджених кристалів. Розподіли ПГЕС в ЗП кристалів $CaMoO_4$ та $SrMoO_4$ показують, що стани катіонів $Ca\ 3d$ і $Sr\ 4d$ формують піки, щонайменше, при 8 еВ та вище (див. Рис. 1.5). І тому можна би було припустити, що стани цих катіонів дають внесок у формування спектрів збудження люмінесценції цих кристалів при енергіях $E > 8\ eV$. В принципі, в спектрах збудження цих сполук спостерігаються піки з максимумом близько 10 еВ (див. Рис. 1.9). Однак, подібний пік спостерігається і в спектрі збудження Li_2MoO_4 , для якого внесок станів Li в області ЗП є зовсім незначним (див. Рис. 1.5). Тому походження піку в спектрах збудження при цих енергіях не може бути віднесено до прояву станів катіонів.

Отже, переходи між катіонними станами не формують смуг або інших виразних особливостей в спектрах збудження власної люмінесценції кристалів молібдатів. Однак, як показує подальший аналіз, стани катіонної

підґратки таких кристалів, все ж таки, відіграють певну роль в процесах перетворення енергії збудження.

Зазвичай, вільні носії заряду в широкозонних діелектричних кристалах беруть участь в процесах уповільненої в часі люмінесценції, свічення якої може спостерігатися ще довго після характерного часу розпаду збудженого центру люмінесценції [267]. Подібна затримка виникає внаслідок явища захоплення носіїв заряду, яке є можливим лише при існуванні в кристалі просторово розділених електронів і дірок. Дані щодо енергетичного порогу утворення розділених носіїв заряду (E_{e-h}) при зона-зонних збудженнях можна отримати, зареєструвавши спектри збудження процесів уповільненої люмінесценції [262]. Для оцінки значень E_{e-h} використовують вимірювання спектрів збудження ТСЛ, фосфоресценції або фотостимульованої рекомбінаційної люмінесценції. Як правило, в кристалах, що мають власну люмінесценцію, значення E_{e-h} відповідає ширині їхньої забороненої зони E_g (розділені електронно-діркові пари генеруються вже при мінімальних за енергією зона-зонних переходах – з СВЗ на ДЗП), як це було показано для лужно-галоїдних [268, 269] та деяких оксидних кристалів [249, 270]. Однак, для сукупності складних оксидних кристалів було виявлено зовсім іншу поведінку. Наприклад, для $CdMoO_4$ та декількох вольфраматів, поріг E_{e-h} може бути зміщений у високоенергетичну область на 2 - 4 еВ вище краю фундаментального поглинання [271, 272]. Це, очевидно, означає, що в таких сполуках генерація розділених електронно-діркових пар не відбувається при мінімальних за енергією зона-зонних переходах «СВЗ \rightarrow ДЗП», а є можливою лише при значно вищих енергіях збудження.

Для оцінки значень E_{e-h} серії молібдатів $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Zn, Pb$), співавторами роботи [262] були виміряні спектри збудження ТСЛ, які наведено на Рис. 1.8. В таких експериментах, накопичення світлосуми зразків здійснюється збудженням світла з різними енергіями. І при певному пороговому значенні енергії збудження E_{e-h} , починають

генеруватися вільні носії, які можуть заселяти певні пастки заряду в кристалі. Потім, при зростанні температури (тобто, при «термо-стимуляції» люмінесценції) носії вивільнюються з цих пасток і підсилюють сигнал ТСЛ. Відсутність підсилення означає вкрай малу імовірність утворення вільних носіїв в кристалі при такій енергії збудження, яка використовувалась на стадії накопичення. Тому поріг E_{e-h} відповідає різкому зростанню спектрів збудження ТСЛ.

Як видно з Рис. 1.8, для всіх сполук, окрім $PbMoO_4$, поріг E_{e-h} є значно зміщеним в бік високих енергій відносно початку різкого зростання спектру збудження, який (в певному наближенні) характеризує величину E_g кристала. Зсув E_{e-h} по відношенню до скоригованих значень E_g становить 1,4 еВ для $CaMoO_4$, 1,7 еВ для $SrMoO_4$ і 1,9 еВ для $ZnMoO_4$, тоді як для $PbMoO_4$ він складає лише 0,2 еВ. Якщо подивитися на дані ПГЕС для $CaMoO_4$, $SrMoO_4$ та $ZnMoO_4$ на цьому ж рисунку, то можна побачити, що енергетичні пороги E_{e-h} для кожної сполуки однозначно перевищують енергії електронних переходів з СВЗ в нижню підзону ЗП. Це означає, що коли електрони збуджуються в нижню підзону ЗП, розділених електронів і дірок не утворюється. Тобто, після збудження фотоном світла з такою енергією, генетично зв'язані електрони та дірки не можуть віддалитися один від одного на достатню відстань, щоб створити пару вільних носіїв заряду. Таку відстань характеризують радіусом сфери ефективної рекомбінації електронів та дірок R_{e-h} [273]. Якщо електрон і дірка внаслідок зона-зонного збудження одержують кінетичну енергію, достатню, щоб розлетілися на відстань, більшу за R_{e-h} , вони вже не рекомбінують і стають вільними носіями.

Зона-зонні переходи з енергією $E < E_{e-h}$ утворюють електронно-діркові пари з відносно з малою кінетичною енергією, які, як видно з розрахованих ПГЕС кристалів, залишаються на станах тих же самих група MoO_4^{2-} , де відбулося збудження та утворюють там автолокалізований екситон і висвічуються у вигляді власної люмінесценції. Таким чином,

люмінесценція внаслідок випромінювального розпаду таких екситонів походитиме з тих самих MoO_4^{2-} груп, в яких відбулося збудження фотоном.

Як видно з розподілів ПГЕС, представлених на Рис. 1.8, у випадках SrMoO_4 , CaMoO_4 та ZnMoO_4 , положення E_{e-h} наближено корелює з низькоенергетичним краєм верхньої підзони ЗП. Отже, цілком можна припустити, що відокремлені носії заряду генеруються в цих кристалах при енергіях збудження, що відповідають зона-зонним переходам з СВЗ у верхню підзону ЗП. Слід зазначити, що така кореляція не є чіткою, а спостерігається лише в загальних рисах. Найкраща відповідність між E_{e-h} та краєм верхньої підзони ЗП досягається у випадку SrMoO_4 , тоді як для ZnMoO_4 , E_{e-h} зміщена від цього краю на $\sim 0,6$ eВ в бік вищих енергій, а для CaMoO_4 вона зміщена на $\sim 0,5$ eВ в бік нижчих енергій і потрапляє в енергетичну щілину зони провідності. Такі розбіжності між E_{e-h} та положенням краю верхньої підзони ЗП цих трьох кристалів можуть виникати через похибки методу розрахунку електронної структури, адже відомо, що формалізм DFT є строго обґрунтованим лише для заповнених електронних станів квантово-механічних систем.

Дуже важливими є питання, у чому полягає фізична причина розбіжності між порогом генерації вільних носіїв E_{e-h} та шириною заборонених зон E_g кристалів SrMoO_4 , CaMoO_4 та ZnMoO_4 , і чому така розбіжність є значно меншою у випадку PbMoO_4 . Однією з можливих причин розбіжності є той факт, що енергетична щілина між підзонами ВЗ кристалів може слугувати т. зв. "вузьким місцем" для фононів ("phonon bottleneck" [262]), що запобігає швидкій термалізації електронів з верхньої підзони ЗП в нижню. За наявності такої щілини, електрону необхідна взаємодія з декількома фононами, щоб вивільнити енергію, достатню для подолання енергетичного проміжку, де відсутні електронні стани. Відомо, що енергії поздовжніх оптичних фононів $\hbar\Omega_{LO}$ кристалів молібдатів, зазвичай, не перевищують 0,1 eВ [274], тоді як зазори між нижньою та

верхньою підзонами ВЗ досліджених тут кристалів становлять ~ 1 еВ для CaMoO_4 та SrMoO_4 і $\sim 0,4$ еВ для ZnMoO_4 . З цієї причини електрони, які збуджуються у верхню підзону ВЗ, можуть мігрувати за межі сфери ефективної рекомбінації R_{e-h} , забезпечуючи тим самим можливість потрапити у пастки, щоб згодом взяти участь у випромінюванні ТСЛ. Однак, у випадку PbMoO_4 , енергетична щілина між підзонами ВЗ є не набагато меншою ($\sim 0,3$ еВ), але для цього кристала значення E_{e-h} і E_g практично не відрізняються. Отже, слід розглянути інші можливі причини розбіжності порогу генерації вільних носіїв з шириною заборонених зон сполук, що досліджуються.

Інша можлива причина може бути пов'язана з властивостями рухливості носіїв заряду в різних енергетичних ділянках зон кристалів. Очевидно, що якщо така рухливість висока, то електрон і дірка при певній кінетичній енергії (яку вони одержують внаслідок збудження фотоном) можуть розлетітися на відстань, що перевищує R_{e-h} і опинитися на пастках. І навпаки, за низької рухливості, при тій же кінетичній енергії (тобто, при тій же енергії фотона збудження) вони можуть не розлетітися за межі R_{e-h} . Розрахунки електронної структури, в певному наближенні, можуть охарактеризувати рухливість носіїв заряду на різних енергетичних ділянках зон кристалів. Така можлива причина розбіжності E_{e-h} та E_g для серії молібдатів AMoO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Pb}$) з'ясована в розрахунковому моделюванні, що описується нижче.

На відміну від інших молібдатів серії, особливістю структури електронних зон кристала PbMoO_4 є суттєвий внесок катіонних станів $\text{Pb } 6s$ та $6p$ поблизу, відповідно, стелі ВЗ та дна ЗП (див. Рис. 1.5). Відомо, що стани $\text{Pb } 6s$ та $6p$ є досить делокалізованими в просторі, що, очевидно, може забезпечити більше перекриття між атомними орбіталями катіонів Pb та орбіталями сусідніх атомів кристалу. І така властивість може підсилити рухливість електронів або дірок в кристалі з катіонами Pb у порівнянні з кристалами, до складу яких входять інші катіони, з більш локалізованими

орбіталями. Методи розрахунку електронної структури дозволяють охарактеризувати ступінь перекриття хвильових функцій сусідніх атомів кристала шляхом розрахунків просторових розподілів електронної густини.

Розраховані просторові розподіли електронної густини в площині, що містить катіони А молібдатів $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Zn, Pb$) представлено на див. Рис. 1.10. Всі обчислення проведено для однакових енергетичних проміжків шириною 0,15 еВ, вибраних на чотирьох різних ділянках ВЗ і ЗП кристалів. Такими ділянками були ДЗП, нижній край верхньої підзони ЗП, СВЗ та ділянка у ВЗ, яка знаходиться на 1 еВ нижче СВЗ (положення енергетичних проміжків розрахунку в зонах кристалів схематично проілюстровано стрілками на рисунку). Шкала значень електронної густини обрана так, щоб ділянки більшої густини відповідають зеленому та синьому кольорам, ділянки меншої густини – жовтому та червоному.

Як видно з Рис. 1.10, перекриття хвильових функції в обраних площинах розрахунку є суттєво різним для різних ділянок зон молібдатів (при іншому виборі площин розрахунку спостерігається аналогічна картина). Загальний рівень та ступінь делокалізації електронної густини є значно вищими для ділянки верхньої підзони ЗП і «глибокої» ділянки ВЗ у порівнянні з відповідними характеристиками, обчисленими на СВЗ та ДЗП всіх чотирьох сполук. Очевидно, такі результати свідчать про більший ступінь перекриття хвильових функцій сусідніх атомів на двох зазначених ділянках. Отже, представлені на рисунку дані показують, що рухливість електронів у нижній підзоні ЗП кристалів є нижчою у порівнянні з верхньою підзоною ЗП, і це може слугувати додатковим підтвердженням припущення, що електрони, які збуджуються в першу підзону ЗП не виходять за межі ефективної сфери рекомбінації (див. вище).

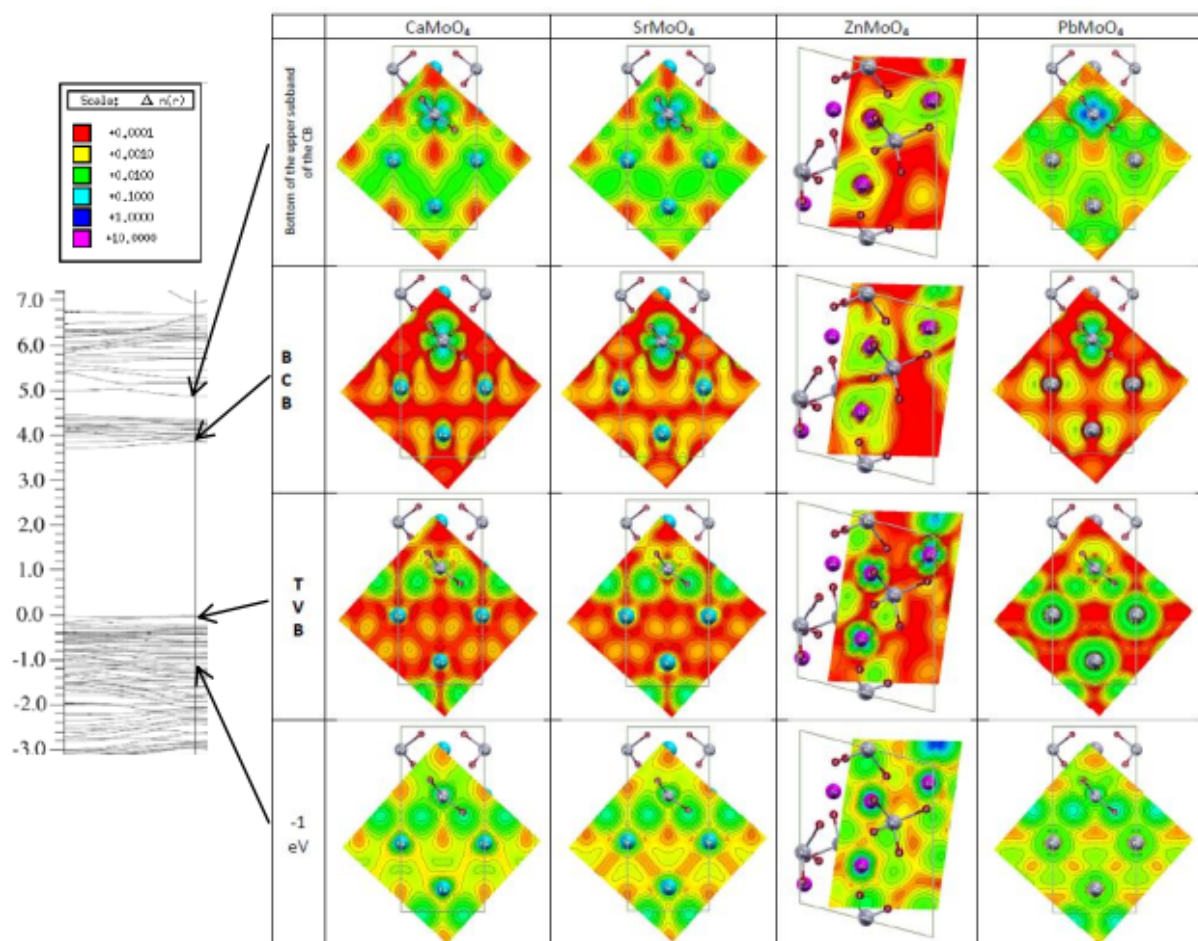


Рис. 1.10 - Розраховані просторові розподіли електронної густини в площині, що містить ядра катіонів А та Мо кристалів $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Zn, Pb$). Стрілки схематично ілюструють положення енергетичних інтервалів обчислення розподілів в зонах кристалів.

Дані, представлені на Рис. 1.10 також показують, що єдиний інтервал, де просторовий розподіл електронної густини для $PbMoO_4$ має принципово іншу картину перекриття станів сусідніх атомів у порівнянні з трьома іншими молібдатами – це ділянка СВЗ. Як показують наведені на Рис. 1.10 просторові розподіли для ділянки СВЗ, тільки стани Pb є достатньо делокалізованими у порівнянні із станами інших катіонів А, щоб забезпечити ефективне перекриття хвильових функцій і утворити певні нескінченні просторові області підвищеної електронної густини. Такі області, очевидно, сприятимуть підвищенню рухливості носіїв заряду в кристалі, і тому, використовуючи загальноживану термінологію, їх можна

назвати «каналами провідності». У випадку СВЗ PbMoO_4 це, очевидно, – канали провідності для дірок. На Рис. 1.11 структура таких каналів показана більш детально.

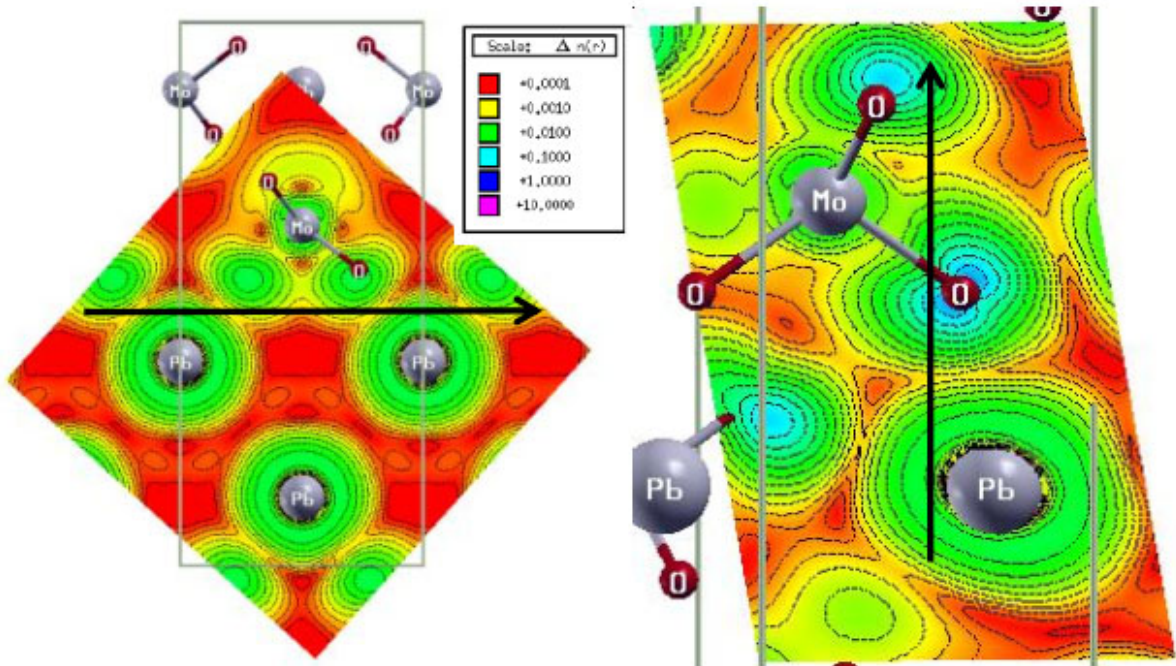


Рис. 1.11 - Розподіли електронної густини в двох різних площинах, що містять ядра катіонів Pb та Mo кристала PbMoO_4 , розраховані в енергетичному інтервалі шириною 0,15 eV, який знаходиться на СВЗ кристала. Стрілки ілюструють положення та напрямки каналів провідності.

Ліва частина Рис. 1.11 виявляє область підвищеної електронної густини на СВЗ кристала PbMoO_4 , що утворена станами квазінескінчених ланцюжків атомів $\langle \dots - \text{Pb} - \text{O} - \text{Pb} - \dots \rangle$, які простягаються вздовж кристалографічних напрямків a та b (для обох напрямків картина є ідентичною внаслідок тетрагональної симетрії ґратки кристала). Права частина рисунка показує аналогічну область, утворену станами ланцюжків $\langle \dots - \text{Pb} - \text{O} - \text{Mo} - \text{O} - \text{Pb} - \dots \rangle$ вздовж кристалографічного напрямку c .

В експериментальних роботах із властивостей провідності кристалів PbMoO_4 було одержано висновок, що цим сполукам притаманний перескоковий механізм провідності [275]. За такого механізму, імовірність

дисперсного перескоку електрону від іона 1 до іона 2 задається виразом [276]:

$$t_{1,2} = \int \langle \Psi_2^*(\mathbf{r}) | \hat{H}_0 | \Psi_1(\mathbf{r}) \rangle d^3\mathbf{r} \quad (1.2)$$

де \hat{H}_0 - Гамільтоніан системи електронів, $\Psi_1(\mathbf{r}), \Psi_2(\mathbf{r})$ – хвильові функції електронів, що локалізовані на іонах 1 та 2.

Це співвідношення означає, що в певному наближенні рухливість носіїв заряду є пропорційною до величини перекриття атомних орбіталей сусідніх атомів кристала. А отже, як демонструють Рис. 1.10 та Рис. 1.11, в PbMoO_4 , у порівнянні з іншими молібдатами серії, існують канали підвищеної рухливості для дірок, що знаходяться на СВЗ кристалу. І таким чином, відносно мала розбіжність між E_{c-h} та E_g і у випадку PbMoO_4 може бути пов'язана саме з підвищеною рухливістю дірок на СВЗ кристала у порівнянні з іншими дослідженими сполуками AMoO_4 .

Таким чином, аналіз результатів розрахунків електронної структури серії кристалів молібдатів AMoO_4 ($A = \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) та Li_2MoO_4 , разом з експериментальними даними із люмінесцентної спектроскопії, дозволив одержати ряд вагомих висновків щодо механізмів збудження власної люмінесценції цих сполук в діапазоні енергій збудження, що відповідає зона-зонним електронним переходам. Основні особливості (смуги та провали) спектрів збудження власної люмінесценції сполук в області фундаментального поглинання (до початку мультиплікації електронних збуджень) формуються переходами із стелі валентної зони (утворена станами $\text{O } 2p$) до зони провідності (домінують стани $\text{Mo } 4d$). Роль електронних станів катіонів A у формуванні структури спектрів збудження є незначною, навіть у випадках кристалів CaMoO_4 та SrMoO_4 , де є доволі високою густина електронних станів катіонів у верхній частині валентної зони. Енергетичний поріг утворення розділених електронів та дірок E_{c-h} суттєво зміщений в бік високих енергій відносно значень E_g кристалів AMoO_4 ($A = \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}$). Наявність порогу можна пояснити низькою рухливістю електронів у нижній підзоні зони провідності, що не дозволяє

електронам вийти за межі сфери ефективної рекомбінації з генетично зв'язаними дірками. У випадку PbMoO_4 , делокалізовані стани катіонів Pb в енергетичній області стелі валентної зони забезпечують утворення додаткових просторових каналів провідності дірок у порівнянні з іншими молібдатами серії AMoO_4 .

Отже, як з'ясувалося, збудження власної люмінесценції кристалів молібдатів AMoO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Pb}$) та Li_2MoO_4 відбувається за посередництвом генетично зв'язаних електронів та дірок, які зв'язуються в екситони та висвічуються на тих же самих молібдатних групах MoO_4^{2-} , де і відбулося збудження. Розрахунки електронної структури дозволяють з'ясувати також роль кристалічних дефектів (вакансій та домішок різного типу) в процесах збудження та свічення власної люмінесценції, зокрема визначити, чи будь-які молібдатні групи кристалів можуть бути центрами власного свічення, чи тільки ті, що зазнають впливу дефектів. Таке визначення описане в наступних підрозділах, і ґрунтується на тісному поєднанні описаного вище розрахункового підходу з експериментальними дослідженнями.

1.2. Центри свічення та роль точкових дефектів у формуванні люмінесцентних властивостей кристалів ZnMoO_4

Для досліджень ролі дефектів в процесах люмінесценції кристалів молібдату цинка була синтезована серія зразків з різним ступенем дефектності. Методом твердофазного синтезу вирощено три типи полікристалічних зразків ZnMoO_4 , синтез яких відбувався при різних температурах відпалу – 750, 950 та 1000 °C (позначені далі в тексті як znmo-750 , znmo-950 та znmo-1000 відповідно). Температури відпалу зразків були обрані таким чином, щоб добитися суттєвого варіювання ступеню нестехіометричності співвідношення вхідних компонентів синтезу. Температура сублімації одного з компонентів синтезу - оксиду

молібдену MoO_3 становить $801\text{ }^\circ\text{C}$, і тому відпал при нижчій або вищій температурі забезпечує його надлишок або дефіцит, що, очевидно, може впливати на концентрації вакансій молібдену та кисню у вирощених зразках. Деталі щодо процедур синтезу та характеристики вирощених зразків ZnMoO_4 подано в роботах автора [277-279].

Результати досліджень вмісту катіонних елементів у вирощених зразках, одержані методом ICP-OES подано в Таб. 1.2. Як видно з таблиці, відпал при різних температурах призводить до суттєвої зміни співвідношення вмісту Zn/Mo в синтезованих зразках.

Таблиця 1.2. Вміст цинку і молібдену (% мас.) та співвідношення (мол.) вмісту Zn/Mo в синтезованих зразках ZnMoO_4 .

Зразок	znmo-750	znmo-950	znmo-1000	$(\text{ZnMoO}_4)^*$
Zn	29,27	28,72	28,95	29,014
Mo	41,89	41,58	40,16	42,585
Zn/Mo	1,026	1,014	1,058	1,0

*значення, що відповідають ідеальному за будовою кристалу.

Для розрахунків електронної структури кристалів молібдату цинку з дефектами використовувались надкомірки розміром $2 \times 2 \times 2$ елементарних комірок ідеального кристала ZnMoO_4 . Надкомірки містили 48 формульних одиниць ZnMoO_4 і мали розміри $\mathbf{a} = 13,9322\text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 16,741\text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 19,37\text{ \AA}$. Для моделювання кристала $\text{ZnMoO}_4:\text{V}_\text{O}$ з надкомірки був видалений один атом O. Один атом O та один найближчий до нього атом Zn були видалені із надкомірки для моделювання дефекту $(\text{V}_\text{O} + \text{V}_\text{Zn})$, і один Mo було замінено на W для розгляду випадку ізовалентної домішки заміщення W_Mo . Симетрію надкомірок в усіх випадках було понижено до тривіальної просторової групи P1.

В розрахунках також розглядалася інша кристалічна фаза молібдату цинка – $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, яку можна вважати дефіцитною відносно ZnMoO_4 за

оксидом молібдену MoO_3 . ЕК кристала $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ містить дві кристалографічно нееквівалентні молібдатні групи MoO_4 та один «відокремлений» атом О, який не належить до жодної з молібдатних груп кристала.

Оптимізація позицій ядер надкомірок $2 \times 2 \times 2$ кристала ZnMoO_4 з дефектами виконувалася в розрахунках DFT-методом псевдопотенціалу за допомогою програмного пакета CASTEP. Розрахунки ПГЕС кристалів ZnMoO_4 з дефектами та $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ проведено методом FP-LAPW за допомогою пакету WIEN2k (див. Розд. 2, п. 2.2.3). Деталі розрахунків та використані параметри методів описано в статті [277].

Спектри люмінесцентного свічення трьох вирощених зразків ZnMoO_4 , виміряні за допомогою обладнання SUPERLUMI подано на Рис. 1.12. Стрілками на Рис. 1.12 (а) позначено енергії реєстрації випромінювання E_{em} , використані при вимірюванні спектрів збудження люмінесценції (Рис. 1.13).

Як видно з Рис. 1.12, спектри всіх трьох зразків молібдату цинка, виміряні при $T = 8 \text{ K}$, виявляють декілька компонентів свічення. Найбільш інтенсивний компонент спостерігається в червоній області спектру (далі в тексті позначається як R-компонент). Положення максимуму цього компонента ($\sim 2,0 \text{ eV}$, або $\sim 620 \text{ nm}$) є однаковим для всіх трьох зразків і не залежить від енергії збудження (параметри розкладу спектрів свічення зразків на гаусіани при інших енергіях збудження можна знайти в статті автора [277]). Спектри також виявляють компоненти при вищих енергіях: один компонент в синій області спектру (з максимумом при $\sim 2,45 \text{ eV}$, або $\sim 505 \text{ nm}$) у випадку znmo-750 та два компоненти у випадках зразків znmo-950 і znmo-1000 , що досягають максимуму в зеленій та синій областях – при $\sim 2,25$ та $\sim 2,60 \text{ eV}$ (~ 550 та $\sim 475 \text{ nm}$) відповідно (далі в тексті ці компоненти свічення зразків згадуються як BG-компоненти). Червоний компонент домінує в спектрах зразка znmo-750 (має внесок понад 90% при всіх енергіях збудження), тоді як для znmo-950 та znmo-1000 внесок цього

компонента складає лише приблизно третю частину загальної площі під спектральною кривою.

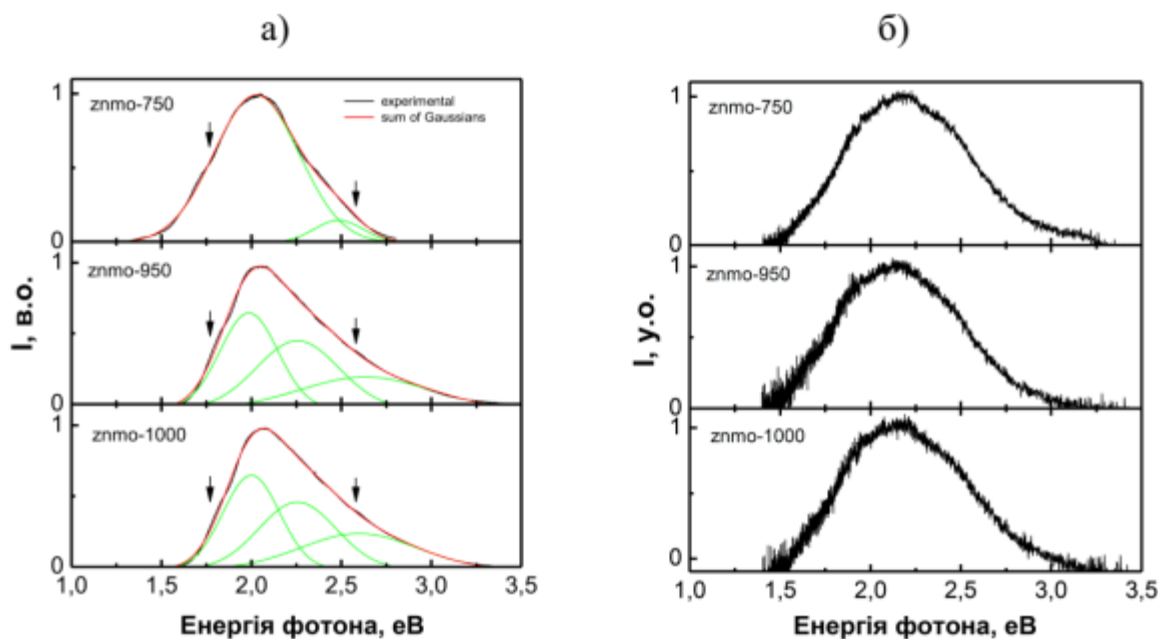


Рис. 1.12 - Спектри свічення люмінесценції зразків $ZnMoO_4$, одержані при $E_{ex} = 13,76$ eV та їх розклад на гаусіани, $T = 8$ (а) та 300 К (б).

При $T = 300$ К, для всіх трьох зразків є характерною мала інтенсивність люмінесцентного сигналу, проте їх спектри чітко виявляють загальне домінування R-компонента, яке супроводжуються досить помітними високоенергетичними «плечами» (див. Рис. 1.12 (б)).

Слід зауважити, що інші зразки кристалів $ZnMoO_4$, вирощені методом Чохральського та методами спонтанної кристалізації, також виявляють основний компонент свічення в червоній області спектру (при $\sim 2,0$ eV), разом із менш інтенсивними компонентами в синьо-зеленій області, як при збудженні люмінесценції у ВУФ діапазоні [246, 268, 280, 281], так і при збудженні рентгенівським випромінюванням [21, 23, 24].

Спектри збудження R- та BG-компонентів люмінесценції зразків $ZnMoO_4$, виміряні на устаткуванні SUPERLUMI, представлено на Рис. 1.13. На цьому рисунку спектри суміщено по шкалі інтенсивності таким

чином, щоб були добре видно особливості, притаманні тому чи іншому зразку.

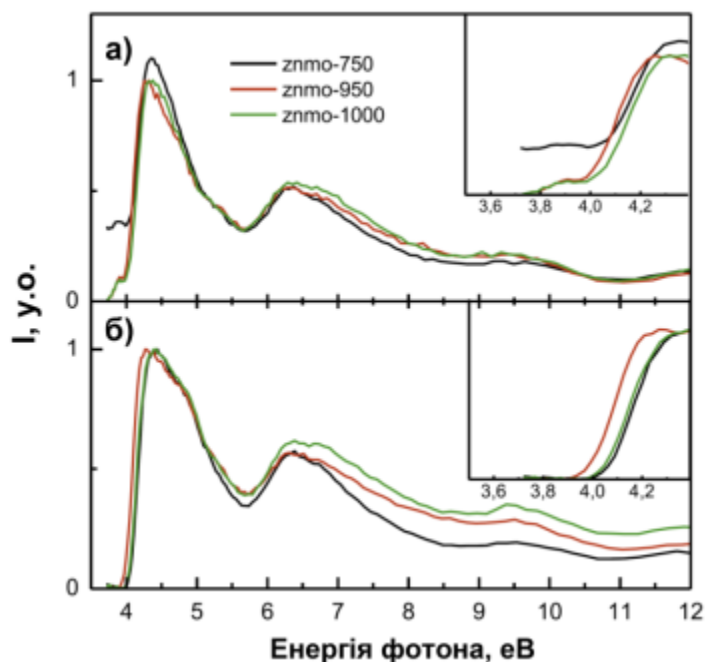


Рис. 1.13 - Спектри збудження червоного (а), $E_{em} = 1,77$ eV та синьо-зеленого (б), $E_{em} = 2,58$ eV компонентів люмінесценції зразків $ZnMoO_4$, виміряні при $T = 8$ К. На вставках подано низькоенергетичні краї спектрів.

Як видно з Рис. 1.13, всі наведені спектри збудження виявляють в області 3,6 - 12 eV досить схожі профілі (сукупність смуг та провалів), які, загалом, подібні до профілів відповідних спектрів інших зразків $ZnMoO_4$, представлених в літературних джерелах [250, 280, 281]. Різке підвищення інтенсивності спектрів збудження в діапазоні 4,1 - 4,3 eV було визначено раніше (див підрозд. 1.1) як енергетичний поріг процесів збудження, пов'язаних із зона-зонними переходами (нагадаємо, ширина щілини E_g кристала $ZnMoO_4$ була оцінена як 4,3 eV).

Як видно з Рис. 1.13 (а), у випадку спектрів збудження R-компонента, основна різниця між трьома зразками спостерігається при енергіях нижче 4,1 eV, тобто в енергетичній області поглинання дефектів. В діапазоні 3,7 - 4,1 eV інтенсивність збудження R-компонента зразка

znmo-750 в 4 - 5 разів перевищує відповідну інтенсивність збудження відповідного компонента двох інших зразків.

Вище 4,1 еВ, спектри збудження як R-, так і BG-компонентів всіх трьох зразків мають, загалом, подібні профілі, однак положення низькоенергетичних країв (таким терміном зручно називати область різкого зростання) спектрів для кожного зразка своє (див. вставки на Рис. 1.13). Для обох компонентів, спектральні положення низькоенергетичних країв спектрів збудження (4,0 - 4,2 еВ) корелюють із спектральними положеннями низькоенергетичних країв спектрів поглинання A , які наведено на Рис. 1.14.

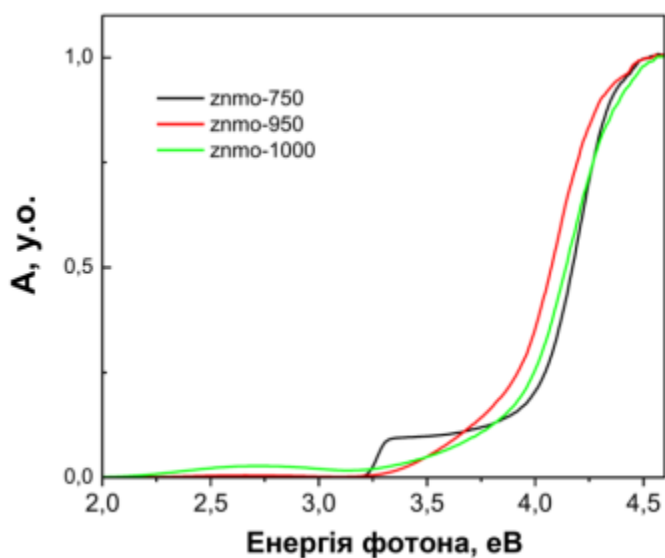


Рис. 1.14 - Спектри поглинання зразків $ZnMoO_4$, одержані шляхом вимірювання спектрів дифузного відбивання.

Беручи до уваги оцінене значення кристалла E_g кристалла $ZnMoO_4$ (4,3 еВ), можна прийти до висновку, що поглинання досліджених зразків в енергетичній області 4,0 - 4,2 еВ формується мілкими дефектами, наприклад, неконтрольованими домішками різного походження [250]. Концентрація таких дрібних дефектів є, очевидно, різною у зразках znmo-750, znmo-950 та znmo-1000, і тому їхні спектри A виявляють низькоенергетичні краї при різних енергіях. Можлива причина кореляції між спектрами збудження та поглинання, а також детальне порівняння

спектрів збудження R- та VG-компонентів між собою буде проведене нижче у цьому підрозділі.

Спектри збудження досліджених зразків молібдату цинка, виміряні при 300 K, мають приблизно такі ж профілі, що і при 8 K, однак проаналізувати ці спектри в деталях складно через їхню занадто малу інтенсивність (спектри збудження трьох зразків при кімнатній температурі наведено в роботі [277]). Тим не менш, вказані спектри чітко вказують на те, що і при кімнатній температурі R-компонент зразка $\text{ZnMoO}_4\text{-750}$ може збуджуватися через стани дефектів, тоді як VG-компонент $\text{ZnMoO}_4\text{-750}$, а також обидва компоненти зразків $\text{ZnMoO}_4\text{-950}$ та $\text{ZnMoO}_4\text{-1000}$ ефективно збуджуються лише при енергіях зона-зонних переходів, вище 4,3 eV.

Розраховані ПГЕС станів $\text{Mo } d$ ($W d$) та $\text{O } p$, що належать до певних молібдатних (вольфраматних) груп регулярних та «дефектних» кристалів молібдату цинку наведено на Рис. 1.15. Для зручності аналізу, початок відліку шкали енергій на цьому рисунку обрано на СВЗ відповідних кристалів. Для всіх випадків, окрім $\text{ZnMoO}_4\text{:V}_\text{O}$, обчислений рівень Фермі E_F збігається з СВЗ (положення E_F кристала з кисневою вакансією вказане стрілкою на рисунку).

У верхній частині Рис. 1.15 представлено ПГЕС станів $\text{Mo } d$ та $\text{O } p$, обчислені для трьох атомів Mo, що займають три кристалографічно нееквівалентні положення в ЕК ZnMoO_4 і, разом із сусідніми атомами O, формують відповідні нееквівалентні молібдатні групи, позначені як $\text{MoO}_4(1),(2)$ та $\text{MoO}_4(3)$.

В другій зверху частині Рис. 1.15 подано ПГЕС трьох різних молібдатних груп кристала з вакансією кисню $\text{ZnMoO}_4\text{:V}_\text{O}$. Перша з них – дефіцитна за киснем молібдатна групи MoO_3 . Друга - молібдатна група, найближча до MoO_3 , тобто група, яка після оптимізації геометрії має найменшу між'ядерну відстань Mo – Mo (4,4083 Å) до групи з дефіцитом кисню. За кристалографічним типом ця група відповідає групі $\text{MoO}_4(3)$ бездефектного кристала. Третя - молібдатна група, для якої відстань Mo –

Мо до групи MoO_3 (8,9626 Å) є найдовшою можливою в межах надкомірки $2 \times 2 \times 2$ кристала ZnMoO_4 . Ця третя група має кристалографічний тип $\text{MoO}_4(1)$.

Дві наступні частини Рис. 1.15 представляють стани Мо d і О p дефіцитної за киснем групи MoO_3 в кристалі з двохкансійним дефектом $\text{ZnMoO}_4:(V_{\text{O}} + V_{\text{Zn}})$, а також стани W d і О p групи WO_4 в кристалі $\text{ZnMoO}_4:\text{W}_{\text{Mo}}$. В нижній частині рисунка представлено стани двох кристалографічно нееквівалентних груп MoO_4 кристала $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, а також стани О p "відокремлених" атомів кисню цієї сполуки.

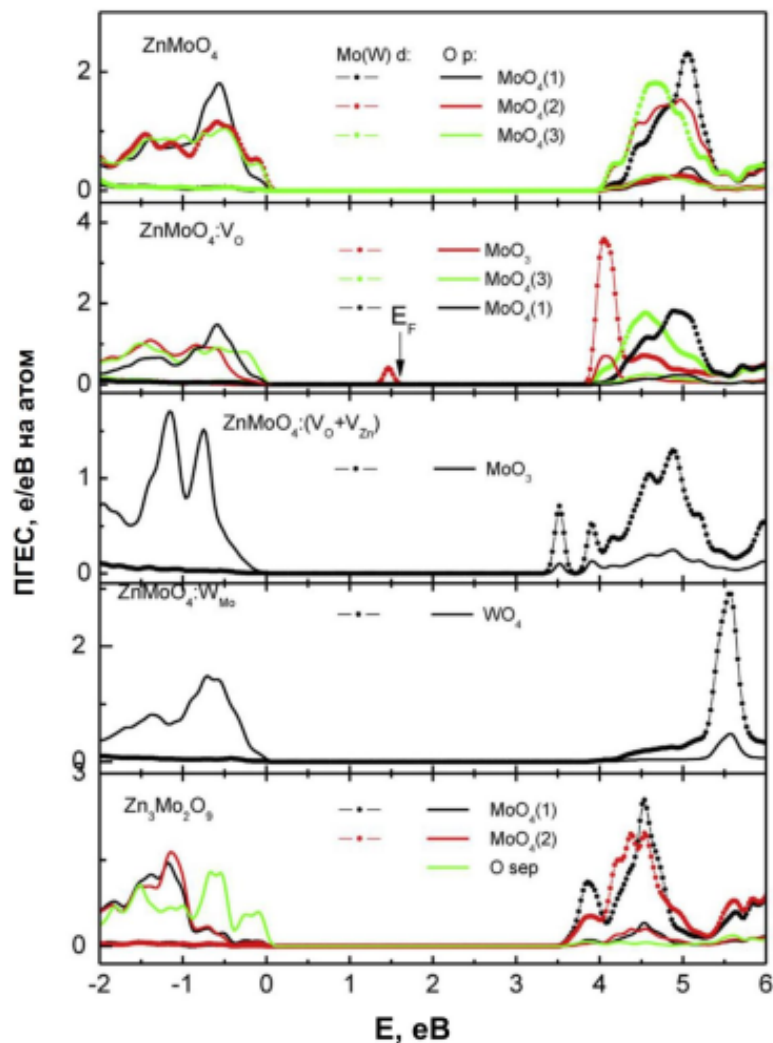


Рис. 1.15 – Розраховані ПГЕС станів Мо(W) d і О p атомів, що належать до різних оксианіонних груп (див. пояснення в тексті) бездефектних кристалів ZnMoO_4 (верхня частина), $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (нижня частина) та кристалів ZnMoO_4 з дефектами (інші частини).

Розраховані спектри поглинання досліджених кристалів подано на Рис. 1.16 (для зручності подальшого аналізу, спектри позначено як K^{total}). Спектри, представлені на рисунку, обчислювались за співвідношеннями (2.4) – (2.6), і при їх обчисленні була врахована величина DFT-недооцінки ширини забороненої зони (деталі обчислення наведено в роботі [277]).

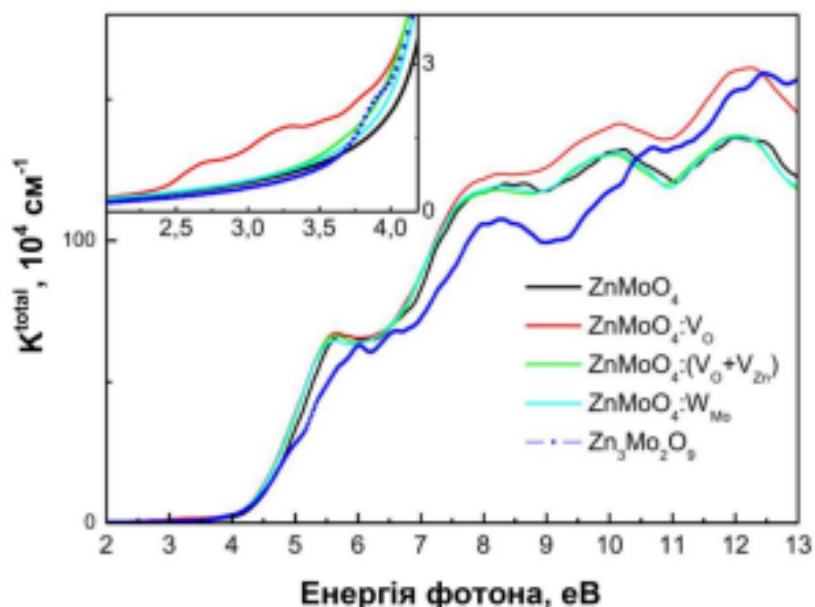


Рис. 1.16 - Розраховані спектри поглинання кристалів ZnMoO_4 , $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ та ZnMoO_4 з дефектами. Вставка ілюструє деталі низькоенергетичних країв спектрів.

На Рис. 1.17 представлено «парціальні» спектри поглинання K^{group} , обчислені для тих же самих молібдатних (вольфраматних) груп, ПГЕС яких представлено на Рис. 1.15. Обчислення спектрів K^{group} виконано за тими ж принципами, що і при обчисленні «парціальних» спектрів K^{TVB} , яке описане в попередньому підрозд. 1.2. При обчисленнях K^{group} враховувались переходи лише між станами атомів Mo(W) та O певних оксианіонних груп кристалів з усієї ВЗ на весь діапазон ЗП сполуки, наведений на Рис. 1.15. Для зручності аналізу, вертикальною штриховою лінією на Рис. 1.17 показано оцінене значення E_g кристала ZnMoO_4 (4,3 eВ).

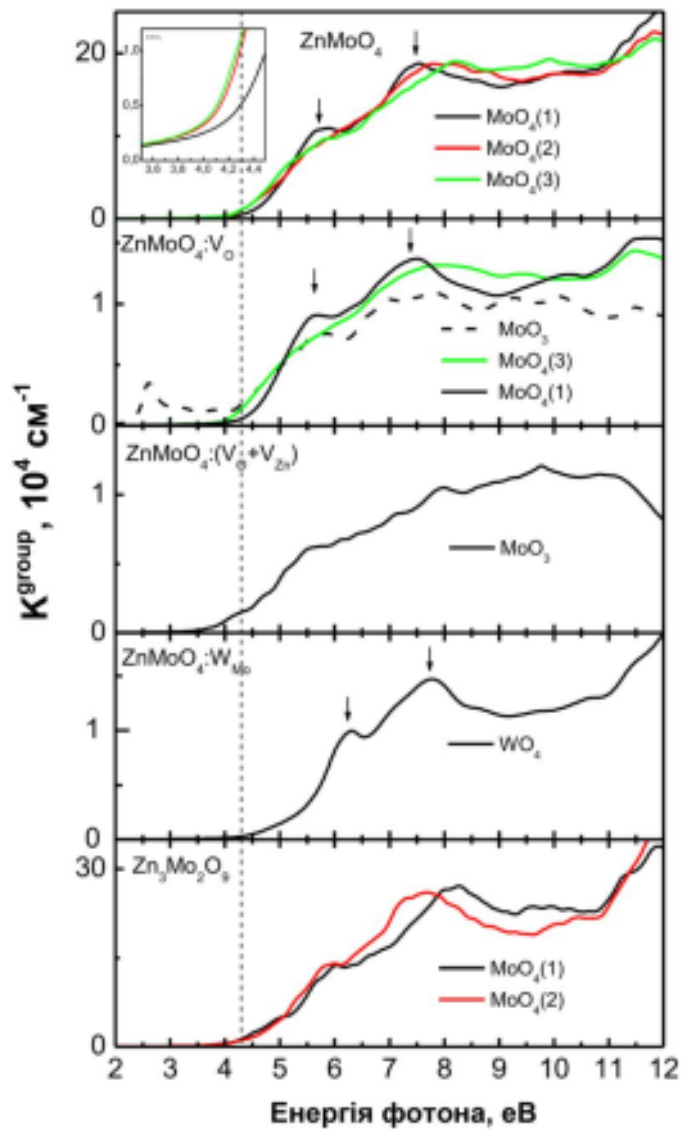


Рис. 1.17 - Розраховані «парціальні» спектри поглинання K^{group} , що відповідають різним молібдатним групам бездефектних кристалів ZnMoO_4 (верхня частина, вставка детально ілюструє низькоенергетичні краї спектрів), $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (нижня частина) та оксианіонним групам кристалу ZnMoO_4 з дефектами (інші частини).

Як видно з Рис. 1.16 (див. вставку), серед усіх розглянутих випадків, лише розрахунок для $\text{ZnMoO}_4:\text{V}_\text{O}$ показує існування помітних додаткових смуг поглинання значно нижче низькоенергетичного краю спектрів фундаментального поглинання (в діапазоні 2,5 - 4 еВ). Розрахункові дані на Рис. 1.17 чітко вказують на те, що ці додаткові смуги утворюються електронними переходами в дефіцитних за киснем молібдатних групах

MoO₃ кристала. Як показують результати щодо ПГЕС (див. Рис. 1.15), ці переходи відбуваються із заповнених станів вакансії кисню в зону провідності кристала. Однак, у випадку компенсації вакансії кисню вакансією катіону, додаткові смуги поглинання в області 2,5 - 3,5 еВ зникають, а натомість виникає інша смуга поглинання в області 3,5 - 3,9 еВ (див. Рис. 1.16 для ZnMoO₄:(V_O + V_{Zn})).

Як видно з Рис. 1.17, спектри поглинання K^{group} вольфраматних груп в кристалі ZnMoO₄:W_{Mo} характеризуються досить значним (на ~0,5 еВ) зсувом низькоенергетичного краю та двох піків (позначені вертикальними стрілками на рисунку) в бік більших енергій відносно відповідних особливостей спектрів молібдатних груп в бездефектному ZnMoO₄. Як видно із даних щодо ПГЕС (Рис. 1.15), такий зсув спектрів зумовлений значним збільшенням енергій переходів типу $Op \rightarrow Wd$ відносно енергій відповідних переходів $Op \rightarrow Mod$ в молібдатних групах. Отже, результати розрахунків показують, що дефектні вольфраматні групи WO₄ мають на ~0,5 еВ вищі енергії електронних переходів у порівнянні з молібдатними групами MoO₄ кристала ZnMoO₄. Слід зауважити, що така різниця між енергіями переходів у вольфраматних та молібдатних групах є типовою для всіх оксидних кристалів, незалежно від їх структури і катіонного складу, і зазвичай одержується в розрахунках електронної структури методами, що використовуюють наближення DFT (це також буде показано далі, в підрозд. 2.5).

Як видно з Рис. 1.16, низькоенергетична область спектру K^{total} кристала Zn₃Mo₂O₉ виявляє додаткову смугу в області 3,75 - 4,25 еВ. Однак, згідно даних на Рис. 1.17, ця додаткова смуга не пов'язана з поглинанням молібдатних груп сполуки. Спектри K^{group} обох молібдатних груп кристала Zn₃Mo₂O₉ мають низькоенергетичний край приблизно при тих же енергіях, що і відповідні спектри молібдатних груп бездефектного ZnMoO₄. Як видно з Рис. 1.15, стани $O p$ атомів кисню, що належать до молібдатних груп в Zn₃Mo₂O₉, дають суттєвий внесок лише при енергіях на

0,5 eV нижче СВЗ. Сама ж СВЗ кристала $Zn_3Mo_2O_9$ утворена станами O_p "відокремлених" атомів кисню. Отже, низькоенергетичний зсув краю поглинання кристала $Zn_3Mo_2O_9$ визначається, головним чином, переходами за участю станів «відокремлених» атомів O.

На Рис. 1.18 представлено ті ж самі спектри збудження люмінесценції, що і на Рис. 1.13, однак скомбіновані попарно – для R- та VG-компонентів кожного зразка. Спектри на Рис. 1.18 суміщено за інтенсивністю таким чином, щоб криві для двох компонентів кожного зразка максимально співпадали в області 8 - 15 eV (для зручності аналізу, діапазон вище 9 eV на рисунку не представлений). Подібність спектрів вище 8 eV фізично означає, що обидва компоненти випромінювання збуджуються за одними і тими ж механізмами, а саме, шляхом зона-зонних збуджень.

Низькоенергетичний край робочої області обладнання SUPERLUMI становить 3,72 eV, і тому спектри збудження R-компонентів при нижчих енергіях були одержані в додаткових вимірюваннях, проведених при $T = 4,2$ K (особливості суміщення спектрів описано в роботі [277]). Додаткові вимірювання підтвердили результат, отриманий при синхротронному збудженні: VG-компоненти зразків не збуджуються при енергіях нижче 3,7 eV. Для аналізу формування спектрів збудження, на Рис. 1.18 також наведено спектри поглинання A зразків, а вертикальною пунктирною лінією позначено положення величини E_g кристала $ZnMoO_4$ (4,3 eV).

З даних, представлених на Рис. 1.18, можна виділити певні закономірності, які є спільними для всіх трьох зразків:

а) і R-компонент, і VG-компоненти ефективно збуджуються при енергіях, що відповідають ділянці фундаментального поглинання, і мають подібні спектри збудження в цій області;

б) R-компонент також збуджується через стани дефектів, які енергетично знаходяться глибоко в забороненій зоні кристала;

в) додаткові смуги збудження R-компонента, загалом, корелюють із смугами поглинання дефектів в забороненій зоні сполуки.

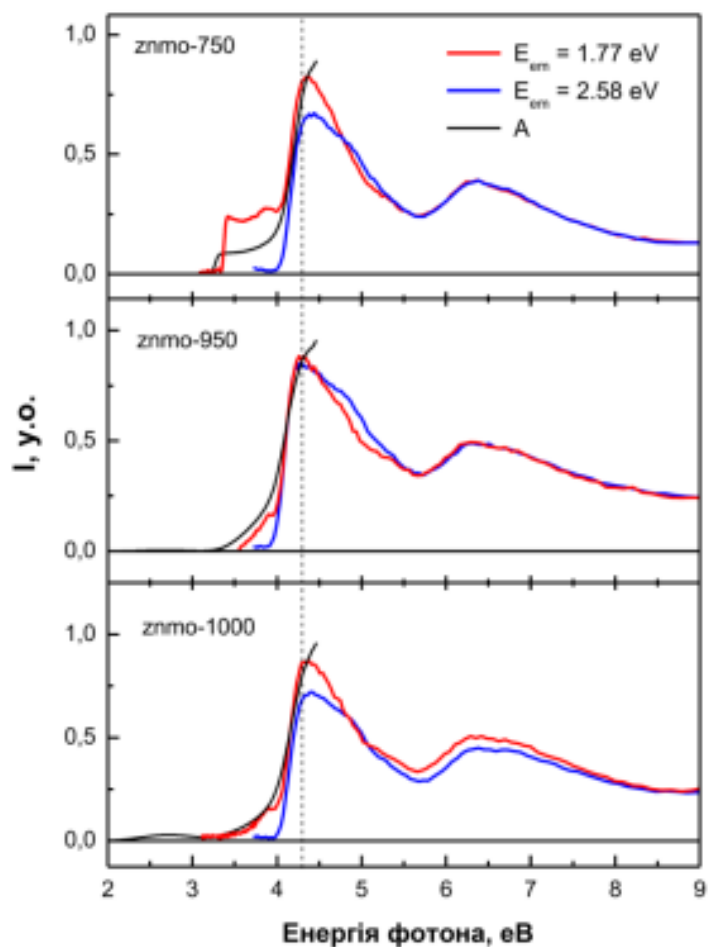


Рис. 1.18 - Спектри збудження червоного (R) та синьо-зеленого (BG) компонентів люмінесценції (відповідно, червоні та сині криві), $T = 8$ К та спектри поглинання A (чорні криві), $T = 300$ К зразків кристала $ZnMoO_4$.

Вищенаведені експериментальні факти можна пояснити, використовуючи результати розрахунків та загальні уявлення щодо центрів люмінесцентного свічення кристалів в $ZnMoO_4$, описані в підрозділі 1.1. Такі уявлення ґрунтуються на ідеї, що свічення власної люмінесценції кристалів молібдату цинку (як і інших молібдатів сімейства $AMoO_4$) генерується випромінювальними переходами в молібдатних групах кристалів. Отже, проаналізуємо наступні припущення.

Припущення 1). Як R-, так і BG-компоненти свічення $ZnMoO_4$ генеруються випромінювальними переходами з різних збуджених станів

одних і тих же молібдатних груп кристала. Подібні припущення неодноразово висувалися різними дослідниками. Наприклад, наявність двох компонентів у власному свіченні кристалів AXO_4 ($X = W, Mo$) пов'язувалось з переходами, відповідно, із синглетних та триплетних збуджених станів в основні стани оксианіонних груп кристалів [245]. Або ж, за альтернативною версією, існування двох компонентів пояснювалось Ян-Теллерівським розщепленням одних і тих же збуджених станів молібдатних груп, з яких відбувається випромінювальний перехід в основний стан [268, 280].

Однак, якщо прийняти подібне припущення, то не можливо буде пояснити експериментальні дані по збудженню люмінесценції, представлені на Рис. 1.18. А саме, чому R-компоненти добре збуджуються через стани дефектів, що знаходяться глибоко в забороненій зоні $ZnMoO_4$, а VG-компоненти - через стани таких дефектів не збуджуються. Якщо б центри свічення R- і VG-компонентів були одні і ті ж, то обидва компоненти повинні були б однаково ефективно збуджуватися (або не збуджуватися) через стани глибоких дефектів, і це би мало проявитися як подібність спектрів збудження в області 3 - 4 еВ. Однак, цього не спостерігається.

Припущення 2). R- та VG-компоненти формуються випромінювальними переходами в різних кристалографічно нееквівалентних молібдатних групах кристала $ZnMoO_4$ (припущення було вперше запропоноване в роботі [268]).

Як показують розрахунки, спектри K^{group} нееквівалентних груп $MoO_4(1)$, $MoO_4(2)$ та $MoO_4(3)$ кристалу $ZnMoO_4$ мають різні енергетичні положення низькоенергетичних країв, і ця різниця може досягати $\sim 0,2$ еВ (див. Рис. 1.17). Така різниця свідчить про те, що енергії переходів із збуджених в основні стани нееквівалентних молібдатних груп можуть різнитися на декілька десятків еВ. Однак, приписуючи VG-компонент, наприклад, групам типу $MoO_4(1)$, а R-компонент – групам $MoO_4(2)$ та/або

$\text{MoO}_4(3)$, буде не можливо пояснити, чому свічення груп $\text{MoO}_4(1)$ ефективно збуджується через стани глибоких дефектів, а свічення двох груп іншого типу – ні. Отже, віднесення походження R- і BG-компонентів до кристалографічно нееквівалентних молібдатних груп кристала ZnMoO_4 суперечить експериментальним даним.

Припущення 3). Було запропоноване в роботі [268]: R- та BG-компоненти свічення ZnMoO_4 можуть бути пов'язані з відповідно MoO_4 та WO_4 групами в кристалі, тобто BG-компоненти генеруються вольфраматними групами, утвореними неконтрольованими домішками вольфраму W_{Mo} .

Як уже зазначалося, енергії переходів в домішкових групах WO_4 є на $\sim 0,5$ еВ вищими у порівнянні з відповідними енергіями молібдатних груп бездефектного кристала (див. Рис. 1.17 та відповідний текст). Беручи до уваги різницю в положеннях піків R- та BG-компонентів ($\sim 0,5$ еВ), що спостерігається в експерименті (див. Рис. 1.12), можна вважати, що результати розрахунків не суперечать такому припущенню.

Однак, експериментальні дані не підтверджують припущення 3). Енергетичні положення низькоенергетичних країв спектрів збудження BG-компонентів трьох зразків (див. вставку на Рис. 1.13 (б)) корелюють з положеннями низькоенергетичних країв спектрів поглинання A цих зразків (див. Рис. 1.14). Це означає, що BG-компонент в області 4,1 - 4,3 еВ ефективно збуджується через стани мілких дефектів, концентрація яких в зразках znmo-750 , znmo-950 та znmo-1000 є різною. Однак, такі мілкі дефекти та неконтрольовані домішки W_{Mo} мають низьку концентрацію в кристалі, і мають бути суттєво розділеними в просторі. І тому, передачу енергії збудження люмінесценції від мілких дефектів до можливих центрів свічення WO_4 слід вважати малоімовірною.

На додаток до вищенаведених міркувань, існують і інші, цілком обґрунтовані заперечення щодо «вольфраматного» походження BG-компонента ZnMoO_4 [268]. Таким чином, припущення 3) слід відкинути.

Припущення 4). Беручи до уваги низькоенергетичний зсув (на $\sim 0,5$ eВ) спектрального положення R-компонента відносно положення BG-компонента, цілком обґрунтованим виглядає припущення щодо «дефектної» природи червоного компонента свічення $ZnMoO_4$. Тобто, BG-компонент молібдату цинку є типовим для кристалів AXO_4 ($X = Mo, W$) свіченням екситонів, що локалізуються на регулярних молібдатних групах кристала, тоді як R-компонент формується випромінювальними переходами в певних центрах, пов'язаних з дефектами. Така ідея не є новою: низькоенергетичні компоненти свічення кристалів AXO_4 неодноразово пов'язувалися з дефектами, наприклад, з дефіцитними за киснем групами XO_3 [282]. Однак, існують також і обґрунтовані заперечення щодо «дефектного» походження R-компонента люмінесценції $ZnMoO_4$ [257, 268, 283].

Заперечення ґрунтуються на тому, що як правило, «дефектні» компоненти люмінесценції кристалів AXO_4 найбільш ефективно збуджуються в додаткових смугах нижче краю фундаментального поглинання і менш ефективно - в енергетичній області зона-зонних переходів. Однак R-компонент $ZnMoO_4$, навпаки, більш ефективно збуджується вище краю фундаментального поглинання. Чи є можливість узгодити цей факт із «дефектним» походженням компонента?

Розглянемо це питання докладніше. Як видно з Рис. 1.18, для всіх трьох зразків, R-компонент збуджується в і області зона-зонних переходів, і через глибокі дефектні стани. В залежності від зразка, додаткові «дефектні» смуги спектра збудження R-компонента спостерігаються при різних енергіях. У випадку зразка $zpmo-750$ така додаткова смуга збудження спостерігається поблизу 3,5 eВ, тоді як у випадках $zpmo-950$ і $zpmo-1000$ – при $\sim 3,9$ eВ. Така різниця в положеннях смуг означає, що додаткові смуги збудження R-компонента можуть утворюватися дефектами *різного* типу, концентрація яких варіюється в залежності від зразка. Однак, спектральні характеристики R-компонента, зокрема,

положення піку та напівширина, є однаковими для всіх трьох зразків. Тому, є всі підстави припустити, що центри свічення, що породжують R-компонент в зразках znmo-750, znmo-950 та znmo-1000 мають *одну і ту ж природу*.

Отже, беручи до уваги експериментальні дані, можна сформулювати наступні характеристики центрів свічення R-компонента $ZnMoO_4$: а) R-компоненти у всіх зразках породжуються аналогічними центрами свічення; б) при збудженні нижче краю фундаментального поглинання ці центри збуджуються через глибокі дефектні стани, які можуть мати різну природу в різних зразках; в) при збудженні в області зона-зонних переходів центри свічення R-компонента збуджуються за тими ж самими механізмами, що і центри BG-компонента $ZnMoO_4$.

На нашу думку, вищезазначеним характеристикам центрів задовольняють молібдатні групи кристала, розташованими поруч з дефектами. Такі групи можуть зазнавати впливу дефектів, і тому мати менші енергії випромінювальних переходів порівняно з відповідними енергіями регулярних молібдатних груп, що забезпечуватиме низькоенергетичний зсув максимуму R-компонента відносно максимуму BG-компонента. У той же час, при зона-зонних збудженнях, такі групи можуть збуджуватися за тими ж механізмами збудження, що і регулярні молібдатні групи кристала, які є центрами свічення BG-компонента, і наслідком цього є подібність спектрів збудження R- і BG-компонентів при енергіях вище E_g . А також, для таких груп є можливою ефективною передачею енергії збудження від дефектів що знаходяться поруч, і тому смуги поглинання дефектів проявляються в спектрах збудження R-компонента при енергіях нижче E_g . Переліченими властивостями можуть характеризуватися молібдатні групи, розташовані поруч вакансій кисню в $ZnMoO_4$.

Отже, припустимо, що R-компонент свічення $ZnMoO_4$ генерується переходами в групах MoO_4 , які є найближчими сусідніми до дефіцитних

за киснем груп MoO_3 . Групи MoO_3 характеризуються додатковими смугами поглинання поблизу 3 еВ (див. Рис. 1.17), і тому є підстави вважати, що додаткова смуга поглинання зразка znmo-750 , що спостерігається в області 3,2 - 3,5 еВ (див. Рис. 1.14), утворюється групами MoO_3 . У цьому випадку, додаткові смуги в спектрі збудження R-компонента зразка znmo-750 , що спостерігаються нижче 4 еВ (див. Рис. 1.18) можна пояснити поглинанням дефіцитних за киснем груп MoO_3 з подальшою передачею енергії збудження до найближчих сусідніх груп MoO_4 . В кристалах з кисневими вакансіями $\text{ZnMoO}_4:\text{V}_\text{O}$, що розглядалися в розрахунках, такими сусідніми можуть бути групи типу $\text{MoO}_4(1)$ та $\text{MoO}_4(3)$. Як видно з Рис. 1.17, низькоенергетичні краї спектрів K^{group} таких груп в кристалі $\text{ZnMoO}_4:\text{V}_\text{O}$ на $\sim 0,3$ еВ зміщені в бік менших енергій відносно відповідних особливостей спектрів регулярних молібдатних груп в бездефектному ZnMoO_4 . Такий зсув краю спектрів K^{group} показує, що групи MoO_4 , які знаходяться поруч MoO_3 , характеризуються меншими енергіями переходів, ніж регулярні молібдатні групи кристала, і саме цим можна пояснити різницю в положеннях максимумів R- та VG-компонентів.

Разом з тим, загальна подібність спектрів K^{group} груп $\text{MoO}_4(1)$ і $\text{MoO}_4(3)$ в кристалі $\text{ZnMoO}_4:\text{V}_\text{O}$ в області 4 - 12 еВ до відповідних спектрів молібдатних груп бездефектного ZnMoO_4 (див. Рис. 1.17) вказує на те, що при зона-зонних збудженнях і групи MoO_4 , розташовані поруч MoO_3 , і регулярні групи MoO_4 кристала, які не містять в оточенні жодних дефектів, будуть збуджуватися за аналогічною схемою (зв'язування в екситони генетично споріднених електронів і дірок та випромінювальна анігіляція екситону на тих же молібдатних групах кристала, де і відбулося збудження – див. підрозділ 1.1). І з цієї причини, спектри збудження R- і VG-компонентів практично співпадають, коли енергії збудження перевищують E_g кристала.

Слід зауважити, що в разі існування дефіциту молібдену у вирощених зразках (див. Табл. 1.2), слід також розглянути альтернативну

версію походження R-компонента. При такому дефіциті, в зразках молібдату цинка, вирощених методом твердофазного синтезу можуть існувати мікрровключення фази $Zn_3Mo_2O_9$, які не детектуються методом XRD [277], і саме вони можуть породжувати «дефектні» компоненти люмінесценції. Однак, як видно з Рис. 1.17, спектри K^{group} молібдатних груп фази $Zn_3Mo_2O_9$ не зміщені в бік менших енергій відносно відповідних спектрів регулярних молібдатних груп кристалу $ZnMoO_4$. Отже, енергії випромінювальних переходів у молібдатних групах гіпотетичних мікрровключень фази $Zn_3Mo_2O_9$ не будуть меншими за енергії відповідних переходів в регулярних молібдатних групах $ZnMoO_4$. Таким чином, подібну версію походження R-компонента слід відхилити, оскільки енергії переходів, що генерують R- і BG-компоненти, мають бути, очевидно, різними.

Таким чином, описаний вище спільний аналіз розрахункових та експериментальних результатів дозволив з'ясувати природу компонентів свічення власної люмінесценції кристалів $ZnMoO_4$ та роль сукупності найбільш розповсюджених дефектів в оптичних та люмінесцентних процесах, що відбуваються в цій сполуці.

Синьо-зелені спектральні компоненти свічення $ZnMoO_4$, розташовані в області 2,2 – 2,7 еВ формуються випромінювальною анігіляцією екситонів, автолокалізованих на регулярних молібдатних групах кристала MoO_4 . Червоний компонент свічення $ZnMoO_4$, що досягає максимуму в околі 2 еВ, пов'язаний із існуванням дефектів, оскільки формується випромінювальними переходами в групах MoO_4 , які розташовані поблизу кисневих вакансій. При енергіях збудження нижче краю фундаментального поглинання, червоний компонент свічення $ZnMoO_4$ збуджується через стани дефіцитних за киснем груп MoO_3 , що розташовані в забороненій зоні кристала, з подальшою передачею енергії збудження до найближчих сусідніх груп MoO_4 , які є центрами свічення. При енергіях збудження вище краю фундаментального поглинання (в області зона-

зонних переходів), червоний та синьо-зелені компоненти люмінесценції $ZnMoO_4$ збуджуються за аналогічними механізмами (зв'язування в екситони генетично споріднених електронів і дірок та випромінювальна анігіляція екситону на тих же регулярних молібдатних групах кристала, де і відбулося збудження).

Електронні переходи в дефіцитних за киснем молібдатних групах MoO_3 утворюють додаткові смуги поглинання кристалу $ZnMoO_4$ поблизу 3 еВ, і ці смуги зникають, якщо вакансії кисню компенсуються вакансіями цинку на сусідньому катіонному вузлі. Енергії електронних переходів в домішкових групах WO_4 кристала $ZnMoO_4$ зміщені на $\sim 0,5$ еВ в бік більших енергій відносно енергій переходів регулярних молібдатних груп кристала, і тому стани вольфраматних груп не беруть участі у процесах свічення люмінесценції. Мікрровключення фази з дефіцитом оксиду молібдену $Zn_3Mo_2O_9$ може призвести до появи додаткових смуг поглинання нижче краю фундаментального поглинання $ZnMoO_4$ (поблизу 4 еВ), однак стани молібдатних груп цієї фази не беруть участі в процесах свічення люмінесценції.

Подібний спільний аналіз результатів розрахунків та експериментальних даних застосовано для з'ясування природи компонентів свічення власної люмінесценції кристала молібдату свинцю $PbMoO_4$, яке описане в наступному підрозділі.

1.3. Природа центрів свічення кристалів $PbMoO_4$

Для з'ясування природи смуг свічення, механізмів формування смуг поглинання та інших особливостей люмінесцентних процесів в кристалах молібдату свинцю, окрім $PbMoO_4$, в розрахунках та експериментах розглядався інший кристал з тими ж катіонами, але іншого складу та структури – подвійний молібдат свинцю Pb_2MoO_5 . До складу кристалу $PbMoO_4$ входять молібдатні групи MoO_4 , які існують у вигляді

спотворених тетраєдрів симетрії S_4 (всі чотири відстані $Mo - O$ є рівними). Кристал Pb_2MoO_5 також містить квазітетраєдричні молібдатні групи MoO_4 (всі відстані $Mo - O$ різні), а крім того – нескінчені зигзагоподібні ланцюги $Pb - O$ вздовж кристалографічного напрямку c . Кожен п'ятий атом кисню в ґратці Pb_2MoO_5 належить до ланцюгів $Pb - O$, тоді як решта атомів кисню – до груп MoO_4 . Порівняння результатів, одержаних для випадків двох кристалів, що містять одні і ті ж катіони та аніони, але мають різні особливості кристалічної будови, дозволило сформулювати ряд обґрунтованих висновків щодо формування люмінесцентних властивостей основного об'єкта уваги – молібдату свинцю $PbMoO_4$.

Зразки кристалів $PbMoO_4$ та Pb_2MoO_5 , обрані для експериментальних досліджень, були вирощені методом Чохральського (деталі процедури вирощування та післяростової обробки зразків наведено в роботах [284-287]).

При збудженні синхротронним випромінюванням з λ_{ex} в діапазоні 90 - 330 нм кристали $PbMoO_4$ виявляють інтенсивну смугу люмінесцентного свічення в зеленій спектральній області з положенням максимуму при ~ 530 нм (2,33 еВ) (див. Рис. 1.19 (а)).

Спектри люмінесценції з подібним положенням максимуму та напівшириною спостерігалися при низьких температурах і для інших зразків $PbMoO_4$ [288-291]. Як видно з Рис. 1.19, при $\lambda_{ex} = 200$ та 225 нм основна смуга свічення $PbMoO_4$ супроводжується добре вираженим «плечем» на короткохвильовому схилі. Наявність такого «плеча», очевидно, вказує на присутність додаткового компонента у фіолетовій ділянці спектру з максимумом при ~ 420 нм (компонент зображений на Рис. 1.19 (а) пунктирною лінією).

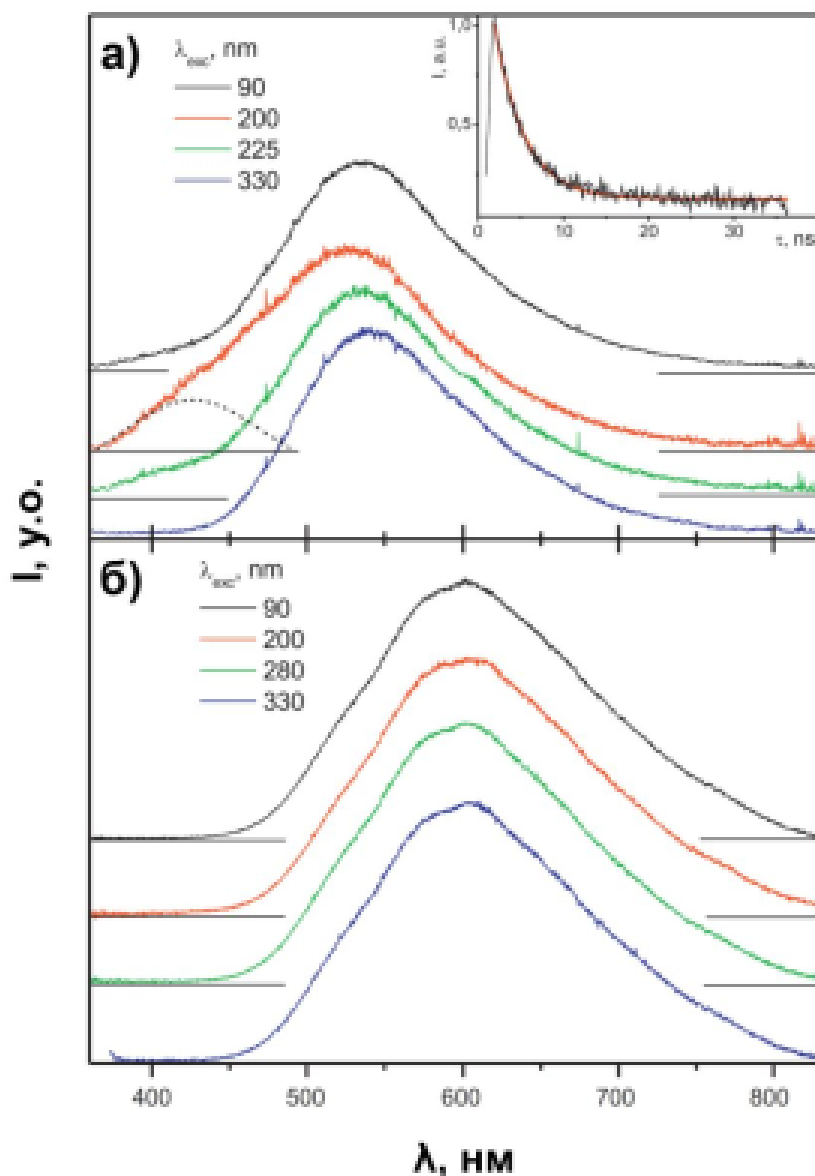


Рис. 1.19 - Спектри свічення люмінесценції кристалів RbMoO_4 (а) та Rb_2MoO_5 (б), одержані при різних довжинах хвиль збудження (вказані на рисунку), $T = 8$ К. Вставка: профіль затухання люмінесцентного сигналу, вимірний при $\lambda_{\text{ex}} = 200$ нм та $\lambda_{\text{em}} = 400$ нм (чорна лінія) та його апроксимація експоненційною залежністю (червона лінія).

Додаткова смуга у фіолетовій області (пік близько 400 нм) також спостерігалася і для деяких інших зразків RbMoO_4 , вирощених методом Чохральського [288, 292].

Фіолетовий компонент свічення RbMoO_4 характеризується швидкою (наносекундною) кінетикою затухання люмінесцентного сигналу (див. вставку на Рис. 1.19 (а)). Профіль затухання добре апроксимується

експоненційною залежністю $I(t)=I_0\exp(-t/\tau)$ із сталою затухання $\tau = 3,5 \pm 0,2$ нс. Подібне наносекундне значення сталої затухання фіолетового компонента ($\tau = 10 \pm 3$ нс) було одержане для інших зразків PbMoO_4 [288]. Наші дослідження не виявили наносекундних компонентів затухання для основного (зеленого) компонента свічення PbMoO_4 у всій дослідженій області довжин хвиль збудження (цей факт узгоджується з літературними даними [291]).

Як видно з Рис. 1.19 (б), кристали Pb_2MoO_5 виявляють інтенсивну смугу свічення в жовто-червоній ділянці спектру, яка має максимум при ~ 600 нм (2,05 еВ). На короткохвильовому схилі смуги свічення можна побачити невиразне, однак цілком помітне «плече» в області 500 - 550 нм, яке проглядається при всіх значеннях λ_{ex} . Наявність такого плеча свідчить про існування додаткових малоінтенсивних компонентів свічення Pb_2MoO_5 в цій спектральній ділянці. Слід зауважити, що згідно літературних джерел, полікристалічні зразки Pb_2MoO_5 виявляють смугу свічення в зеленій області з положенням максимуму при 530 нм [293], яка є подібною до основної смуги свічення PbMoO_4 . Наносекундних компонентів затухання люмінесценції кристалів Pb_2MoO_5 нами не було виявлено.

Спектри збудження люмінесценції кристалів PbMoO_4 та Pb_2MoO_5 представлено на Рис. 1.20. Для обох сполук, спектри, одержані при синхротронному збудженні на устаткуванні SUPERLUMI, чітко вказували на те, що низькоенергетичні краї смуг збудження виходять за межі робочого діапазону SUPERLUMI (3,7 еВ або 330 нм). З цієї причини, низькоенергетичні частини спектрів (діапазон 3 – 4.2 еВ) були виміряні на обладнанні НДЛ «Спектроскопія конденсованого стану речовини» за допомогою ксенонової лампи (деталі таких вимірювань та процедура суміщення спектрів наведені в статті [284]).

Як видно з Рис. 1.20 (а) (див. криві для $\lambda_{\text{ex}} = 500$ і 600 нм), в спектрах збудження зеленого компонента люмінесценції PbMoO_4 спостерігаються дві інтенсивні смуги з максимумами при 3,4 еВ (365 нм) та 3,95 еВ (315

нм). Слід зауважити, що основні особливості цих спектрів є подібними до особливостей відповідних спектрів збудження інших зразків молібдатів свинцю, вирощених методом Чохральського, зокрема, за положеннями максимумів смуг збудження [294] та загальним профілем кривої в області 4 - 12 еВ [291].

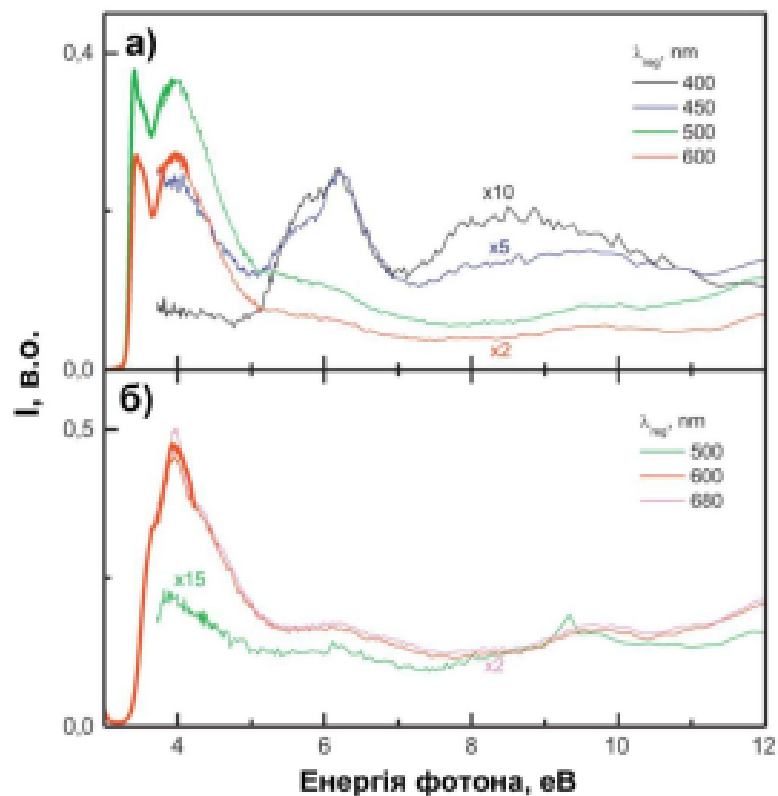


Рис. 1.20 - Спектри збудження люмінесценції кристалів PbMoO_4 (а) та Pb_2MoO_5 (б), $T = 8 \text{ K}$ (довжини хвиль реєстрації вказані на рисунку). Частина спектрів, виміряні при збудженні ксеноновою лампою, позначено товстими лініями.

Спектри збудження головного (зеленого) та високоенергетичного (фіолетового) компонентів люмінесценції PbMoO_4 суттєво відрізняються. Основна смуга збудження фіолетового компонента розташована при значно вищих енергіях і досягає максимуму при 6,2 еВ (див. криву для $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ на Рис. 1.20 (а)). Ця смуга збудження має виразне плече в околі 5,7 еВ (220 нм). Фіолетовий компонент також характеризується широкою

смугою збудження в області 7 - 9 еВ, і ця смуга не має чітких аналогів у спектрах збудження зеленого компонента.

Спектри збудження кристала Pb_2MoO_5 мають подібні спектральні профілі для всіх зазначених довжин хвиль реєстрації $\lambda_{\text{ем}}$ (див. Рис. 1.20 (б)). Основна смуга збудження Pb_2MoO_5 досягає максимуму при 3,95 еВ (315 нм), що відповідає положенню максимуму смуги збудження зеленого компонента світіння PbMoO_4 . У той же час, профіль основної смуги збудження Pb_2MoO_5 відрізняється від випадку PbMoO_4 – в ньому добре помітні два «плеча» з обох боків від максимуму. Крім того, в спектрах збудження Pb_2MoO_5 відсутній пік 3,4 еВ, який спостерігається у випадку PbMoO_4 .

Розрахунки електронної структури ідеальних за будовою кристалів PbMoO_4 та Pb_2MoO_5 виконано методом FP-LAPW (застосовані наближення та розрахункові параметри методу можна знайти в статтях [284, 285]). Розраховані ПГЕС обох кристалів подано на Рис. 1.21. ПГЕС атомів кисню (O^{ch}), що належать до ланцюгів Pb - O в кристалі Pb_2MoO_5 , подані на цьому рисунку у вигляді окремих кривих.

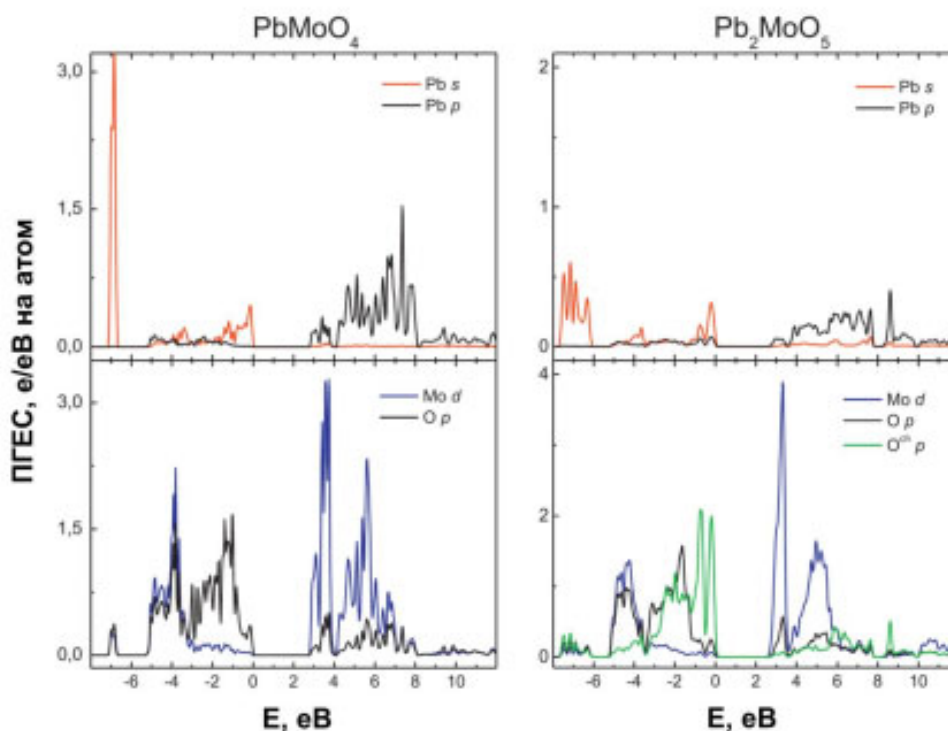


Рис. 1.21 - Розраховані ПГЕС кристалів PbMoO_4 та Pb_2MoO_5 .

Як видно з Рис. 1.21, розподіли ПГЕС катіонів Pb в PbMoO₄ та Pb₂MoO₅ суттєво різняться. У випадку Pb₂MoO₅, стани Pb *s* утворюють окрему підзону ВЗ в області від -8 до -6 еВ. Така підзона є набагато вужчою у випадку кристала PbMoO₄, де її ширина складає лише ~0.5 еВ. Така суттєва різниця в розподілах ПГЕС може бути пояснена наявністю двох кристалографічно нееквівалентних позицій катіонів свинцю в гратці Pb₂MoO₅ на відміну від PbMoO₄, де така позиція лише одна.

Внесок станів Mo *d* на ділянках ВЗ та ЗП є, загалом, подібним для обох кристалів, і в обох сполуках ці стани домінують на ДЗП. Розподіл станів O *p* атомів кисню, що належать до молібдатних груп також є подібним у випадках PbMoO₄ та Pb₂MoO₅. Однак атоми кисню O^{ch}, що належать до ланцюгів Pb – O кристала Pb₂MoO₅, формують СВЗ цієї сполуки, а атоми кисню молібдатних груп, навпаки, мають значно менший внесок поблизу стелі її валентної зони.

Згідно загально розповсюджених уявлень, основний (зелений) компонент свічення кристалів PbMoO₄, як і інших молібдатів AMoO₄, виникає внаслідок випромінювальної анігіляції екситонів, локалізованих на молібдатних групах кристала [288]. Немає підстав ставити під сумнів таке походження зеленого компонента в досліджених нами зразках PbMoO₄, оскільки ці зразки виявляють практично ті ж самі спектральні характеристики люмінесценції, що і всі інші описані в літературі зразки кристалів молібдату свинцю, синтезовані методом Чохральського.

Збуджені стани молібдатних груп MoO₄ в молібдатах, зазвичай, аналізуються в систематиці багатоелектронних станів, яка існує у випадку тетраедричної групи симетрії, навіть якщо в кристалах симетрія цих груп є нижчою (дані щодо структури молібдатних груп в молібдаті свинцю наведено на початку цього підрозділу). Поширеність такого підходу пов'язана з тим, що молекулярні аніони XO₄²⁻ (X = Cr, Mo, W) у «вільному» стані (тобто, в рідкому середовищі або у вакуумі) характеризуються симетрією правильного тетраедра, і описуються

точковою групою симетрії T_d . В такій систематиці, основним станом груп XO_4^{2-} є синглетний стан 1A_1 , а найнижчими збудженими – група синглетних ${}^1T_{1,2}$ та триплетних станів ${}^3T_{1,2}$ [295].

Вважається, що основний (зелений) компонент свічення молібдату свинцю утворюється випромінювальними переходами з вироджених триплетних станів ${}^3T_{1,2}$ в основний стан 1A_1 молібдатних груп MoO_4 , тоді як короткохвильовий (фіолетовий) компонент свічення PbMoO_4 приписувався переходам з синглетних станів молібдатних груп ${}^1T_{1,2} \rightarrow {}^1A_1$ [288]. Як вважалося в заданій роботі, синглетні стани груп ${}^1T_{1,2}$ розташовані вище за енергіями, ніж триплетні стани ${}^3T_{1,2}$, переходи ${}^1T_2 \rightarrow {}^1A_1$ є дозволеними за правилами відбору, і тому вони можуть генерувати швидкі наносекундні компоненти люмінесценції. Малоінтенсивні компоненти у синьо-фіолетовій ділянці спектру з характеристичним параметром затухання τ близько 10 нс також спостерігалися для кристалів CaMoO_4 [259] та CdMoO_4 [296]. Для обох цих сполук, відповідні компоненти свічення також були віднесені до переходів із синглетних станів молібдатних груп ${}^1T_{1,2} \rightarrow {}^1A_1$ (схему конфігураційних кривих станів груп MoO_4 в систематиці точкової групи симетрії T_d можна знайти, наприклад в [259]).

Як показують наші результати (див. Рис. 1.20 (а) та відповідний текст), основна смуга збудження фіолетового компонента люмінесценції PbMoO_4 розташована на ~ 2 еВ вище, ніж найбільш інтенсивні смуги збудження зеленого компонента кристалу. Цей факт узгоджується з думкою, що збуджені стани фіолетового компонента розташовані при вищих енергіях відносно збуджених станів зеленого компонента. Отже, на нашу думку, представлені тут дані щодо люмінесцентної спектроскопії зразків PbMoO_4 підтверджують припущення, що процеси збудження люмінесценції та випромінювання фіолетового компонента PbMoO_4 відбуваються за участі синглетних станів ${}^1T_{1,2}$ молібдатних груп кристала.

Як було виявлено в наших дослідженнях, фіолетовий компонент люмінесценції виявляють лише ті зразки PbMoO_4 , які були вирощені при орієнтації напрямку росту 30° відносно осі c кристала. Кристали, для яких напрямок росту був паралельним осі c виявляли лише зелений компонент люмінесценції. Як було встановлено [297], орієнтація напрямку росту відносно осей кристала впливає на концентрацію дефектів росту в зразках PbMoO_4 , вирощених методом Чохральського. Тому є підстави пов'язати фіолетовий компонент свічення з PbMoO_4 наявністю (або відсутністю) певних точкових дефектів.

Отже, беручи до уваги вищенаведені міркування, можна прийняти наступний механізм формування фіолетового компонента свічення PbMoO_4 . Він обумовлений випромінювальними переходами із синглетних збуджених станів $^1T_{1,2}$ в основний стан 1A_1 молібдатних груп, які зазнають впливу певних дефектів ґратки кристала (конкретний тип цих дефектів на даний момент є невідомим).

Формування спектрів збудження люмінесценції кристала PbMoO_4 в області енергій збудження вище 3,7 еВ (в робочому діапазоні SUPERLUMI) було з'ясоване в аналізі, який описано в підрозд. 1.1. Нагадаємо, що згідно одержаних висновків, смуги збудження в спектральній області зона-зонних переходів формуються, по суті, переходами в збуджені стани молібдатних груп кристала (електрони і дірки, утворені внаслідок міжзонного переходу на певній регулярній молібдатній групі кристала зв'язуються в екситони, які анігілюють з випромінюванням на тій же молібдатній групі, де і відбулося збудження). Отже, інтенсивний пік в спектрах збудження PbMoO_4 з максимумом при $\sim 4,0$ еВ, як і решта особливостей, що спостерігаються в спектрах при вищих енергіях (див. Рис. 1.20 (а)) формуються переходами в молібдатних групах кристала.

Природу низькоенергетичної смуги в спектрі збудження зеленого компонента люмінесценції PbMoO_4 , яка характеризується доволі вузьким

піком при $\sim 3,4$ еВ (див. див. Рис. 1.20 (а)) встановити складніше. Однак, порівняльний аналіз наведених вище результатів досліджень для випадків PbMoO_4 і Pb_2MoO_5 дозволяє зробити деякі припущення щодо природи цієї смуги збудження.

Згідно нашої оцінки, ширина забороненої зони кристала PbMoO_4 складає 3,3 еВ (див. підрозд. 1.1, Табл. 1.1), і цілком логічно припустити, що пік в спектрі збудження при 3,4 еВ формується зона-зонними переходами, тобто для пояснення його природи можна використовувати результати розрахунків електронної зонної структури кристала. Як видно з Рис. 1.20, такий пік в спектрах збудження відсутній у випадку кристала Pb_2MoO_5 . Згідно даних ПГЕС (див. Рис. 1.21), вміст станів $\text{Pb } p$ на ділянці ДЗП кристалів PbMoO_4 і Pb_2MoO_5 суттєвою різняться. Як видно з Рис. 1.21, в нижніх підзонах ЗП, які мають енергетичну ширину ~ 1 еВ, середній рівень густини станів $\text{Pb } p$ для кристала PbMoO_4 є втричі більшим за відповідний рівень густини у випадку Pb_2MoO_5 . Отже, можна припустити, що смуга з максимумом при 3,4 еВ в спектрі збудження основного (зеленого) компонента люмінесценції PbMoO_4 формується переходами в катіонах свинцю (зазвичай, позначаються як $\text{Pb } 6s \rightarrow \text{Pb } 6p$) з подальшою передачею енергії збудження до сусідніх молібдатних груп, які є центрами свічення цього компонента.

Слід зауважити, що ідея щодо участі переходів типу $\text{Pb } 6s \rightarrow \text{Pb } 6p$ у формуванні низькоенергетичних вузьких піків в спектрах збудження та відбивання кристалів PbXO_4 ($X = \text{Mo}, \text{W}$) не є новою ([291, 298, 299]). Однак, природа подібних піків, у більшості випадків, пов'язувалась із проявом екситонних ефектів. Детальна дискусія з цього приводу представлена в статті [284].

Як уже зазначалося вище, спектри свічення люмінесценції кристалів Pb_2MoO_5 , представлені на Рис. 1.19 (б), виявляють малоінтенсивне «плече» на короткохвильовому схилі, що може свідчити про наявність додаткових компонентів з максимумом, приблизно при тих же довжинах хвиль, де

спостерігається максимум основного (зеленого) компонента свічення кристала PbMoO_4 . Разом з тим, як видно з Рис. 1.19 (а), коротко- та довгохвильові схили смуги свічення PbMoO_4 не є «дзеркально симетричними» відносно положення максимуму: спектр дещо «затягнутий» в довгохвильову область (це особливо помітно при $\lambda_{\text{ex}} = 330$ нм). Явного довгохвильового «плеча» в цьому спектрі немає, однак, дивлячись на рисунок, цілком можна передбачити існування в спектрах PbMoO_4 слабких додаткових компонентів з максимумами поблизу 600 нм. Тобто, компонентів, які формують основну смугу свічення Pb_2MoO_5 (максимум при 600 нм, див. Рис. 1.19 (б)). Крім того, спектри збудження люмінесценції кристалів Pb_2MoO_5 і PbMoO_4 (зеленого компонента – у випадку останнього) є досить подібними в усій ділянці, за винятком області низькоенергетичного піку PbMoO_4 при 3,4 еВ (див. Рис. 1.20). Така подібність спектральних властивостей двох сполук може означати, що центри свічення в них є подібними. Тобто, найбільш імовірно, центрами свічення Pb_2MoO_5 є молібдатні групи, хоча в цьому кристалі вони мають іншу симетрію, ніж в PbMoO_4 (див. вище).

Деякі додаткові міркування щодо природи смуг свічення та ролі «відокремлених» атомів кисню O^{ch} в оптичних і люмінесцентних процесах кристала Pb_2MoO_5 представлено в статті [284].

В наступному підрозділі описано застосування розрахунків електронної структури разом з аналізом широкої сукупності експериментальних даних до пояснення формування оптичних та люмінесцентних властивостей кристалів молібдату літію Li_2MoO_4 .

1.4. Роль електронних станів дефектів в процесах поглинання, люмінесценції та передачі енергії люмінесцентного збудження в кристалах молібдату літію Li_2MoO_4

Для з'ясування ролі дефектів в процесах люмінесценції та поглинання в кристалах молібдату літію було вирощено серію зразків монокристалів Li_2MoO_4 з різним ступенем дефектності. Експериментальними методами досліджено оптико-люмінесцентні властивості вирощених зразків, а також розрахована електронна структура кристалів Li_2MoO_4 , що містять найбільш розповсюджені типи дефектів. Порівняльний аналіз одержаних експериментальних та розрахункових результатів дозволив суттєво доповнити уявлення щодо конкретних механізмів люмінесценції та перетворення енергії збудження в кристалах молібдату літію, які є перспективними сцинтиляційними матеріалами.

Для експериментальних досліджень методом Чохральського було вирощено три типи зразків Li_2MoO_4 . Зразок типу I був вирощений за допомогою подвійної кристалізації з циліндричної частини кристалічних буль зразка типу II. Зразок типу II був вирощений з шихти чистотою 99.99 %, а зразок типу III – із застосуванням сировини чистотою 99.5 % (деякі деталі щодо процедури вирощування, методик характеристикації вирощених кристалів та обладнання, за допомогою якого досліджувалась люмінесценція і поглинання зразків, представлено в роботах [300-304]).

Результати досліджень морфології поверхні вирощених кристалів Li_2MoO_4 , одержані за допомогою SEM-мікроскопа, показали, що поверхня зразка типу I не виявляє особливостей, які би свідчили про її значну неоднорідність. Разом з тим, поверхня зразка типу III була неоднорідною, - вона містила пористі ділянки. Розмір пор варіювався від 0,5 до 5 - 10 мкм. Причиною виникнення пор в зразку III, як вважається, були газові включення в процесі вирощування кристалу, що виникли внаслідок існування великої кількості домішок у вихідній сировині.

1.4.1. Походження свічення кристалів Li_2MoO_4

Люмінесцентні властивості кристалів Li_2MoO_4 при збудженні синхротронним випромінюванням в енергетичному діапазоні краю фундаментального поглинання та в області зона-зонних переходів є добре вивченими [280]. В проведених дослідженнях була підтверджена провідна роль електронних станів молібдатних груп MoO_4 в процесах свічення власної люмінесценції кристалу. Для з'ясування ролі дефектів у формуванні додаткових смуг люмінесценції та поглинання нами було проведено спектрально-люмінесцентні дослідження вирощених зразків при збудженні потужними лазерами з довжинами хвиль 266 та 325 нм (4,65 та 3,81 еВ), які забезпечують збудження люмінесценції через стани дефектів в забороненій зоні кристала (нагадаємо, величина E_g кристалу Li_2MoO_4 була оцінена раніше як 4,9 еВ, див. підрозд. 1.1, Таб. 1.1).

Спектри рентгенолюмінесценції зразків Li_2MoO_4 типу I та III являють собою широку смугу з максимумом при 550 нм (див. Рис. 1.22 (a)). Як видно з рисунка, спектри двох зразків незначно відрізняються між собою за положеннями максимумів, однак спектральні криві досить помітно різняться в області короткохвильового схилу. Така різниця свідчить про те, що смуги є комплексними – складаються з декількох компонентів, і внесок цих компонентів є різним для двох зразків.

Найбільш точне співпадіння апроксимаційної та експериментальних кривих для обох зразків дає розклад на три Гаусових компоненти з положеннями максимумів $E_{\text{max}} = 1,90, 2,25$ та $2,56$ еВ ($\sim 650, 550$ та ~ 480 нм відповідно, всі ці компоненти наведено на Рис. 1.22). При цьому, зсув короткохвильового краю спектру зразка III відносно відповідного краю для зразка I, що спостерігається на рисунку, може бути пояснений зменшенням інтенсивності компонента з $E_{\text{max}} = 2.56$ еВ.

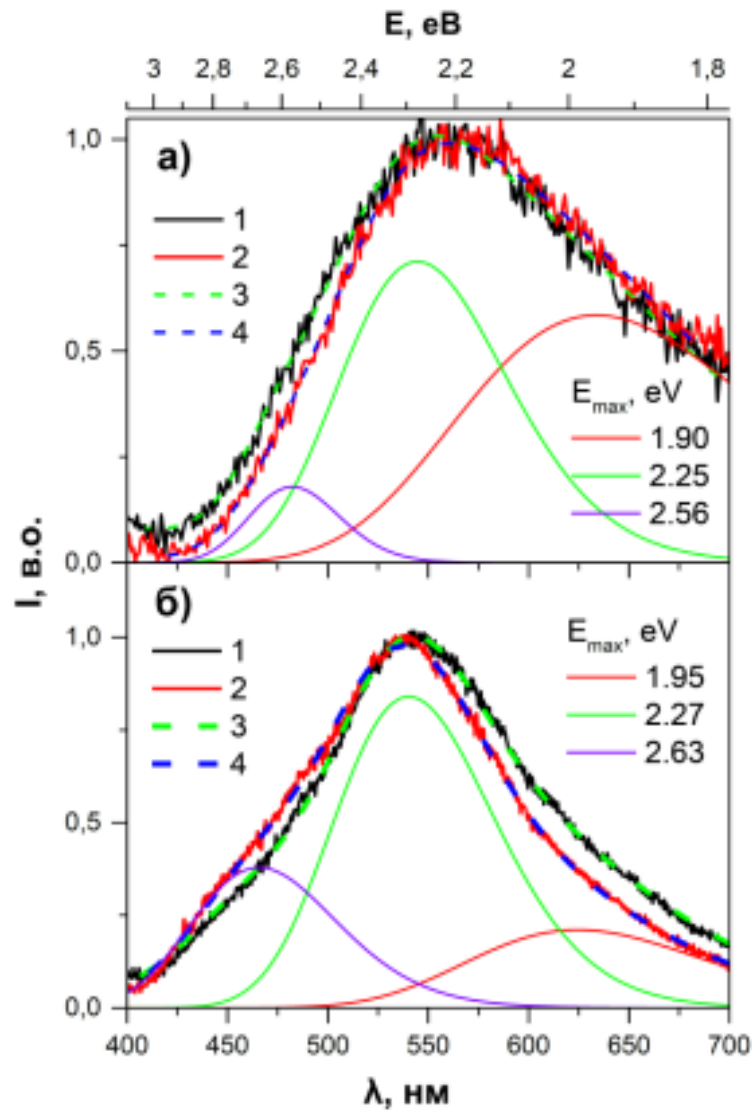


Рис. 1.22 – Спектри свічення люмінесценції зразків кристалів Li_2MoO_4 типу I (1) та III (2), виміряні при збудженні рентгенівськими променями при $T = 10 \text{ K}$ (а) та лазерним випромінюванням з $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ при $T = 14 \text{ K}$ (б) та їх апроксимація (3, 4) сумою гаусових кривих з положеннями максимумів E_{max} , наведеними на рисунку.

При збудженні лазерним випромінюванням з $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$, спектри свічення обох зразків є, загалом, подібними, однак мають різні положеннями коротко- та довгохвильових схилів (див. Рис. 1.22 (б)). Обидва спектри добре апроксимуються трьома Гаусовими компонентами з параметрами $E_{\text{max}} = 1,95, 2,27$ та $2,63 \text{ eV}$. Є всі підстави вважати, що це – ті ж самі компоненти, що проявляються в спектрах при рентгенівському

збудженні (Рис. 1.22 (а)). Різниця в положеннях максимумів кожного з трьох компонентів між випадками лазерного та рентгенівського збудження не перевищує 0,07 eV – величину, що знаходиться в межах похибки процедури апроксимації. При цьому, як видно з рисунка, при переході від рентгенівського до лазерного збудження відбувається суттєвий перерозподіл відносної інтенсивності компонентів: зростає внесок в загальний спектр від короткохвильового компонента з $E_{\max} = 2,63$ eV і зменшується внесок від довгохвильового компонента з $E_{\max} = 1,95$ eV. В спектрах, одержаних для $\lambda_{\text{ex}} = 266$ нм, при переході від зразка I до III збільшується інтенсивність короткохвильового та зменшується інтенсивність довгохвильового компонентів свічення люмінесценції.

Таким чином, довгохвильовий і короткохвильовий компоненти люмінесценції молібдату літію, на відміну від головного компонента з $E_{\max} = 2,27$ eV: а) суттєво змінюють внесок в спектри обох зразків при переході від рентгенівського до лазерного збудження з $\lambda_{\text{ex}} = 266$ нм; б) змінюють відносну інтенсивність при переході від зразка I до зразка III. Отже, беручи до уваги, що зразки I і III мають різний ступінь дефектності, походження довго- і короткохвильових компонентів люмінесценції кристалу Li_2MoO_4 слід пов'язати з дефектами. Тоді як головний компонент, що досягає максимуму при 550 нм, найбільш імовірно, формується за загально розповсюдженим механізмом свічення власної люмінесценції кристалів молібдатів, який пов'язується з висвічуванням екситонів, автолокалізованих на молібдатних групах [280].

Спектри люмінесцентного свічення зразків I і III при збудженні лазерним випромінюванням з $\lambda_{\text{ex}} = 325$ нм наведено на Рис. 1.23. Як з'ясувалося, зразок типу III виявляє різні спектри свічення, якщо промінь світлового збудження попадає на різні області його поверхні (відповідні спектри представлено на Рис. 1.23 (б) та (в)).

Задовільна апроксимація експериментальних кривих свічення зразка I досягається при розкладі на 6 гаусіанів (див. Рис. 1.23 (а)). Спектри зразка

III також добре апроксимуються 6-ма гаусіанами з тими ж положеннями максимумів (для зручності сприйняття даних, ці положення наведено на Рис. 1.23 вертикальними штриховими лініями). Однак, в спектрах зразка III існують додаткові компоненти люмінесценції, які знаходяться в різних спектральних областях для різних ділянок поверхні зразка (порівн. Рис. 1.23 (б) та (в)).

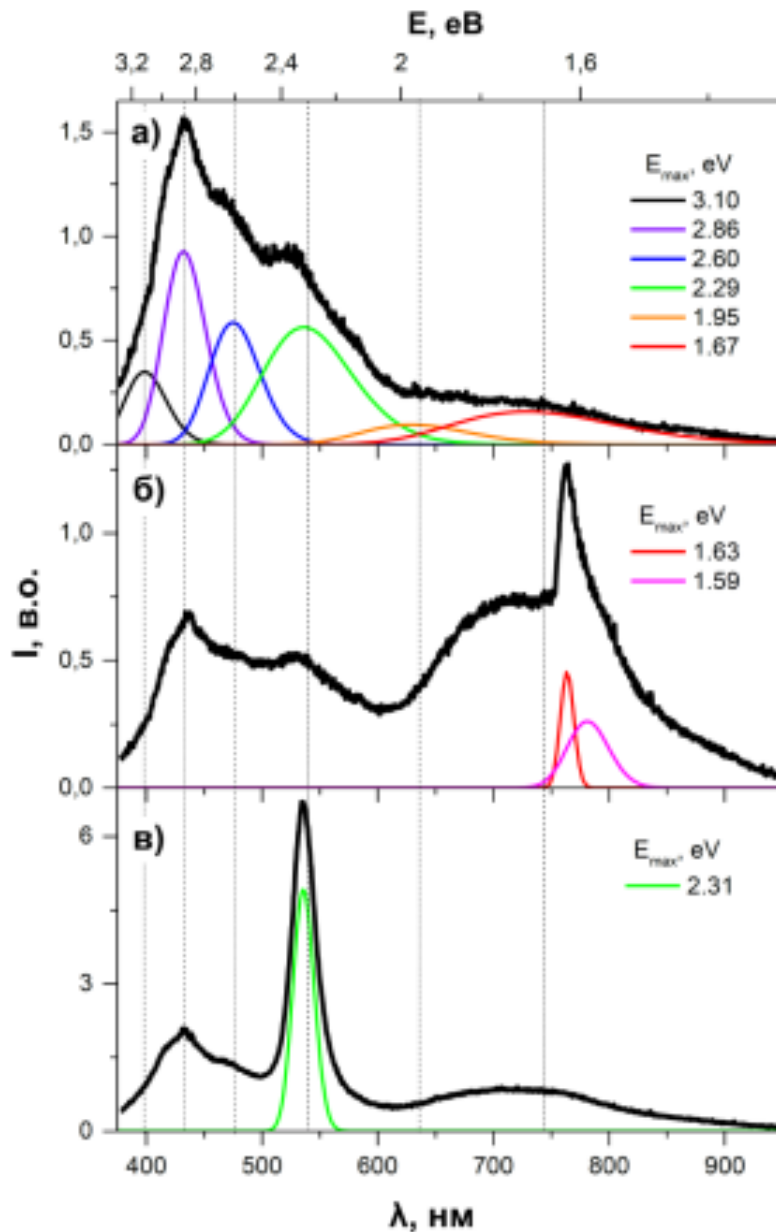


Рис. 1.23 – Спектри люмінесценції зразків кристалів Li_2MoO_4 типу I (а) і двох різних областей поверхні зразка типу III (б, в), $\lambda_{ex}=325$ нм, $T = 15$ К (положення максимумів гаусових компонентів розкладу спектрів E_{max} наведено на рисунку).

Представлені вище експериментальні результати дозволяють зробити певні висновки щодо природи спостережених компонентів люмінесценції кристалів Li_2MoO_4 . «Синьо-зелені» спектральні компоненти з максимумами при 2,29 та 2,60 еВ спостерігаються при всіх типах збудження – рентгенівському та обох лазерних з $\lambda_{\text{ex}} = 266$ та 325 нм, а також проявляються в інших зразках кристалів молібдату літію, описаних в літературних джерелах [15, 25, 280, 305, 306]. Тому ці компоненти, найбільш імовірно, пов'язані з випромінюванням основних центрів власної люмінесценції молібдату літію – молібдатними групами MoO_4 . Спектральні компоненти у фіолетовій ділянці спектра, з максимумами при 2,86 та 3,10 еВ спостерігаються лише при $\lambda_{\text{ex}} = 325$ нм, однак їхній внесок у спектри не залежить від ступеню дефектності зразка. Цілком можливо, що «фіолетові» компоненти пов'язані випромінювальними переходами з вищих за енергіями збуджених станів молібдатних груп. Як було показано в попередньому підрозд. 1.3, «фіолетові» компоненти свічення молібдатів PbMoO_4 [284], CaMoO_4 [259] та CdMoO_4 [296] можуть бути пов'язані з випромінювальними переходами із синглетних збуджених станів $^1\text{T}_{1,2}$ в основний стан $^1\text{A}_1$ молібдатних груп кристалів.

Внесок в загальний спектр від «червоного» та «помаранчевого» компонентів люмінесценції з максимумами при 1,95 та 1,67 еВ є суттєво більшим при збудженні в спектральній області глибоких дефектних станів (325 нм), ніж при збудженні в області мілких дефектів (266 нм). Також цей внесок залежить від ступені дефектності зразків Li_2MoO_4 : в найбільш чистому зразку I він суттєво менший, ніж у випадку зразка III (див. Рис. 4.23). Тому «дефектна» природа «червоного» та «помаранчевого» компонентів свічення зразків молібдату літію не має викликати сумнівів.

Виникнення додаткових піків в спектрах люмінесценції зразка типу III в зеленій та червоній ділянках спектру, які представлені у вигляді гаусіанів на Рис. 1.23 (б) та (в), очевидно, можна вважати випадковим

наслідком значного ступеню дефектності зразка III або специфічних умов його росту.

Ми припускаємо, що додаткові компоненти в червоній області ($E_{\max} = 1,63$ та $1,59$ eV) можуть бути пов'язані із наявністю неконтрольованих домішок Cr^{3+} . На користь такого припущення свідчить те, що в спектрах легуваних іонами хрому молібдатів та вольфраматів $M^I Al(XO_4)_2$ ($M^I = Na, K; X = Mo, W$) можуть проявлятися вузькі R-лінії свічення іонів Cr^{3+} поблизу 740 нм ($1,67$ eV), а одна зі смуг збудження цієї люмінесценції припадає на область $290 - 370$ нм [307, 308]. Отже, якщо неконтрольовані домішки Cr^{3+} існують в зразку III, то вони можуть бути ефективно збуджені лазерним випромінюванням з $\lambda_{ex} = 325$ нм.

Альтернативною версією походження додаткових «червоних» компонентів свічення зразка III може бути люмінесценція центрів, які зустрічаються в метал-органічних напівпровідниках. Наприклад, у випадку кристалів $CH_3NH_3PbI_3$, до складу яких входять метилові групи $-CH_3$, спостерігається подвійна смуга в області $1,45 - 1,70$ eV з максимумами компонентів при $1,58$ та $1,65$ eV ($\lambda_{ex} = 532$ нм, $T = 77$ K) [309]. Додатковий «зелений» компонент зразка III ($E_{\max} = 2,31$ eV) також може бути віднесений до люмінесценції органічних молекул. Досить близькою до нього за спектральними характеристиками є смуга люмінесценції органічної сполуки $C_6H_5CO_2$ [310].

1.4.2. Енергії іонізації точкових дефектів та природа кривих висвічування ТСЛ

Одним з найважливіших питань для розуміння особливостей сцинтиляційних процесів в кристалах Li_2MoO_4 в криогенній області температур (мілі-Кельвін) є природа мілких дефектних станів в забороненій зоні кристала. Незважаючи на проведені дослідження температурних кривих висвічування та спектрів ТСЛ [26, 280], наразі

існують лише не підтверджені припущення щодо того, які саме дефекти можуть формувати мілкі або глибокі центри захоплення носіїв заряду (електронів чи дірок) в Li_2MoO_4 . Щоб розібратися в цьому питанні, ми використали розрахункову методику, яка дозволяє за допомогою *ab-initio* розрахунків визначити енергії іонізації точкових дефектів шляхом обчислення їхніх перехідних рівнів $\epsilon(q'|q)$. Такі обчислення виконано для сукупності дефектів різного типу: натуральних вакансій, ізо- та аліовалентних домішок заміщення, міжвузлових домішок (загалом 28 дефектів та їх комбінацій). Дефекти було змодельовано в надкомірках розміром $1 \times 2 \times 2$ ЕК кристала, які містили 72 ФО Li_2MoO_4 . Додатково проведено експериментальні дослідження ТСЛ вирощених зразків Li_2MoO_4 .

Криві ТСЛ зразків Li_2MoO_4 типу I та III представлено на Рис. 1.24. Після першого вимірювання ТСЛ, зразок I помутнів (що не спостерігалось для зразка III), і при повторному вимірюванні виявив пики ТСЛ в іншому температурному діапазоні. Крім того, при повторному вимірюванні спостерігалось зниження інтенсивності люмінесцентного сигналу зразка I в ~ 25 разів. Інтенсивність ТСЛ зразка III не змінювалась при повторному вимірюванні, і була в ~ 3 рази нижчою, ніж у випадку зразка I при першому вимірюванні.

Енергетичні параметри глибини пасток носіїв заряду E_a були визначені загальновідомим методом аналізу початкових ділянок температурних кривих висвічування, представлених на Рис. 1.24. Результати аналізу подано в Таб. 1.3.

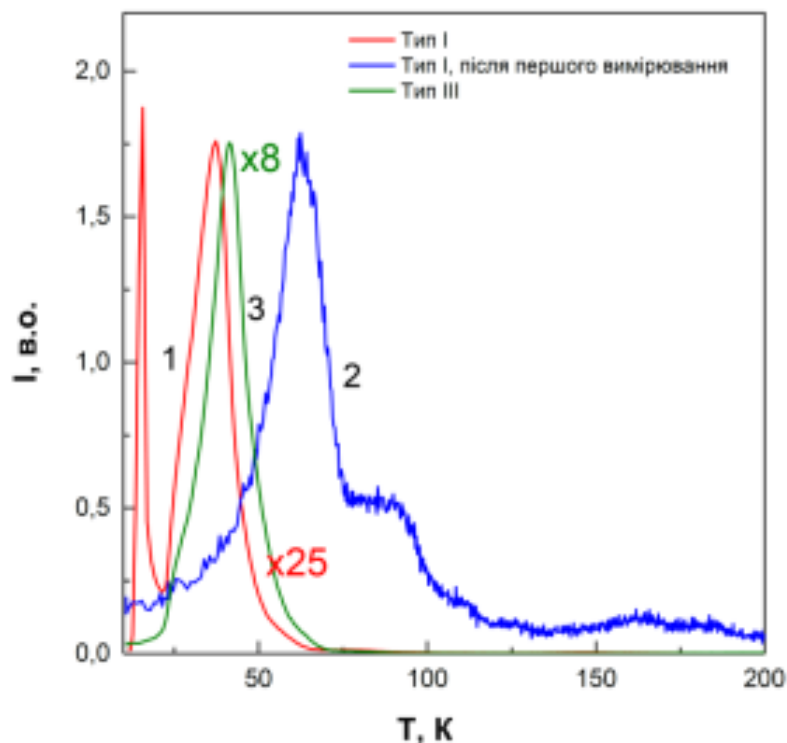


Рис. 1.24 – Криві висвічування ТСЛ зразків кристалу Li_2MoO_4 типу I (при першому (1) та другому вимірюваннях (2)) та типу III (3).

Таблиця 1.3. Температурні положення піків ТСЛ та визначені енергії активації E_a пасток заряду в зразках кристалу Li_2MoO_4 .

Зразок	Тип I		Тип III
	(перше вимірювання)	(друге вимірювання)	
T, K	15	37	41
E_a , eV	0,0288	0,0098	0,0111

З Рис. 1.24 видно, що в досліджених зразках в діапазоні температур 10 - 70 K спостерігається декілька піків ТСЛ, як це мало місце і для інших зразків монокристалів Li_2MoO_4 [26, 280]. Які саме дефекти можуть формувати мілкі або глибокі центри захоплення в кристалі молібдата літію показано в наступному аналізі, який проведено на основі результатів розрахунків перехідних рівнів енергій ϵ^{TL} точкових дефектів та їх комбінацій.

Методика розрахунків ϵ^{TL} за допомогою методу псевдопотенціалу, який реалізовано програмному пакеті CASTEP, описана в статті [211]. В зазначеній статті запропоновано спосіб аналізу значень ϵ^{TL} , розрахованих для різних типів дефектів, а також апробовано цей спосіб в дослідженнях глибини пасток в напівпровідникових кристалах ZnSe.

Обчислені значення ϵ^{TL} мають зміст енергетичного виграшу, який виникає, коли акцепторний дефект захоплює електрони з ДЗП, або коли донорний дефект захоплює дірки з СВЗ [211]. Отже, вони описують енергетичні глибини пасток електронів або дірок, що утворені дефектами кристала. Значення енергій ϵ^{TL} акцепторного дефекта слід відраховувати від ДЗП «вниз», а для донорного дефекта - від СВЗ «догори». Як було показано в статті [211], розраховані значення сукупності донорних та акцепторних дефектів різної глибини зручно аналізувати на схемах, де значення ϵ^{TL} нанесені за описаним вище принципом на фоні забороненої зони кристала енергетичною шириною E_g . Такі схеми, побудовані для випадку кристала Li_2MoO_4 , представлено на рис. 1.25, де обчислені значення ϵ^{TL} наведено у вигляді горизонтальних енергетичних рівнів із відповідними позначеннями, а відлік енергетичної шкали обрано на СВЗ сполуки. Значення E_g , використане для побудови схем на рис. 1.25, взято з Таб. 1.1.

Значення перехідних рівнів енергій, позначених на рис. 1.25 як $\epsilon(2+|1+)$ і $\epsilon(1+|0)$ мають фізичний зміст енергії, що вивільняються, коли, відповідно, дві і або одна дірка переходять з СВЗ на дефект. І відповідно, таку ж енергію слід витратити для повернення, відповідно, одної та двох дірок назад із станів дефекту до СВЗ кристала. Отже, значення $\epsilon(2+|1+)$ та $\epsilon(1+|0)$ описують, відповідно, енергії одно- та двократної іонізації донорного дефекта. Аналогічно, величини $\epsilon(2-|1-)$ та $\epsilon(1-|0)$ описують, відповідно, енергії одно- та двократної іонізації акцепторного дефекта (деякі інші деталі щодо інтерпретації результатів ϵ^{TL} можна знайти в статті [211]).

Як видно з Рис. 1.25, натуральні дефекти утворюють глибокі пастки носіїв заряду в Li_2MoO_4 . Вакансія V_{O} є пасткою одразу для двох дірок (захоплення лише одної дірки є енергетично не вигідним), що є загальновідомою властивістю кисневих вакансій в оксидних кристалах. Електростатично скомпенсований дефект ($V_{\text{O}} + 2V_{\text{Li}}$) є досить глибокою пасткою для електронів (енергії одно- та двократної іонізації становлять відповідно $\sim 1,02$ та $\sim 1,24$ еВ). Разом з тим, дефекти V_{Li} та ($V_{\text{O}} + V_{\text{Li}}$) є мілкими пастками для захоплення другого електрона (відповідні енергії іонізації складають $\sim 0,08$ та $\sim 0,1$ еВ відповідно). Ізовалентні домішки заміщення Na_{Li} та K_{Li} є дуже мілкими пастками для дірок (енергії іонізації становлять відповідно $\sim 0,02$ та $\sim 0,04$ еВ). Домішка W_{Mo} також є мілким центром захоплення дірок (глибина пастки складає $\sim 0,01$ еВ), тоді як Cr_{Mo} є трохи глибшим центром захоплення електронів (глибина складає $\sim 0,23$ еВ).

Аліовалентні домішки заміщення F_{O} , N_{O} , Tc_{Mo} , Nb_{Mo} та Zn_{Li} є глибокими центрами захоплення для одного носія заряду, однак мілкими – для другого (глибини відповідних рівнів не перебільшують $0,1$ еВ). Скомпенсований комплексний дефект ($\text{Zn}_{\text{Li}} + V_{\text{Li}}$) є неглибоким центром захоплення електронів (глибини рівнів складають $\sim 0,23$ та $\sim 0,06$ еВ), тоді як ($\text{Al}_{\text{Li}} + V_{\text{Li}}$) утворює як глибокі, так і мілкі пастки. Міжвузлові дефекти $(\text{MoO}_3)_i$ та Zn_i утворюють відносно глибокі центри захоплення носіїв заряду.

Беручи до уваги вищенаведені результати розрахунків ϵ^{TL} , можна зробити певні припущення щодо природи спостережених закономірностей ТСЛ кристалу Li_2MoO_4 .

Як видно з Рис. 1.24 та Таб. 1.3, після першого вимірювання в зразку І відбувається перерозподіл піків ТСЛ: зникають піки, пов'язані з активацією мілких пасток одного типу (з $E_a = 0,028$ та $0,009$ еВ), а натомість виникають піки, що пов'язані з пастками іншої природи (з $E_a =$

0,016). Така зміна може бути пояснена, якщо припустити наступну природу пасток носіїв заряду, що формують піки ТСЛ.

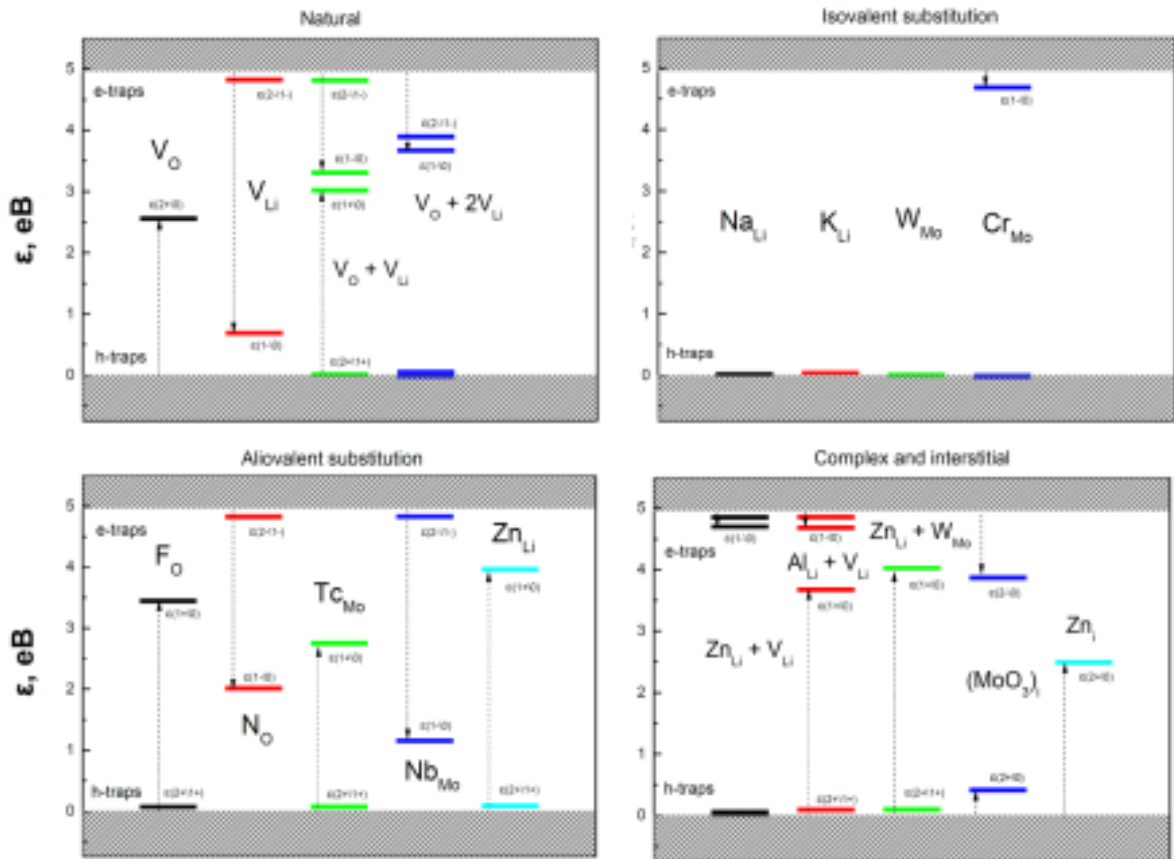


Рис. 1.25 – Розраховані перехідні рівні ε^{TL} точкових дефектів та їх комбінацій в кристалі Li_2MoO_4 , представлені на фоні забороненої зони кристала.

Низькотемпературні піки зразка I виникають внаслідок вивільнення носіїв з мілких пасток, якими можуть бути ізовалентні домішки заміщення (див. Рис. 1.25 та відповідний текст). Внаслідок інтенсивного рентгенівського опромінення, яке відбувається в процесі вимірювань ТСЛ, заряджаються інші, більш глибокі пастки (розрахунки ε^{TL} показують, що такими пастками можуть бути, наприклад, натуральні дефекти та їх комбінації), в тому числі, за рахунок тих носіїв, які були попередньо захоплені на мілких пастках. При збільшенні кількості носіїв на глибоких пастках в зразку I виникає додаткове поглинання в широкому спектральному діапазоні (він мутніє). Тобто, внаслідок опромінення

відбувається перерозподіл переважних способів локалізації вільних носіїв заряду в кристалі – з мілких пасток (наприклад, на ізовалентних домішках) вони потрапляють на більш глибокі (натуральні дефекти, аліовалентні домішки).

З Рис. 1.24 та відповідного аналізу видно, що в картині ТСЛ зразка III проявляється пік, пов'язаний з деактивацією мілких пасток ($E_a = 0,011$ eV), і він не зникає при подальших циклах вимірювання. Цій властивості можна дати пояснення, якщо припустити наступне. В зразку III існує велика кількість домішкових дефектів (більша, ніж у випадку зразка I), і вже на стадії вирощування такі дефекти компенсують глибокі центри захоплення, пов'язані з натуральними вакансіями. Подібна властивість може бути проілюстрована результатами розрахунків, представленими на Рис. 1.25. Як видно з рисунка, дефект V_{Li} може утворювати глибокі центри захоплення електронів. Однак, якщо він компенсується домішкою заміщення Zn_{Li} , то такий парний дефект ($V_{Li} + Zn_{Li}$) може утворювати уже лише досить мілкі пастки для електронів. Подібні компенсації призводять до утворення в кристалі стабільних дефектних комплексів, які вже не можуть змінити свій зарядовий стан при рентгенівському опроміненні (вже не здатні захоплювати носії). І тому при багатьох циклах опромінення зразка III в ньому не відбувається суттєвого перерозподілу місць переважної локалізації носіїв заряду, не змінюється співвідношення концентрації мілких та глибоких пасток, і криві висвічування ТСЛ не залежать від кількості циклів вимірювання.

1.4.3. Парціальні густини електронних станів дефектів та природа смуг поглинання в кристалі Li_2MoO_4

Однією з характерних особливостей молібдату літію є наявність додаткової смуги поглинання дефектів в області 350 - 390 нм ($\sim 3,2 - 3,4$ eV). Така смуга спостерігається практично для всіх вирощених зразків

Li_2MoO_4 [280, 305, 311-313], незалежно від способу вирощування, що не є типовим для молібдатів. В кристалах молібдатів можуть виникати додаткові смуги дефектного поглинання, але вони, зазвичай, є «усувними»: їх можна позбутися, змінивши метод вирощування, тип легування, умови росту або застосувавши післяростову термообробку. Існування зазначеної додаткової смуги поглинання в Li_2MoO_4 , як і в інших сполуках молібдатів, традиційно приписується з наявністю кисневих вакансій [280, 311]. Однак, є відкритим питання, чому смуга спостерігається в усіх вирощених дотепер зразках Li_2MoO_4 , незалежно від методу і умов вирощування та обробки. Для того, щоб дослідити це питання, нами були виміряні спектри поглинання вирощених зразків I, II та III до та після їх відпалу в атмосфері повітря та відпалу у вакуумі. Також, шляхом розрахунків електронної структури, визначено положення одноелектронних рівнів енергії сукупності найбільш розповсюджених точкових дефектів (вакансій кисню V_{O} та літію V_{Li} , парного дефекта ($V_{\text{O}} + V_{\text{Li}}$), домішки заміщення Zn_{Li} та міжвузлової домішки Zn_{i}), що дозволило суттєво доповнити уявлення щодо можливої природи смуг дефектного поглинання в Li_2MoO_4 .

На Рис. 1.26 представлено спектри пропускання зразків кристалів Li_2MoO_4 , щойно вирощених та витриманих на повітрі протягом 12 місяців, а потім відпалених в атмосфері кімнати та ще додатково відпалених у вакуумі. Як видно з рисунка, всі наведені спектри виявляють край спектру поглинання при ~ 300 нм та виразну додаткову смугу поглинання з максимумом поблизу 370 нм. Крім того, в спектрі зразка III присутня широка смуга в діапазоні 450 – 900 нм. Спостережені зміни в спектрах можна пояснити наступним чином.

Після тривалого зберігання в атмосферних умовах, внаслідок процесу гідратації, в усіх трьох зразках Li_2MoO_4 утворилися певні центри розсіювання, які призвели до досить значного зниження рівня пропускання в широкій області видимого спектру (Рис. 1.26 (б), (в), (г), криві 1). Зберігання не призводить до утворення нових окремих смуг поглинання,

чи до зникнення смуг, які спостерігалися одразу після вирощування. Отже, в зразках не утворюється нових центрів забарвлення з рівнями енергії в забороненій зоні кристала.

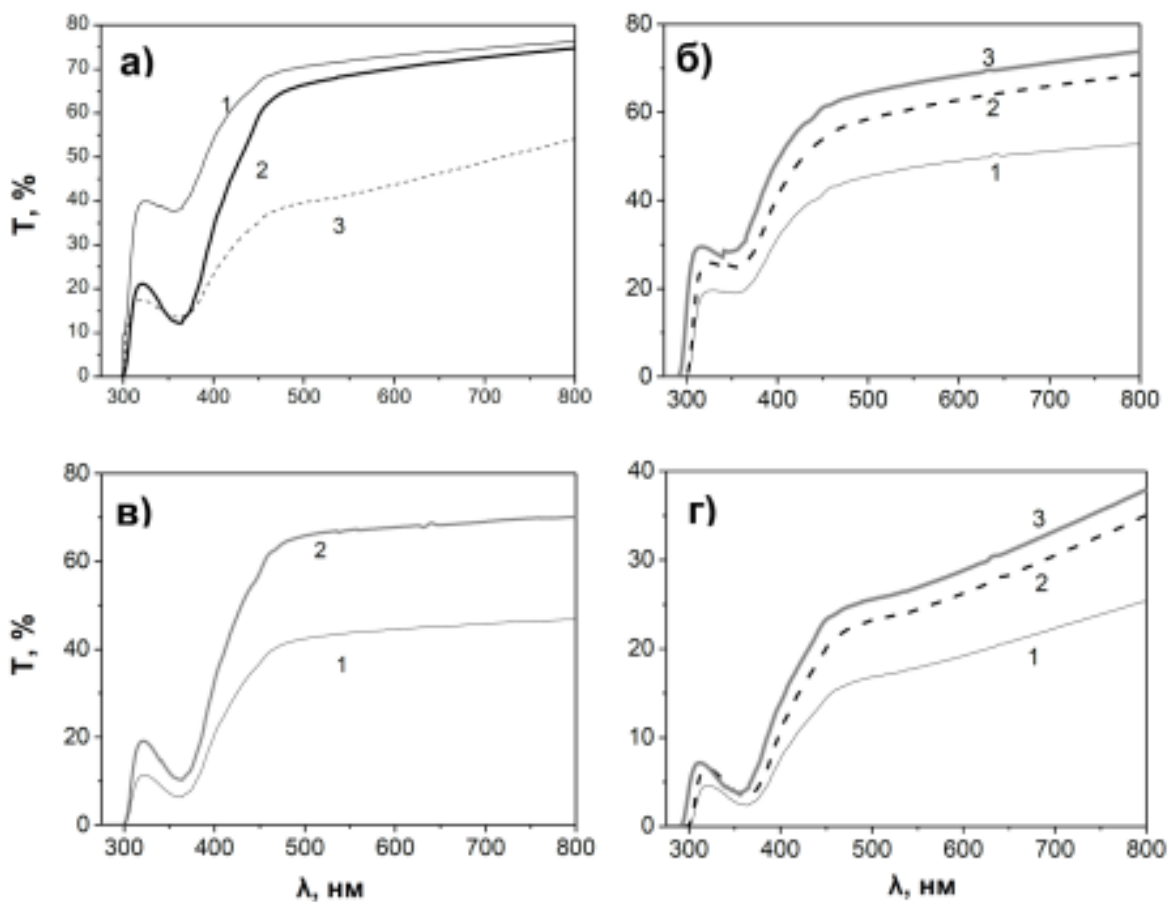


Рис. 1.26 – Спектри пропускання кристалів Li_2MoO_4 : а) - щойно вирощених зразків I (1), II (2), та III (3); б), в) та г) – відповідно, зразків I, II та III через 12 місяців зберігання на повітрі (1), після наступного відпалу в атмосфері повітря (2) та додаткового відпалу у вакуумі (3).

Дані, представлені на Рис. 1.26, показують, що найефективнішим способом відновлення пропускання зразків до попереднього рівня є відпал у вакуумі. Зразок Li_2MoO_4 типу II був оброблений у вакуумі протягом 6 годин, і його рівень пропускання у видимій області вийшов на початковий рівень (порівн. криві 2 на Рис. 1.26 (а) та (в)). Зразки I та III спочатку відпалювались в атмосфері повітря приміщення. При цьому спостерігалось підвищення загального рівня пропускання (див. Рис. 1.26 (б) та (г), криві

2), але не до початкових значень. Пропускання цих двох зразків вийшло на початковий рівень лише після додаткового відпалу у вакуумі (див. рис. 1.26 (б) та (г), криві 3).

Зміни спектрів, представлених на Рис. 1.26, дозволяють зробити ряд припущень щодо можливої природи додаткової смуги поглинання при 370 нм. Смуга проявляється в усіх трьох зразках, але її інтенсивність суттєво різниться, зокрема між випадками зразків I та III. Тобто інтенсивність смуги залежить від ступені дефектності зразка. В «найчистішому» зразку I вона найнижча у порівнянні з двома іншими зразками Li_2MoO_4 . Отже, загальне збільшення концентрації структурних дефектів призводить до зростання інтенсивності смуги, тому її «дефектна» природа не має викликати сумнівів, питання лише в тому, які саме дефекти її породжують.

Аналогічна додаткова смуга, що енергетично знаходиться на 1 – 1,5 еВ нижче краю фундаментального поглинання к кристалах молібдатів, зазвичай, приписується наявності вакансій кисню [280, 311]. Як показують результати розрахунків електронної структури, кисневі вакансії, дійсно, є найвірогіднішими «кандидатами» на формування додаткової смуги поглинання Li_2MoO_4 , що спостерігається в спектрах поблизу 370 нм.

Положення енергетичних рівнів дефектів в забороненій зоні кристала визначено нами шляхом розрахунків DFT-методом псевдопотенціалу в базисі плоских хвиль за допомогою програмного пакету CASTEP. Розраховані криві ПГЕС натуральних дефектів в кристалі Li_2MoO_4 наведено на Рис. 1.27 (зауважимо, що згідно наших розрахунків, електростатично скомпенсований тривакансійний дефектний комплекс $V_{\text{O}} + 2V_{\text{Li}}$ не утворює відокремлених станів в забороненій зоні кристала, тому відповідні результати на рисунку не наведено). Окрім натуральних вакансій, в цьому аналізі ми також розглянули домішки цинку - міжвузловий дефект Zn_i та аліовалентну домішку заміщення Zn_{Li} , оскільки, за деякими припущеннями, існування дефектних смуг люмінесценції

кристалу пов'язувалися з домішками Zn [280]. Нуль в шкалі енергій на Рис. 1.27 обрано за положенням СВЗ сполуки.

Ширина забороненої зони кристала Li_2MoO_4 була оцінена раніше як $E_g = 4.9$ еВ (див. підрозд. 1.1, Таб. 1.1). Таким чином, якщо енергії зона-зонних переходів починаються вище 4.9 еВ, то додаткова смуга поглинання як наших зразків при 370 нм (~ 3.3 еВ), так і відповідна смуга всіх інших зразків молібдату літію, що спостерігалася в області 360-380 нм (3,2 - 3,4 еВ) [280, 305, 311-313], має бути сформована електронними переходами, енергії яких знаходяться в області 3,2 - 3,4 еВ. Обчислені тут положення дефектних рівнів в забороненій зоні кристала показують, які саме дефекти можуть характеризуватися такими енергіями переходів.

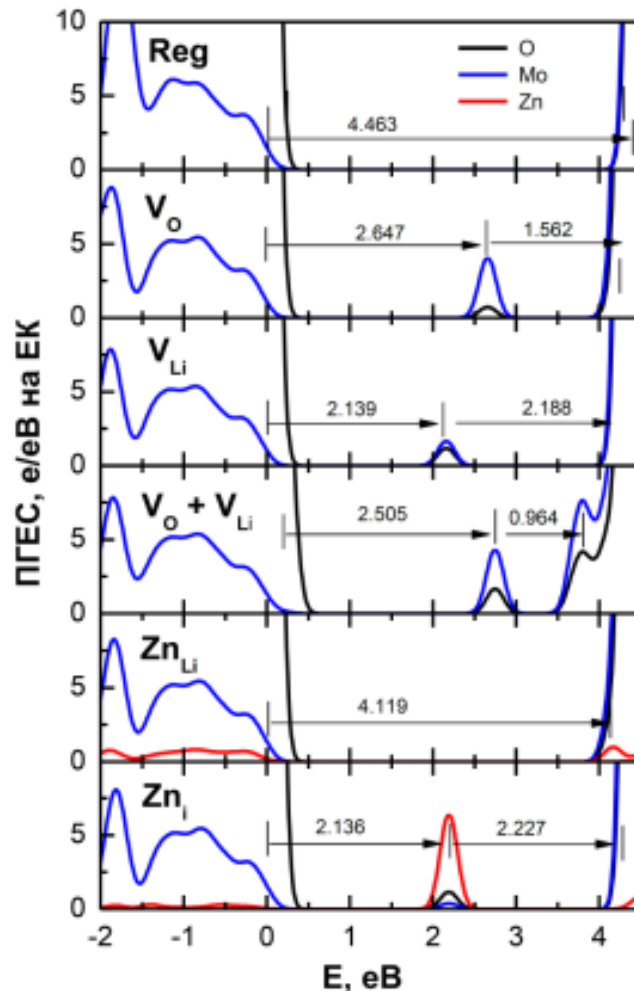


Рис. 1.27 – Розраховані ПГЕС регулярного кристала Li_2MoO_4 (верхня частина рисунка) та кристала з дефектами (інші частини). На рисунку позначено положення дефектних рівнів відносно країв зон кристала (в еВ).

На Рис. 1.27 подано значення розрахованих енергетичних відстаней між рівнями дефектів та краями зон, що характеризують (в певному наближенні) енергії можливих електронних переходів з/на стани дефектів (позначені стрілками). У випадку регулярного кристала, розрахована енергетична відстань між СВЗ та ДЗП становить $\sim 4,5$ еВ, що є на $\sim 0,45$ еВ меншим від реального значення ширини забороненої зони кристала. Величина $0,45$ еВ є DFT-недооцінкою величини E_g кристала Li_2MoO_4 (це питання обговорювалося більш детально в підрозд. 1.1). Таким чином, щоб коректно проаналізувати результати щодо можливих енергій переходів, подані на Рис. 1.27, відстань між СВЗ та всіма незайнятими станами на рисунку слід збільшити на $0,45$ еВ. Як видно з даних на Рис. 1.27, при такому збільшенні, лише перехід із стелі валентної зони на дефектний рівень кисневої вакансії матиме енергію ($\sim 3,15$ еВ), близьку до діапазону переходів, що можуть формувати додаткову смугу поглинання ($3,2 - 3,4$ еВ, див. вище).

Наступний за близькістю до експериментального значення є перехід між рівнями дво вакансійного комплексу $V_O + V_{Li}$ (~ 2.95 еВ, з врахуванням DFT-недооцінки). Цей дефектний комплекс утворює додаткові рівні як поблизу дна ЗП (ділянка $3,5 - 4$ еВ на Рис. 1.27), так і трохи вище стелі ВЗ. Утворення рівнів трохи вище СВЗ проявляється як невеликий, але помітний (на ~ 0.2 еВ) високоенергетичний зсув краю кривої ПГЕС кисню (див. ділянку $0 - 0,2$ еВ на Рис. 1.27). Як видно з рисунка, решта представлених дефектів не мають енергій переходів, близьких до діапазону $3,2 - 3,4$ еВ – ні для переходів з стелі ВЗ на дефектний рівень, ні для переходів з дефектного рівня на дно ЗП, ні для переходів між дефектними станами.

Представлений аналіз не претендує на повноту, оскільки розглянута тут сукупність дефектів є набагато меншою за множину усіх дефектів, які можуть мати стани в забороненій зоні і таким чином формувати дефектне поглинання. Однак, можна вважати, що одержані вище результати

розрахунків надають додаткове підтвердження механізму формування смуги дефектного поглинання кристала Li_2MoO_4 в області 360-380 нм: смуга дійсно може бути пов'язана з існуванням кисневих вакансій. Кисневі вакансії є натуральними дефектами і мають достатньо високу імовірність існування в об'ємі усіх зразків Li_2MoO_4 , незалежно від методики вирощування.

1.4.4. Спектри ІЧ поглинання зразків та можливість входження молекулярних об'єктів до решітки кристала Li_2MoO_4

Однією з характерних властивостей кристалів Li_2MoO_4 , яка безпосередньо впливає на їхні скінтіляційні характеристики (погіршує їх) є висока ступінь гігроскопічності. При зберіганні в атмосферних умовах, кристали молібдату літію швидко мутнішають внаслідок абсорбції з повітря, зокрема молекул H_2O та OH^- груп [314]. Щоб з'ясувати причину такої інтенсивної абсорбції, нами було експериментально досліджено спектри ІЧ-поглинання вирощених зразків Li_2MoO_4 після їх тривалої витримки в атмосфері повітря та подальшого відпалу. Також шляхом розрахунків електронної структури проведено кількісні оцінки змін об'ємів елементарних комірок кристала при інкорпорації молекулярних об'єктів MoO_3 , H_2O , $-\text{CH}_3$ та $-\text{OH}$. Одержані результати порівнюються із відповідними змінами, які обчислено для випадків натуральних вакансій.

Вимірювання ІЧ поглинання здійснювалось в діапазоні, який знаходиться поза областю фундаментальних частот молібдатних груп в Li_2MoO_4 [313], і в цій області можуть спостерігатися лише смуги поглинання домішкової природи.

В спектрах ІЧ пропускання зразків кристалів Li_2MoO_4 трьох типів спостерігаються вузькі смуги при 2848 і 2915 cm^{-1} та широка смуга в області 3300 - 3700 cm^{-1} (див. Рис. 1.28). Піки при 2848 і 2915 cm^{-1} , зазвичай, пов'язують із валентними коливаннями груп $-\text{CH}$, і в нашому

випадку, найбільш вірогідно, це – домішка $-\text{CH}_3$. Широка неелементарна смуга в області $3300 - 3700 \text{ см}^{-1}$ обумовлена поглинанням груп $-\text{OH}$, які знаходяться в різних станах – мономерному, димерному або асоційованому з катіонами [315]. В зразку III смуги поглинання $-\text{CH}_3$ і $-\text{OH}$ груп є більш інтенсивними. Крім того, зразок III виявляє інтенсивну смугу при 3600 см^{-1} , яка не спостерігається в спектрах зразків I та II. Найбільш прозорим в ІЧ області є зразок I, менш прозорим – зразок II, а найбільше поглинає на цій ділянці зразок III.

Оцінка ступені гігроскопічності вирощених зразків кристалів Li_2MoO_4 була зроблена шляхом вимірювання спектрів пропускання в ІЧ області після їх тривалого зберігання в атмосфері повітря. Найбільші зміни в спектрах ІЧ поглинання після витримки на повітрі спостерігалися для зразка I (див. Рис. 1.28). Окрім значного зменшення загального рівня поглинання в усьому дослідженому діапазоні, в спектрі цього зразка з'явилася додаткова смуга в області $3400 - 3700 \text{ см}^{-1}$, обумовлена збільшенням поглинання $-\text{OH}$ груп в різних станах внаслідок збільшення їх концентрації.

Після відпалу на повітрі, пропускання зразка I збільшується в усьому діапазоні до рівня, який навіть перевищує той, що був до початку періоду зберігання, і вузькі смуги, пов'язані з групами $-\text{CH}_3$ та додаткова смуга в області $3400 - 3700 \text{ см}^{-1}$ зникають. Смуги груп $-\text{CH}_3$ також зникли із спектру після відпалу зразка II, однак загальний рівень його поглинання та інтенсивність смуги, обумовленої поглинанням груп $-\text{OH}$ практично не змінилися. Зразок III після відпалу, навпаки, став менш прозорим в усій дослідженій спектральній ділянці, хоча лінії поглинання груп $-\text{CH}_3$ в його спектрах також зникли.

Отже, вищеописані зміни спектрів ІЧ поглинання кристалів Li_2MoO_4 показують, що при витримці в атмосфері повітря усі досліджені зразки зазнають інтенсивного гідратації, внаслідок чого в кристал можуть

інкорпоруватися групи -ОН. Можлива причина інтенсивної гідратації була з'ясована в розрахунках, що описуються нижче.

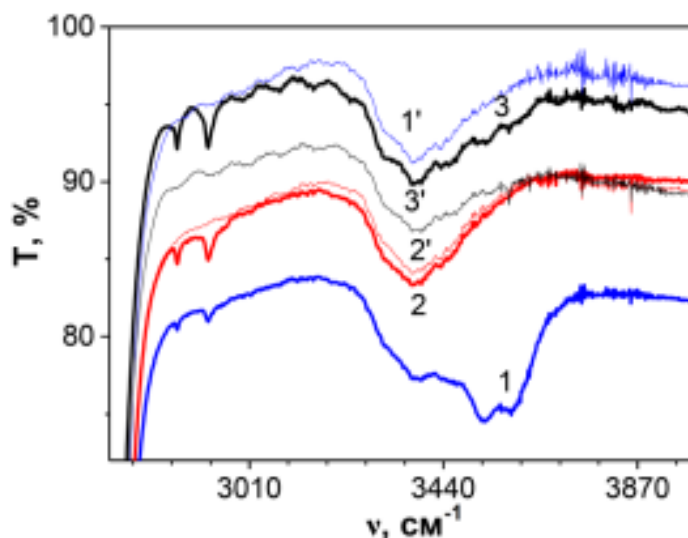


Рис. 1.28 – Спектри ІЧ пропускання зразків кристалів Li_2MoO_4 типу І (1, 1'), ІІ (2, 2') та ІІІ (3, 3'), одержані після 12 місяців зберігання в негерметичній ємності (1, 2, 3) та після подальшого відпалу в атмосфері повітря (1', 2', 3').

В ґратці регулярного кристала Li_2MoO_4 існують досить великі пусті області, які можна уявити як «канали» діаметром $\sim 5 \text{ \AA}$ вздовж кристалографічної осі c . Очевидно, наявність таких «каналів» може сприяти входженню в ґратку різних молекулярних об'єктів, в тому числі і таких, що задіяні в процесах гідратації. Можливості такого входження нами з'ясовано в розрахунках із оптимізації позицій ядер атомів та об'ємів ЕК кристалів Li_2MoO_4 , що містять в «каналах» ґратки молекулярні об'єкти різного розміру та складу. Окрім груп $-\text{CH}_3$ і $-\text{OH}$ та молекул води H_2O , нами також досліджено розміщення в «каналах» молекул MoO_3 . Для кристалів Li_2MoO_4 , вирощених вертикальним методом Бріджмана було встановлено, що центральні області вирощених буль містять області з надлишком молібдену, що були ідентифіковані як включення оксиду молібдену MoO_3 [312].

Як показують результати розрахунків із оптимізації положень ядер (див. Рис. 1.29), виконані за допомогою програмного пакету CASTEP, всі досліджені групи і молекули можуть розміщуватися «каналах» Li_2MoO_4 , практично зберігаючи свою просторову структуру (типи міжатомних зв'язків та міжатомні відстані) у порівнянні із їхньою структурою у вакуумі (вигляд груп і молекул у вакуумі ми тут не наводимо).

Як видно з Рис. 1.29, включення в ґратку всіх наведених груп та молекул спотворює положення ядер та міжатомні відстані сусідніх атомів кристала (найбільш суттєво – у випадках MoO_3 та $-\text{OH}$). Однак, в усіх цих випадках зберігається базова структурна будова молібдата літію – всі катіони Mo та Li , як і у випадку регулярного кристала, знаходяться в квазітетраедричному кисневому оточенні.

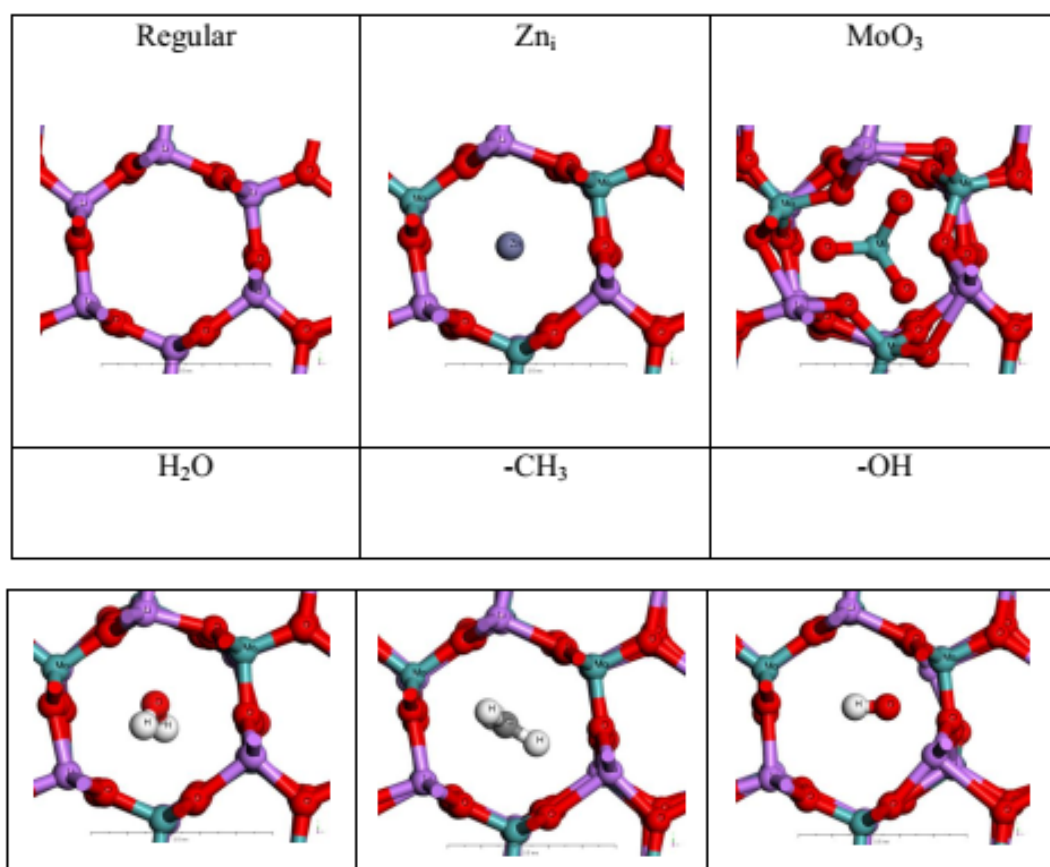


Рис. 1.29 – Фрагменти оптимізованих структур регулярного кристала Li_2MoO_4 та кристалів, в «каналах» ґратки яких знаходяться молекулярні об'єкти, позначені на рисунку.

Оптимізовані значення об'ємів надкомірок кристала Li_2MoO_4 з групами і молекулами в «каналах» ґратки подано в Таб. 1.4. В таблиці також наведено відносні зміни об'єму таких «дефектних» надкомірок відносно об'єму надкомірки регулярного кристала. Крім того, для порівняння, в таблиці подано зміни об'ємів, що одержуються в розрахунках для випадків інших дефектів, в тому числі - катіона цинку Zn_i , що розміщується в «каналі» кристала. В досить грубому наближенні можна вважати, що чим меншим є відхилення об'єму елементарної комірки кристала з дефектом (домішкою) від об'єму ЕК регулярного кристала, тим меншими будуть енергетичні витрати на перебудову ґратки при утворенні такого дефекта.

Таблиця 1.4. Оптимізовані об'єми надкомірок V^{opt} кристалів Li_2MoO_4 , що містять точкові дефекти і молекулярні об'єкти в «каналах» ґратки та відносні зміни цих об'ємів ΔV у порівнянні з випадком ідеального за будовою кристалу молібдату літію.

	Reg	V_o	V_o+2V_{Li}	Zn_i	MoO_3	H_2O	$-\text{CH}_3$	$-\text{OH}$
$V^{\text{opt}}, \text{Å}^3$	7857,16	7857,47	7893,78	7871,73	7958,14	7861,39	7861,18	7869,6
$\Delta V^*, \%$		0,006	0,460	0,180	1,280	0,054	0,052	0,158

* $\Delta V = (V^{\text{opt}}(\text{reg}) - V^{\text{opt}}(\text{def})) / V^{\text{opt}}(\text{reg}) * 100\%$, де «reg» та «def» позначають випадки ідеального за будовою та дефектних кристалів.

Слід зауважити, що експериментально визначене значення об'єму елементарної комірки Li_2MoO_4 становить $1704,4 \text{ Å}^3$ [180], тоді як в наших розрахунках з оптимізації комірки регулярного кристала одержується більше значення – $1964,3 \text{ Å}^3$. Відомо, що використання методів і наближень програмного пакету CASTEP в подібних розрахунках призводить до завищення об'єму оптимізованої надкомірки відносно експериментальних значень [316]. Однак, в нашому аналізі такою невідповідністю можна знехтувати, оскільки ми аналізуємо лише відносні

зміни об'ємів, і вказане завищення у такому випадку можна розглядати як систематичну похибку, яка скорочується у виразі обчислення відносної зміни.

Як видно з даних Таб. 1.4, зміна об'єму ЕК при інкорпоруванні H_2O та $-\text{CH}_3$ є майже на порядок меншою, ніж у випадку утворення компенсованого натурального дефекта ($V_{\text{O}} + 2V_{\text{Li}}$). У випадку існування в «каналі» групи $-\text{OH}$ або катіона Zn_i , розширення надкомірки є більшим, однак воно все одно є приблизно втричі меншим, ніж у випадку утворення комплексного дефекта ($V_{\text{O}} + 2V_{\text{Li}}$). Інкорпорування ж в «канал» молекули MoO_3 призводить до втричі більшого розширення об'єму надкомірки, ніж у випадку ($V_{\text{O}} + 2V_{\text{Li}}$). Отже, інкорпорування молекул MoO_3 має бути ускладненим, і відповідно, їхнє включення в ґратку у значній концентрації можна уявити лише при наявності додаткових дефектів-компенсаторів, які мають зменшувати об'єм елементарної комірки кристала.

Проведений аналіз має, в значній мірі, наближений характер, однак цілком можна вважати, що він підтверджує відносну «легкість» інкорпорування молекул H_2O та груп $-\text{CH}_3$ і $-\text{OH}$ у вищезазначені «канали» кристалічної решітки Li_2MoO_4 . І тому, висока ступінь гігроскопічності молібдата літію має бути невід'ємною характеристикою всіх вирощених зразків кристалів, оскільки вона пов'язана не з домішками в сировині або випадковими дефектами росту, а з особливістю структури кристалічної решітки сполуки - наявністю пустот («каналів») вздовж кристалографічної осі c .

В наступному підрозділі описане застосування розрахунків електронної структури до аналізу особливостей власної люмінесценції ще одного представника класу молібдатів – кристалу молібдату кадмію CdMoO_4 . В підрозділі також аналізується інше важливе питання - який вплив на люмінесцентні характеристики сполук молібдатів може мати зміна їх *аніонного* складу.

1.5. Електронна структура кристалів CdMoO_4 , $\text{CdMoO}_4:\text{F}$ і CdMoO_3F_2 та можлива роль аніонів фтору в процесах люмінесценції кристалів молібдатів

В попередніх підрозділах описано дослідження кристалів молібдатів з різним катіонним складом, спільною особливістю будови яких є наявність молібдатних груп. Висновки таких досліджень, у переважній більшості випадків, ґрунтувалися на аналізі розрахункових та експериментальних результатів, одержаних для серій сполук молібдатів з різними *катіонами*. Є цілком очевидним, що додаткові висновки можна одержати, порівнюючи результати, одержані і для серії сполук, в якій змінюється *аніонний* склад при однакових катіонах. Таку нагоду надають кристали змішаного аніонного складу - оксифлуоромолібдати CdMoO_3F_2 .

Як з'ясувалося з даних, представлених в літературних джерелах, кристали CdMoO_3F_2 виявляють досить інтенсивні компоненти власної люмінесценції [317]. Це дозволяє порівнювати відповідні характеристики цієї сполуки з випадком кристалу молібдату з тими ж самими катіонами – вольфрамату кадмію CdMoO_4 , люмінесценція якого є добре вивченою і, таким чином, з'ясувати можливу роль аніонів фтору у формування люмінесцентних характеристик оксидних сполук. Для кращого розуміння енергетики станів катіонів F в ґратці молібдату кадмію, в розрахункових дослідженнях також розглянуто кристал з домішкою $\text{CdMoO}_4:\text{F}$.

Розрахунки електронної структури ідеальних за будовою кристалів CdMoO_4 та CdMoO_3F_2 , а також кристалів з домішкою $\text{CdMoO}_4:\text{F}$ виконано методом FP-LAPW (опис розрахункової методики та розрахункові параметри обчислень можна знайти в роботах [318, 319]). Для розрахунків у випадку $\text{CdMoO}_4:\text{F}$ використовувалась надкомірка тривіальної групи симетрії $P1$, що складалася з $1 \times 2 \times 1$ ЕК кристалу CdMoO_4 . Один атом кисню в надкомірці був замінений фтором, що забезпечує співвідношення O до F як 31:1. Геометричну оптимізацію положень атомних ядер в

надкомірці проведено за допомогою відповідних програм-утиліт пакета WIEN2k (деталі розрахунків щодо оптимізації подано в статті [318]).

На Рис. 1.30 представлено оптимізовану структуру оксианіонних груп в кристалах CdMoO_4 , $\text{CdMoO}_4:\text{F}$ та CdMoO_3F_2 (відповідні між'ядерні відстані можна знайти в статті [318]).

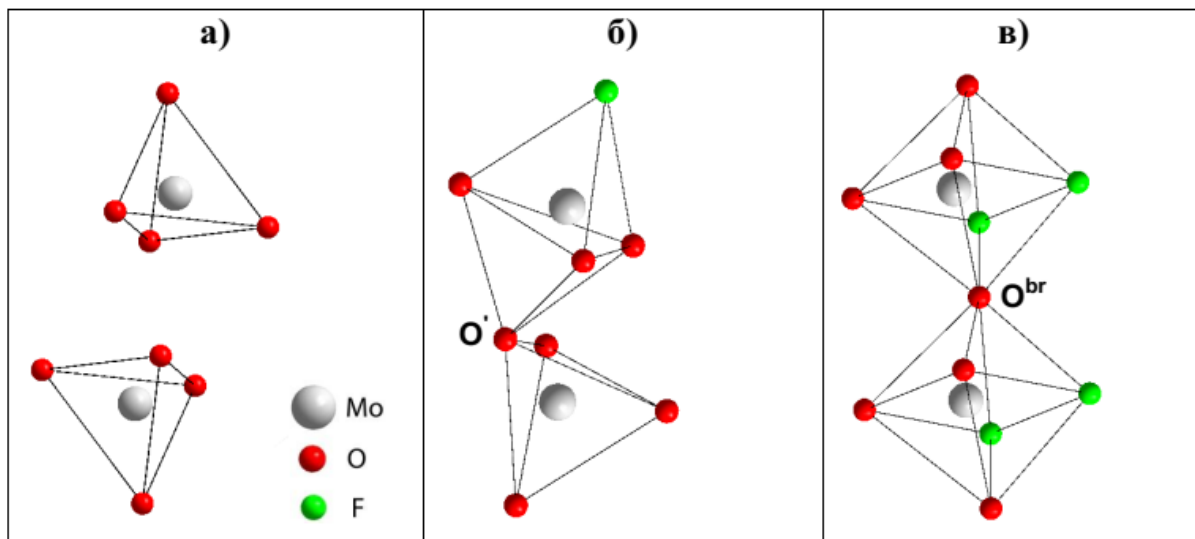


Рис. 1.30 – Оптимізована структура оксианіонних груп в кристалах CdMoO_4 (а), $\text{CdMoO}_4:\text{F}$ (б) та CdMoO_3F_2 (в).

Як видно з Рис. 1.30 (а), ідеальний за будовою кристал CdMoO_4 включає «ізольовані» квазітетраедричні молібдатні групи MoO_4^{2-} , в яких всі чотири відстані $\text{Mo} - \text{O}$ дорівнюють $1,751 \text{ \AA}$. В кристалі CdMoO_3F_2 молекулярні аніонні групи MoO_3F_2 з'єднані між собою «містковими» («bridge») атомами кисню (позначено на Рис. 1.30 (в) як O^{br}) і утворюють нескінченні ланцюги вздовж кристалографічної осі c . Релаксація ґратки навколо домішки F в кристалі $\text{CdMoO}_4:\text{F}$ призводить до істотних змін найближчих ядерних позицій навколо оксианіонних груп MoO_3F , що містять домішку. Такі зміни можна наближено уявити, як ніби група MoO_3F «витягує» один атом кисню з найближчої групи MoO_4 (цей атом кисню позначено як O' на Рис. 1.30 (б)). В результаті релаксації, відстань $\text{Mo} - \text{O}'$ стає лише на $\sim 0,56 \text{ \AA}$ довшою, ніж решта відстаней $\text{Mo} - \text{O}$ в групі

MoO₃F кристала CdMoO₄:F. Тобто, в певному наближенні, атом O' може також розглядатися як «містковий».

Розраховані ПГЕС трьох кристалів подано на Рис. 1.31. Початок відліку шкали енергій на цьому рисунку обрано за положенням СВЗ кожної сполуки, а обчислені значення рівня Фермі E_F позначено вертикальними пунктирними лініями. Розрахована ширина щілини E_g^{calc} CdMoO₄ становить 2,52 еВ, тоді як реальне значення E_g кристала було оцінено з експериментальних даних як ~3,8 еВ [135]. Отже, DFT-недооцінка у цьому випадку становить ~1,3 еВ. Однак, реальне значення E_g кристала CdMoO₃F₂ є наразі невідомим (розраховане значення E_g^{calc} для цього кристала становить 2,13 еВ), і тому ми аналізуємо розподіли ПГЕС обох кристалів без врахування корекції на величину DFT-недооцінки.

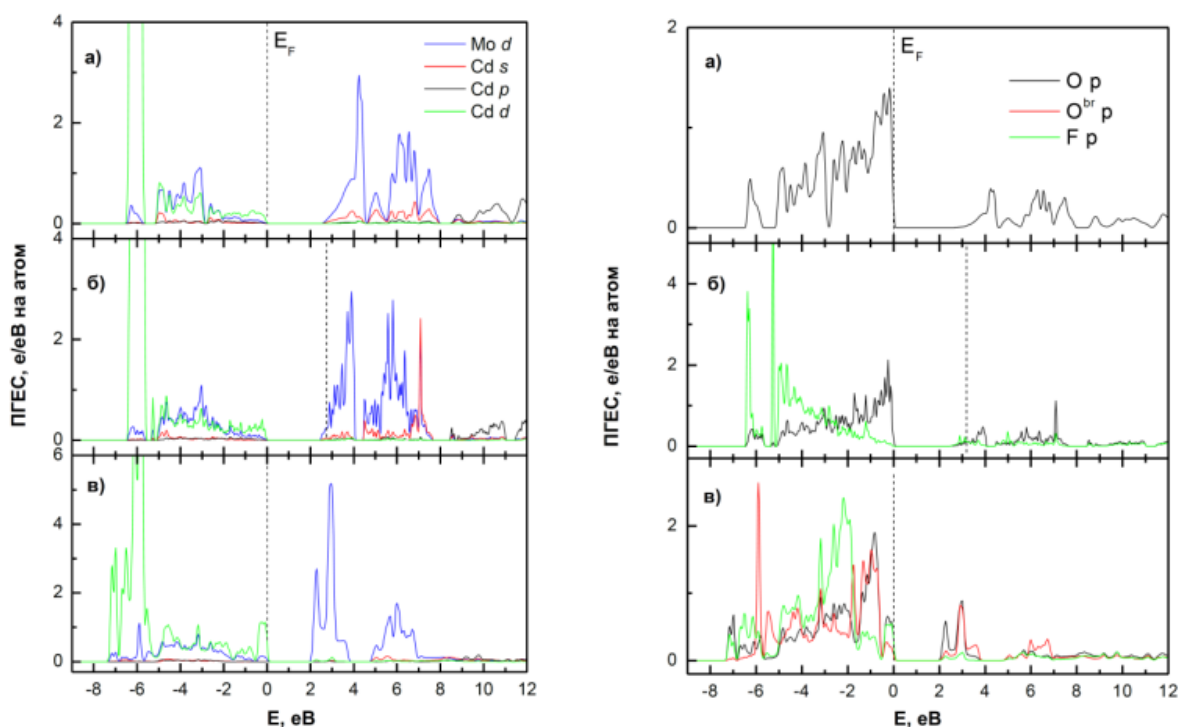


Рис. 1.31 – Розраховані ПГЕС катіонних (ліворуч) та аніонних станів (праворуч) кристалів CdMoO₄ (а), CdMoO₄:F (б) та CdMoO₃F₂ (в).

Як видно з Рис. 1.31 (а), загальна картина розподілів ПГЕС кристала CdMoO₄, загалом, є аналогічною до випадків інших кристалів молібдатів, що розглядалися в попередніх підрозділах: СВЗ сформована станами O p, а

ДЗП - станами $Mo\ d$. Розподіли ПГЕС сполуки з домішкою $CdMoO_4:F$, показують, що стани $F\ p$ відсутні на СВЗ та ДЗП кристала (див. Рис. 1.31 (б)). Ця властивість свідчить про низьку імовірність того, що стани фтору беруть безпосередню участь в процесах люмінесценції. Відсутність станів фтору на краях зон також була одержана в розрахунках електронної структури іншого оксидного кристала з домішкою фтору - $ZnWO_4:F$ [320]. Отже, подібна відсутність станів, імовірно, є загальною властивістю оксидних кристалів $M^II XO_4$ ($X = Mo, W$), легуваних фтором.

Однак, ситуація є суттєво іншою у випадку $CdMoO_3F_2$: стани $F\ p$ дають приблизно такий же внесок на СВЗ кристала, як стани кисню (піки густини $F\ p$ і $O\ p$ мають приблизно однакову інтенсивність в області $-0,5 - 0$ еВ, див. Рис. 1.31 (в)). Отже, на відміну від випадку домішки в молібдаті кадмію, стани фтору мають відігравати активну роль в процесах люмінесценції оксифлуоромолібдату $CdMoO_3F_2$. Більш детально проаналізувати це питання можна, розглянувши розраховані просторові розподіли електронної густини.

На Рис. 1.32 представлено розподіли електронної густини в певних площинах, проінтегровані в енергетичних ділянках шириною $0,5$ еВ, обрані на СВЗ та ДЗП трьох сполук. Як видно з Рис. 1.32 (а), переходи з СВЗ на ДЗП кристала $CdMoO_4$ є переходами з переносом заряду $O\ p \rightarrow Mo\ d$. Рисунок також показує, що стани домішки фтору $F\ p$ мають малий внесок на краях зон кристала вольфрамату кадмію (див. Рис. 1.32 (б), (в)), і тому ці стани не повинні брати участі у зона-зонних переходах з найменшою енергією в такій сполуці. Електронна густина поблизу катіонів Cd , що є найближчими до домішки F_O в кристалі $CdMoO_4:F$ має практично такий же розподіл на СВЗ і ДЗП, як і у випадку кристала $CdMoO_4$ без домішок (порівн. Рис. 1.32 (а) та (в)). Беручи до уваги цей факт, можна зробити припущення, що домішки F_O самі по собі не створюють додаткових центрів люмінесценції і не змінюють ролі станів сусідніх катіонів кадмію в процесах люмінесценції в кристалах $CdMoO_4:F$.

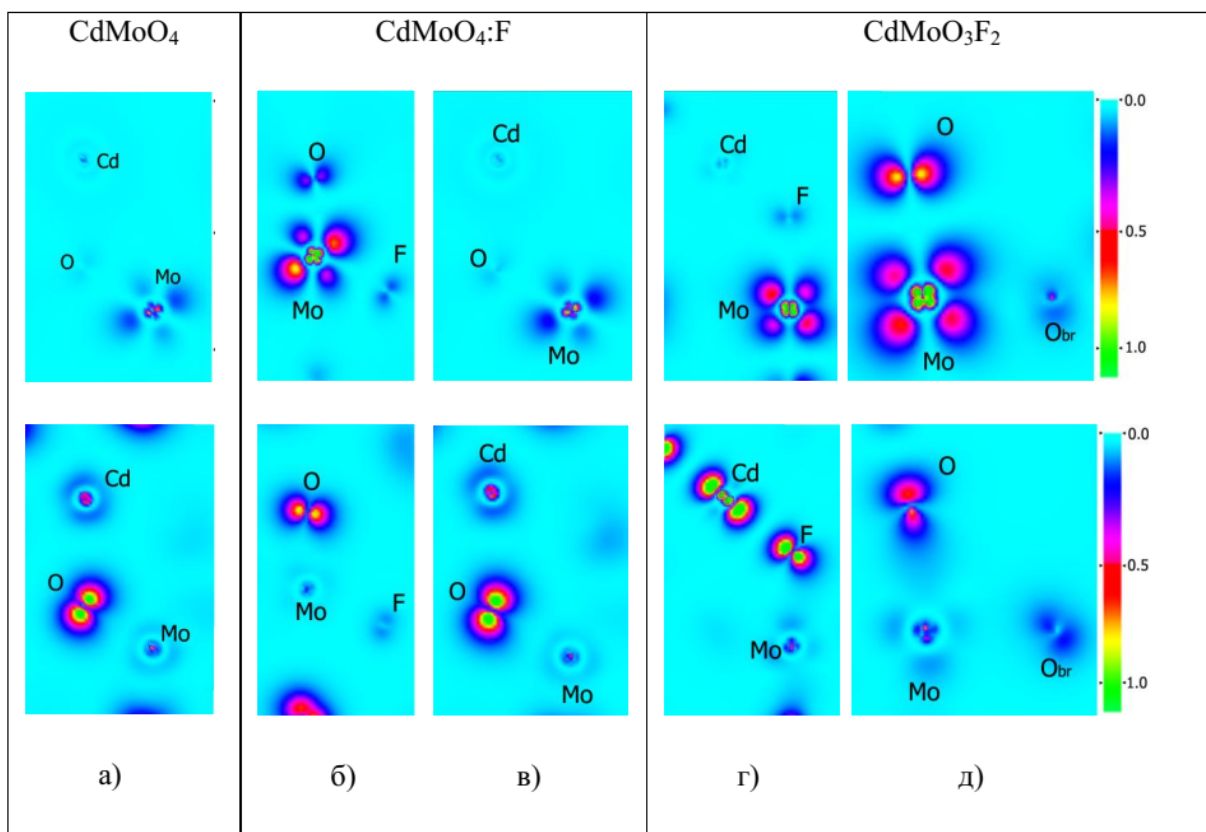


Рис. 1.32 – Розраховані просторові розподіли електронної густини (в $e/\text{Å}^3$), що відповідають СВЗ (нижній рядок) та ДЗП (верхній рядок) кристалів CdMoO_4 (а), $\text{CdMoO}_4:\text{F}$ (б, в) та CdMoO_3F_2 (г, д). Символами елементів позначено положення атомів, ядра яких лежать в площинах обчислення.

Однак, як видно з Рис. 1.32 (г) і (д), рівень густини електронних станів атомів F і Cd на СВЗ кристала CdMoO_3F_2 є значним. Таким чином, в кристалі оксифлуоромолібдату стани цих атомів мають бути задіяними в зона-зонних переходах з найнижчою енергією. Отже, стани катіонів як кисню, так і фтору групи MoO_3F_2 , а також стани катіонів кадмію можуть брати активну участь у процесах люмінесценції кристалів CdMoO_3F_2 , і зокрема, в процесах люмінесцентного свічення.

Як впливає з експериментальних даних, представлених в літературних джерелах, основні смуги в спектрах свічення та збудження власної люмінесценції CdMoO_3F_2 зміщені на $\sim 0,35$ eV в бік менших енергій відносно відповідних смуг CdMoO_4 , хоча Стоксів зсув

люмінесценції в обох сполуках практично однаковий (1,79 та 1,73 eВ у випадках CdMoO_4 та CdMoO_3F_2 відповідно [317]). Такий низькоенергетичний зсув може бути наслідком меншого значення E_g оксифториду відносно молібдату (на $\sim 0,4$ eВ, див. вище).

Характеристики затухання люмінесцентних сигналів та температурні залежності люмінесценції CdMoO_4 і CdMoO_3F_2 суттєво відрізняються [182]. Як вважається, свічення власної люмінесценції вольфрамату кадмію, як і в інших кристалах сімейства AMoO_4 , формується випромінювальними переходами в молібдатних групах MoO_4 [296, 321-323]. Вищенаведені результати розрахунків свідчать на користь того, що структура центрів люмінесценції в обох сполуках, скоріш за все, є різною. І загалом, результати розрахунків говорять про, можливо, більш складну структуру центрів люмінесценції в кристалі CdMoO_3F_2 у порівнянні з CdMoO_4 , оскільки всі типи катіонів та аніонів оксифториду мають внесок на краях зон сполуки. Однак, для детального з'ясування складу та структури люмінесценції CdMoO_3F_2 потрібні додаткові дослідження.

Проведені нами розрахунки також надають деяку інформацію, щодо можливої ролі "місткових" атомів кисню O^{br} в процесах люмінесценції CdMoO_3F_2 . В літературних джерелах було представлено припущення, одержане на основі аналізу експериментальних даних, згідно якого стани «місткових» атомів кисню не беруть участі в процесах випромінювання власної люмінесценції кристалів $\text{Ba}_2\text{WO}_3\text{F}_4$ [324] (ці кристали теж містять нескінченні ланцюжки квазіоктаедричних груп WO_4F_2 , «з'єднаних» одна з одною двома «містковими» атомами кисню). Як показують просторові розподіли електронної густини (див. Рис. 1.32 (д)), електронна густина "місткових" атомів O^{br} на краях зон кристала CdMoO_3F_2 є досить незначною у порівнянні із відповідною густиною інших атомів O сполуки (менший внесок станів O^{br} p відносно відповідних станів інших атомів кисню O p в області $-0,5 - 0$ eВ також добре помітний в кривих ПГЕС, представлених на Рис. 1.31). Отже, результати розрахунків електронної

структури CdMoO_3F_2 свідчать на користь вказаного припущення, що стани "місткових" атомів кисню не задіяні в процесах люмінесцентного свічення подібних сполук.

Висновки до розділу 1

Аналіз результатів розрахунків електронної структури та експериментальних даних із люмінесцентної спектроскопії дозволив одержати ряд висновків щодо механізмів власної люмінесценції та ролі електронних станів дефектів в оптичних процесах кристалів молібдатів.

1) Власна люмінесценція кристалів молібдатів AMoO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Pb}$) та Li_2MoO_4 в енергетичній області фундаментального поглинання збуджується за зона-зонним механізмом. Спектри збудження такої люмінесценції формуються переходами із стелі валентної зони в зону провідності кристалів, під час яких відбувається перенос електронного заряду з станів $O\ p$ на стани $\text{Mo}\ d$.

2) Збудження власної люмінесценції кристалів AMoO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Pb}$) та Li_2MoO_4 відбувається за посередництвом генетично зв'язаних електронів та дірок, які зв'язуються в екситони на тих же самих молібдатних групах MoO_4^{2-} , де і відбулося збудження.

3) Відокремлені носії заряду в кристалах SrMoO_4 , CaMoO_4 та ZnMoO_4 генеруються при енергіях збудження, що відповідають зона-зонним переходам із стелі валентної зони у верхню підзону зони провідності.

4) На відміну від інших молібдатів AMoO_4 , особливістю структури електронних зон кристала PbMoO_4 є суттєвий внесок катіонних станів $\text{Pb}\ 6s$ та $6p$ поблизу, відповідно, стелі валентної зони та дна зони провідності, що підвищує рухливість дірок в цій сполуці у порівнянні з іншими молібдатами.

5) Синьо-зелені спектральні компоненти люмінесценції ZnMoO_4 (максимуми в області 460 - 560 нм, або 2,2 - 2,7 еВ) формуються випромінювальними переходами між електронними станами регулярних молібдатних груп кристала MoO_4 . Червоний компонент свічення ZnMoO_4 , (максимум при 620 нм, або 2 еВ), формується випромінювальними переходами в групах MoO_4 , які розташовані поблизу кисневих вакансій.

6) При енергіях збудження нижче краю фундаментального поглинання, червоний компонент свічення ZnMoO_4 збуджується за внутрішньоцентровим механізмом - через стани дефіцитних за киснем груп MoO_3 , з подальшою передачею енергії збудження до найближчих сусідніх груп MoO_4 , які є центрами свічення. При енергіях збудження вище краю фундаментального поглинання (в області зона-зонних переходів), червоний та синьо-зелені компоненти люмінесценції ZnMoO_4 збуджуються за аналогічними механізмами (зв'язування в екситони генетично споріднених електронів і дірок та випромінювальна анігіляція екситону на тих же регулярних молібдатних групах кристала, де і відбулося збудження).

7) Електронні переходи в дефіцитних за киснем молібдатних групах MoO_3 утворюють додаткові смуги поглинання кристалу ZnMoO_4 поблизу 3 еВ (410 нм), і ці смуги зникають, якщо вакансії кисню компенсуються вакансіями цинку на сусідньому катіонному вузлі.

8) Смуга з максимумом при 3,4 еВ в спектрі збудження основного (максимум при 530 нм, або 2,3 еВ) компонента люмінесценції PbMoO_4 формується переходами в катіонах свинцю ($\text{Pb } 6s \rightarrow \text{Pb } 6p$) з подальшою передачею енергії збудження до сусідніх молібдатних груп, які є центрами свічення цього компонента.

9) Основний (зелений) компонент свічення PbMoO_4 утворюється випромінювальними переходами з вироджених триплетних станів $^3T_{1,2}$ в основний стан 1A_1 регулярних молібдатних груп кристалу MoO_4 , тоді як короткохвильовий (фіолетовий) компонент свічення сполуки обумовлений

випромінювальними переходами із синглетних збуджених станів $^1T_{1,2}$ в основний стан 1A_1 молібдатних груп, які зазнають впливу певних дефектів ґратки.

10) Основні (синьо-зелені) спектральні компоненти свічення Li_2MoO_4 (максимумами при 2,29 та 2,60 еВ, або 540 та 475 нм) пов'язані із випромінювальними переходами в молібдатних групах кристала MoO_4 . Додаткові фіолетові компоненти свічення Li_2MoO_4 (максимуми при 2,86 та 3,10 еВ, або 430 та 400 нм) пов'язані випромінювальними переходами з вищих за енергіями збуджених станів груп MoO_4 . Додаткові червоно-помаранчеві компоненти люмінесценції сполуки (максимумами при 1,95 та 1,67 еВ, або 740 та 635 нм) пов'язані з існуванням дефектів.

11) Натуральні вакансії V_O , V_{Li} та $(V_O + 2V_{Li})$ утворюють глибокі пастки носіїв заряду в Li_2MoO_4 (глибиною в декілька еВ), ізовалентні домішки заміщення Na_{Li} , K_{Li} та W_{Mo} є мілкими пастками носіїв заряду в цьому кристалі (енергії іонізації складають декілька сотих еВ). Аліовалентні домішки F_O , N_O , Tc_{Mo} , Nb_{Mo} , Zn_{Li} та міжвузлові дефекти $(MoO_3)_i$ і Zn_i є глибокими центрами захоплення носіїв заряду.

12) Смуга дефектного поглинання кристала Li_2MoO_4 в області 360-380 нм (3,2 – 3,4 еВ) пов'язана з існуванням кисневих вакансій – вона формується переходами в дефіцитних за киснем молібдатних групах MoO_3 .

13) Висока ступінь гігроскопічності кристалів Li_2MoO_4 , яка може значно погіршити їхні оптичні характеристики, пов'язана з особливістю структури кристалічної решітки сполуки – наявністю пустот, що формують «канали» вздовж кристалографічної осі c .

14) Зміщення (на $\sim 0,35$ еВ в бік менших енергій) основних смуг в спектрах свічення та збудження власної люмінесценції кристала $CdMoO_3F_2$ відносно відповідних смуг $CdMoO_4$ може бути наслідком меншої (на $\sim 0,4$ еВ) ширини енергетичної щілини оксифлуоромолібдату відносно відповідного значення E_g молібдату кадмію.

РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ПРИРОДА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛІВ ФОСФАТІВ З РІЗНИМИ КАТІОНАМИ ТА ВІСМУТ-ВМІСНИХ ОКСИДНИХ КРИСТАЛІВ З РІЗНИМИ ОКСИАНІОННИМИ ГРУПАМИ

При дослідженнях оптико-люмінесцентних властивостей оксидних кристалів з використанням джерела синхротронного випромінювання було з'ясовано, що основні спектральні смуги свічення власної люмінесценції кристалів фосфатів, синтезованих методом твердофазного синтезу, знаходяться в більш короткохвильовому діапазоні (300 - 350 нм), ніж відповідні смуги люмінесценції кристалів вольфраматів та молібдатів (максимуми в області 500 – 600 нм, див. Розд. 3 та 4). Крім того, енергетичне положення краю фундаментального поглинання фосфатів, зазвичай, розташоване при вищих енергіях (6 - 8 еВ) у порівнянні з випадком вольфраматів або молібдатів, для яких цей край лежить в області 3,3 - 4,9 еВ. Як було показано в попередніх розділах, основні смуги свічення та збудження власної люмінесценції сполук молібдатів (вольфраматів) формуються електронними переходами в молібдатних (вольфраматних) оксианіонних групах. Отже, якщо до складу певного кристалу одночасно входять молібдатні (або вольфраматні) та фосфатні групи, то устаткування SUPERLUMI, що має ефективний робочий діапазон збуджень 3,7 – 14 еВ, дозволяє в одному і тому ж експерименті дослідити внесок обох зазначених типів оксианіонних груп кристалу у формування спектрів збудження та свічення його люмінесценції.

Якщо такі дослідження поєднуються з розрахунками електронної зонної структури кристалів (що дає, зокрема, можливість незалежним чином розрахувати енергетику електронних переходів в оксианіонних групах різного типу – як фосфатних, так і молібдатних або вольфраматних), то включення до розгляду кристалів фосфатів та фосфато-молібдатів має очевидні переваги. В першу чергу, таке включення дає

можливість дослідити одними і тими ж теоретичними і експериментальними методами кристалічні системи, що містять *різні* типи оксианіонних груп, і це значно розширює доказову базу при розв'язках задач, що стосуються механізмів люмінесценції оксидних сполук.

В роботі включення до розгляду фосфатних систем реалізовано послідовно. Спочатку, в підрозд. 2.1, досліджено та з'ясовано природу смуг люмінесценції в нелегованих кристалах фосфатів з різними катіонами. А потім проведено аналогічний аналіз властивостей оксидних кристалів – фосфатів, молібдатів та фосфато-молібдатів(вольфраматів), до складу яких входить катіони вісмуту Bi^{3+} . Катіони Bi^{3+} є відомими люмінесцентними іонами з добре вивченими властивостями, що як і молібдатні або вольфраматні групи, можуть виявляти смуги люмінесценції у видимій області спектру (450 - 600 нм). Тому, щоб полегшити інтерпретацію результатів, одержаних для таких складних «потрійних» люмінесцентних систем типу «іон Bi^{3+} – фосфатна група – молібдатна група», які представлено в підрозд. 2.5, також було досліджено і ряд більш простих, «подвійних» систем: іони Bi^{3+} у вольфраматі як домішка (підрозд. 2.2), іони Bi^{3+} в молібдатах як складовий елемент матриці (підрозд. 2.3) та іони Bi^{3+} як складовий елемент матриці фосфатів (підрозд. 2.4).

В розділі також аналізується формування смуг збудження люмінесценції вісмут-вмісних фосфатів і фосфато-молібдатів, легованих іонами Eu^{3+} та Tb^{3+} (підрозд. 2.6) та природа люмінесценції вісмут-цирконієвих фосфатів (підрозд. 2.7).

Розрахунки електронної структури кристалів фосфатів, представлені в розділі (за винятком підрозд. 2.4), проведено методом FP-LAPW за допомогою пакета WIEN2k, а експериментальні вимірювання спектрально-люмінесцентних характеристик кристалів, у переважній більшості випадків, виконано за допомогою джерела синхротронного випромінювання на обладнанні SUPERLUMI.

2.1. Роль станів катіонів та фосфатних груп у формуванні люмінесцентних властивостей кристалів фосфатів типу $M^I M^{III} P_2 O_7$ та $M^I Ti_2 (PO_4)_3$

2.1.1. Роль станів катіонів та фосфатних груп у формуванні електронних зон та спектрально-люмінесцентних характеристик кристалів фосфатів типу $M^I M^{III} P_2 O_7$ ($M^I = Li, Na, K; M^{III} = Al, In$)

Розраховані ПГЕС кристалів $NaAlP_2 O_7$, $KAlP_2 O_7$ та $LiInP_2 O_7$ представлено на Рис. 2.1 (деталі розрахунків та використані параметри методу описано в роботах [325-327]). Як видно з Рис. 2.1, парціальний склад валентних зон трьох кристалів є, загалом, подібним. Для всіх трьох сполук, у верхній частині ВЗ (від -4 до 0 еВ) густина станів O значно перевищує відповідні густини інших атомів. В нижній же частині ВЗ кожного кристала внесок катіонних станів є більш істотним. Структури ЗП кристалів $NaAlP_2 O_7$ та $KAlP_2 O_7$ є, загалом, подібними, хоча в останньому випадку внесок станів Al є трохи більшим. Внесок станів P в області 6,5 – 12 еВ є дещо більшим для $NaAlP_2 O_7$ у порівнянні з $KAlP_2 O_7$. Структура ЗП кристала $LiInP_2 O_7$ істотно відрізняється від випадків двох інших фосфатів, які містять катіони Al. Як видно з Рис. 5.1, в $LiInP_2 O_7$ існує відокремлена підзона ЗП (між 4,6 та 6,1 еВ), де домінують стани катіонів In. У верхній частині ЗП кристала $LiInP_2 O_7$ (вище 7,5 еВ) відносний внесок густини станів катіонів та аніонів є, загалом, аналогічним до випадків $NaAlP_2 O_7$ та $KAlP_2 O_7$.

Подібність структур верхньої частини ВЗ та нижньої частини ЗП $NaAlP_2 O_7$ і $KAlP_2 O_7$ обумовлюють подібність розрахованих (і усереднених по трьох напрямках поляризації) спектрів відбивання цих кристалів, які подано на Рис. 2.2. На рисунку також наведено спектри відбивання кристалів, одержані за допомогою обладнання SUPERLUMI.

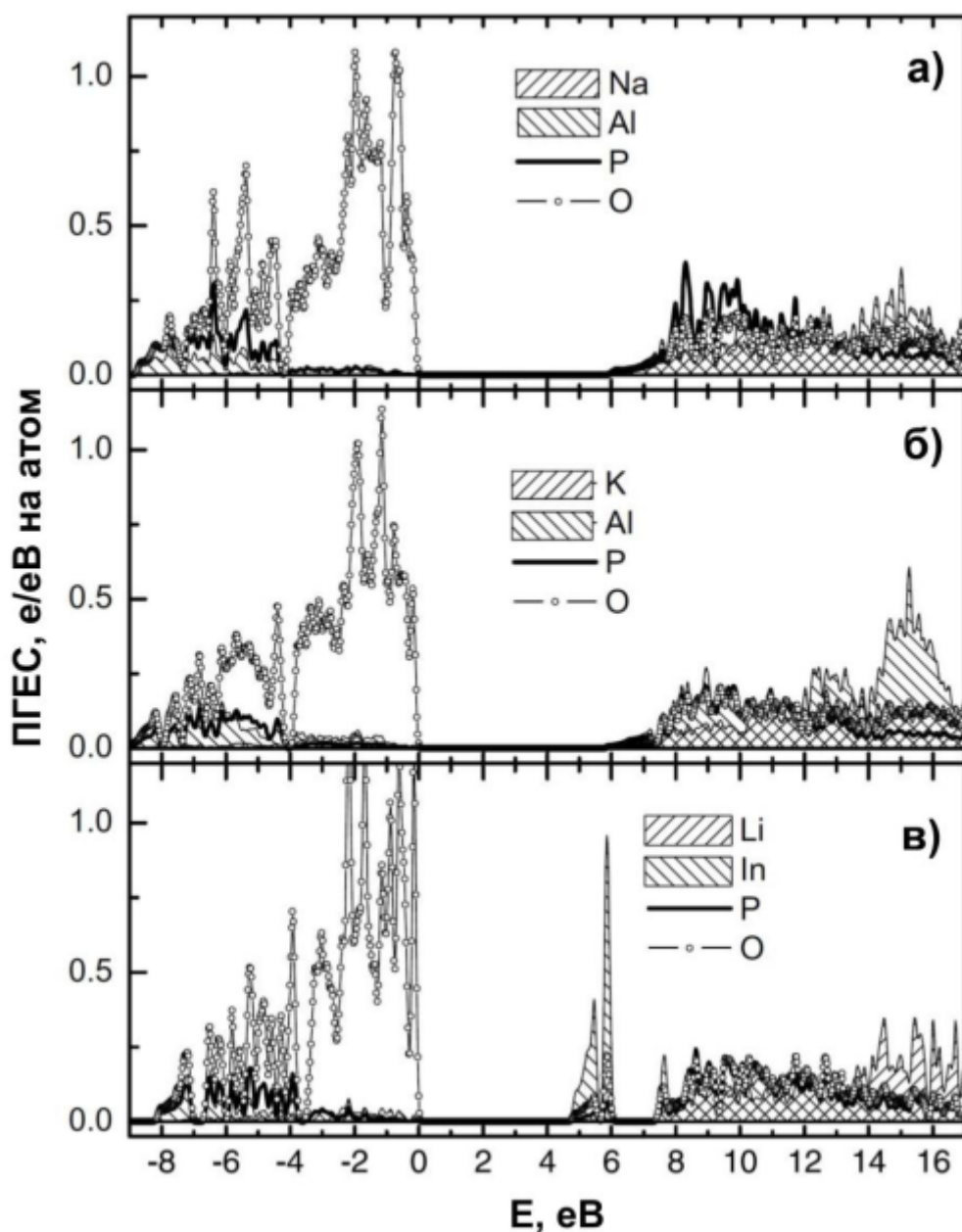


Рис. 2.1 – Розраховані ПГЕС кристалів NaAlP_2O_7 (а), KAlP_2O_7 (б) та LiInP_2O_7 (в).

Як видно з Рис. 2.2 (а), суттєва різниця між розрахованими спектрами відбивання NaAlP_2O_7 та KAlP_2O_7 є помітною лише вище 10 еВ. Експериментально виміряні спектри кристалів KAlP_2O_7 і CsAlP_2O_7 є також значною мірою схожими. Зазначені подібності спектрів, разом із подібністю структур електронних зон (див. Рис. 2.1) свідчать про те, що спектри відбивання, як і інші оптичні характеристики фосфатів $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ дуже слабо залежать від типу катіону M^{I} .

В цьому підрозділі застосовується наступний підхід щодо DFT-недооцінки розрахованих величин E_g кристалів фосфатів. У більшості випадків, для експериментальних досліджень були доступними лише порошкові зразки кристалів, і тому вимірювання спектрів відбивання таких зразків на устаткуванні SUPERLUMI було складною задачею.

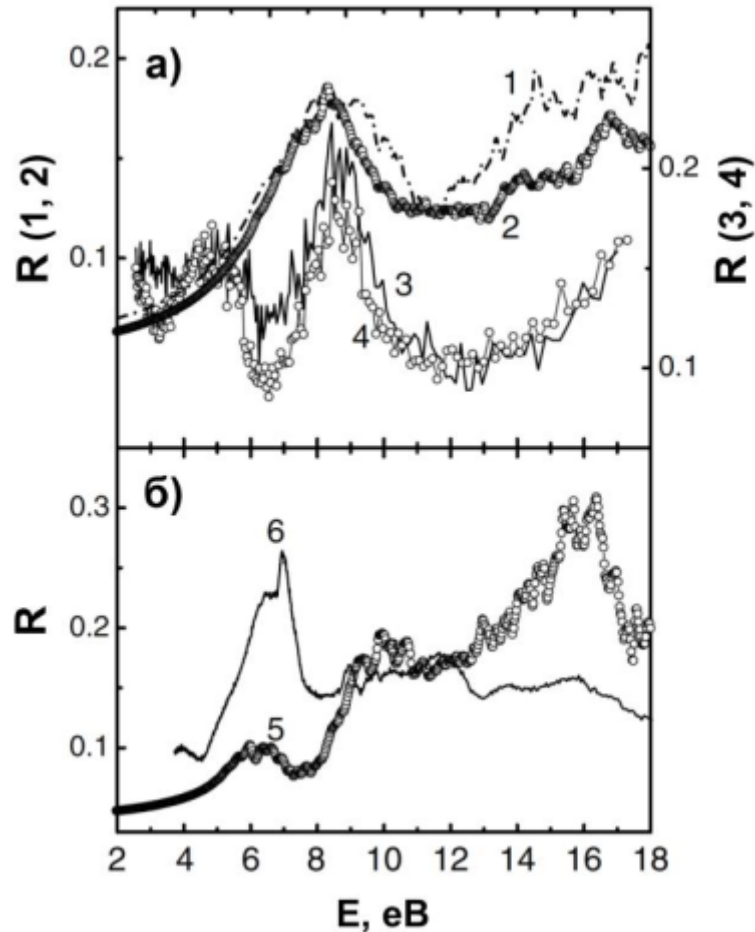


Рис. 2.2 – Розраховані (1, 2, 5) та експериментально виміряні при $T = 10$ К спектри відбивання (3, 4, 6): а) - Al-вмісних кристалів NaAlP_2O_7 (1), KAlP_2O_7 (2, 3) і CsAlP_2O_7 (4), та б) - In-вмісних кристалів фосфатів LiInP_2O_7 (5) і NaInP_2O_7 (6).

Як видно з Рис. 2.2 (а), виміряні спектри відбивання порошкових зразків NaAlP_2O_7 та KAlP_2O_7 характеризуються низьким співвідношенням сигнал/шум, і при їх аналізі в спектрах є можливим виділити лише широкі смуги або провали (шириною в декілька eV). Тому, корекція розрахованих

величин E_g у випадку порошкових зразків за схемою, яка була застосована у випадку молібдатів (див. Розд. 1), виявилась неефективною. Однак, як показує наступний аналіз, розраховані значення E_g і без такої корекції досить адекватно відображають зміни основних особливостей спектрів відбивання кристалів фосфатів при зміні в їх складі катіонів M^{III} , зокрема, з Al на In.

Як видно з Рис. 2.2 (а), в експериментальному спектрі відбивання $KAlP_2O_7$ існує широка смуга області 8 – 11,5 еВ, яка добре відтворюється в розрахунковій кривій $R(E)$, що обчислена без корекції на величину DFT-недооцінки (тобто, з $\Delta = 0$). Крім того, розрахункова крива добре відтворює хід експериментальної кривої при енергіях вище 12 еВ. Як видно з Рис. 2.1, зміна Al на In в кристалах $M^I M^{III} P_2 O_7$ призводить до появи додаткової підзони в ЗП шириною близько 2 еВ, і виникнення такої підзони проявляється і в спектрах відбивання. Як видно з Рис. 2.2 (б), широка смуга відбивання In-вмісних фосфатів $M^I InP_2 O_7$ проявляється як в експериментальній, так і в розрахунковій кривій, що була одержана для випадку $\Delta = 0$. Смуга присутня в області 5 – 7,5 еВ в обох кривих, хоча в розрахунковому спектрі її інтенсивність є вищою (порівняння розрахунків для $LiInP_2 O_7$ з експериментом для $NaInP_2 O_7$ є правомірним з огляду на практичну відсутність станів катіонів M^I на краях зон фосфатів $M^I M^{III} P_2 O_7$ – див. вище). Менш виразні смуги експериментальної кривої $NaInP_2 O_7$ в області 8,5 - 12 еВ також проявляються в розрахунковій кривій $LiInP_2 O_7$.

Таким чином, спектри відбивання кристалів $M^I M^{III} P_2 O_7$ ($M^{III} = Al, In$), розраховані з $\Delta = 0$, загалом, відтворюють спектральне положення основних смуг експериментальних спектрів. Отже, величини E_g одержані в розрахунку, дозволяють із задовільною точністю відтворити тенденції в змінах спектрів кристалів фосфатів при зміні катіонів M^{III} у їх складі. І тому, нехтування DFT-недооцінкою ми вважаємо цілком задовільним наближенням в аналізі ПГЕС та інших характеристик електронної структури, якщо порівнюється характеристики кристалів фосфатів з

різними катіонами M^{III} . Саме таке порівняння використовується в аналізі даних, який представлено в цьому підрозділі.

На Рис. 2.3 подано спектри свічення та збудження власної люмінесценції кристалів $KAlP_2O_7$, $CsAlP_2O_7$ та $NaInP_2O_7$, одержані при збудженні синхротронним випромінюванням за допомогою обладнання SUPERLUMI. З Рис. 2.3 (ліва частина) добре видно, що спектр свічення кожного кристала є складним, тобто складається з декількох смуг (положення максимумів двох найбільш смуг свічення I та II кожного зразка позначено на рисунку вертикальними стрілками).

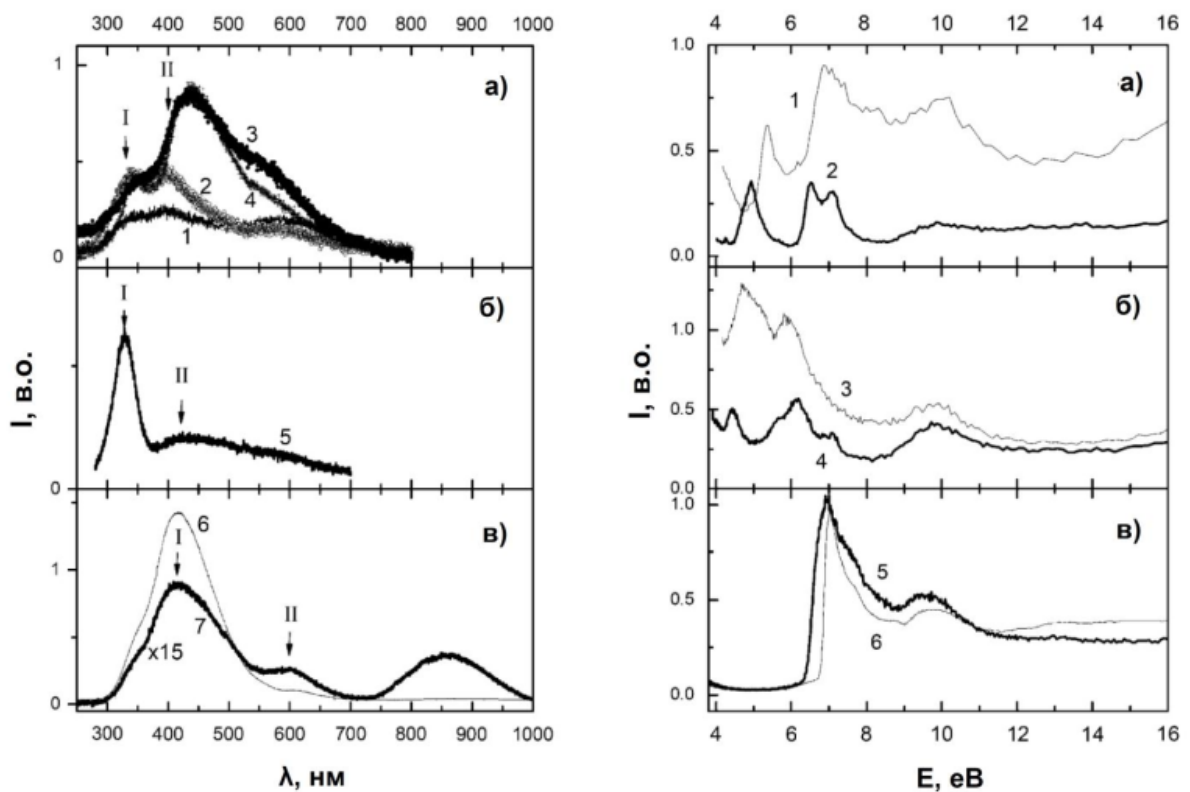


Рис. 2.3 – Ліва частина: спектри свічення люмінесценції кристалів $KAlP_2O_7$ (а), $CsAlP_2O_7$ (б) та $NaInP_2O_7$ (в), $E_{ex} = 9,84$ (1), $7,08$ (2), $5,87$ (3), $5,23$ (4), $6,52$ (5), $7,04$ (6) та $6,60$ (7) еВ, $T = 10$ (1–6) та 300 (7) К; права частина: спектри збудження смуг I (а, в) та II (б) люмінесценції кристалів $KAlP_2O_7$ (1, 3), $CsAlP_2O_7$ (2, 4) та $NaInP_2O_7$ (5, 6), $\lambda_{em} = 340$ (1), 330 (2), 460 (3), 470 (4) та 420 нм (5, 6), $T = 10$ (1–5) та 300 К (6).

В спектрах свічення кристала KAlP_2O_7 домінують смуги I та II (максимуми знаходяться, відповідно при ~ 330 та ~ 420 нм), тоді як в свіщенні CsAlP_2O_7 домінує смуга I (максимум при ~ 330 нм). Основна смуга свічення NaInP_2O_7 знаходиться при довших хвилях (максимум при ~ 415 нм), однак, як добре видно з рисунка, вона має виразне короткохвильове плече, яке обумовлене існуванням додаткового компонента з максимумом в околі ~ 330 нм. Смуга II у випадку NaInP_2O_7 знаходиться значно довгохвильовіше (максимум при ~ 600 нм), ніж у випадку двох інших фосфатів.

Згідно розрахованих значень E_g (див. вище), край фундаментального поглинання кристалів $M^I\text{AlP}_2\text{O}_7$ знаходиться при енергіях не нижче ~ 6 еВ. Тому є всі підстави вважати, що збудження люмінесценції кристалів KAlP_2O_7 та CsAlP_2O_7 в області енергій збудження вище ~ 6 еВ відбувається за механізмом зона-зонних переходів. Згідно результатів ПГЕС, представлених на Рис. 2.1, найнижчі за енергіями зона-зонні переходи в таких кристалах відбуваються за участю станів фосфатних груп. Таким чином, ми маємо всі підстави вважати, що смуга I свічення цих кристалів, що спостерігається в околі 330 нм, як і у випадку кристалів молібдатів (див. Розд. 1), формується випромінювальними переходами в фосфатних групах, а смуги збудження в області 6 - 8 еВ формуються зона-зонними переходами, внаслідок яких носії заряду початково локалізовані на електронних станах фосфатних компонентів ґратки кристалів, тобто, переходами з переносом заряду типу $O\ s \rightarrow P\ p$.

Як видно з Рис. 2.3 (права частина), найбільш інтенсивні смуги збудження смуги свічення I кристалів KAlP_2O_7 та CsAlP_2O_7 знаходяться вище 6 еВ. Тоді як в спектрах збудження смуги II цих сполук більш інтенсивними є смуги, що розташовані нижче 6 еВ. Це означає, що смуга свічення II зазначених кристалів, імовірно, має дефектну природу, а смуги збудження в області 4 – 6 еВ формуються переходами за участю станів дефектів в забороненій зоні сполук.

Спектри збудження кристалів NaInP_2O_7 (Рис. 2.3 (в), права частина) суттєво відрізняються від відповідних спектрів двох інших фосфатів. Як видно з рисунка, низькоенергетичний край спектру збудження смуги I кристала NaInP_2O_7 знаходиться в околі 7 еВ при 10 К, і зміщується на ~ 0.5 еВ в бік менших енергій при зростанні температури до 300 К. Як видно з розрахованих ПГЕС LiInP_2O_7 (Рис. 2.1 (в)), енергетичний поріг переходів з СВЗ у верхню підзону ЗП кристала має складати якраз ~ 7 еВ. І СВЗ, і верхня частина ЗП NaInP_2O_7 сформовані станами фосфатних груп. Отже, існують всі підстави припустити, що спектри збудження основної смуги свічення кристалів NaInP_2O_7 (максимум при 420 нм) формується переходами в фосфатній підгратці кристала (а саме, переходами типу $O\ s \rightarrow P\ p$). А сама смуга свічення I – випромінювальними переходами за участю станів фосфатних груп P_2O_7 , і стани катіонів In не беруть безпосередньої участі в процесах такого випромінювання. Якщо б ці стани брали таку участь, то в спектрах збудження кристала слід би було очікувати появу виразних смуг, що відповідають переходам в нижню підзону ЗП, сформовану станами In. Однак, цього не спостерігається. Можливо, стани катіонів In беруть участь у формуванні більш довгохвильових компонентів свічення кристалів $\text{M}^I\text{InP}_2\text{O}_7$, які представлені на Рис. 2.3 (в) (ліва частина), однак це питання потребує подальших досліджень.

Подальший розвиток уявлень щодо можливої участі катіонів перехідних металів у формуванні смуг свічення фосфатів описано в наступному підрозділі, де аналізуються механізми люмінесценції кристалів, до складу яких входять катіони титану.

2.1.2. Електронна структура та центри люмінесценції титан-вмісних фосфатів $\text{NaAl}_x\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$

В розрахунках електронної структури кристалів $\text{NaAl}_x\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ розглядалися три значення $x = 0, 0,25$ і 1 . Тобто, окрім ідеальних за будовою кристалів пірофосфатів натрію-алюмінію та натрію-титану розглядався кристал з домішкою $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$, в якому співвідношення $\text{Al}:\text{Ti}$ складало $3:1$. У випадку такого кристалу з домішкою використовувалась ЕК кристала NaAlP_2O_7 , в який один з чотирьох атомів Al було замінено на Ti . Розрахунки проведено методом FP-LAPW без геометричної оптимізації атомних позицій (деталі розрахунків та використані параметри методу описано в роботах [231, 328]). Експериментальні дослідження люмінесценції полікристалічних зразків NaAlP_2O_7 , $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ та NaTiP_2O_7 проведено на устаткуванні SUPERLUMI.

Спектри свічення кристалів NaAlP_2O_7 характеризуються двома інтенсивними смугами, що досягають максимумів при ~ 300 та ~ 770 нм (див. Рис. 2.4 (а), крива 1). Леговані кристали $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ (Рис. 2.4 (а), крива 2) виявляють смуги свічення в іншій спектральній області: в спектрі спостерігається складна смуга з максимумом при ~ 490 нм і двома «плечами» близько 300 та 555 нм. Спектр кристала NaTiP_2O_7 (крива 3 на рисунку) є дуже подібним до випадку $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$, але положення його основного максимуму (~ 500 нм) дещо зміщене в бік довших хвиль. Причиною такого зміщення слід вважати наявність внеску (добре проглядається в кривій 2) в спектр $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ від смуги свічення фосфатної «матриці» NaAlP_2O_7 («фосфатне» походження смуги при 300 нм кристалів $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ було показано вище, див. п. 2.1.1), тоді як в спектрі NaTiP_2O_7 внесок матриці відсутній (або дуже малий у порівнянні інтенсивною смугою при 500 нм).

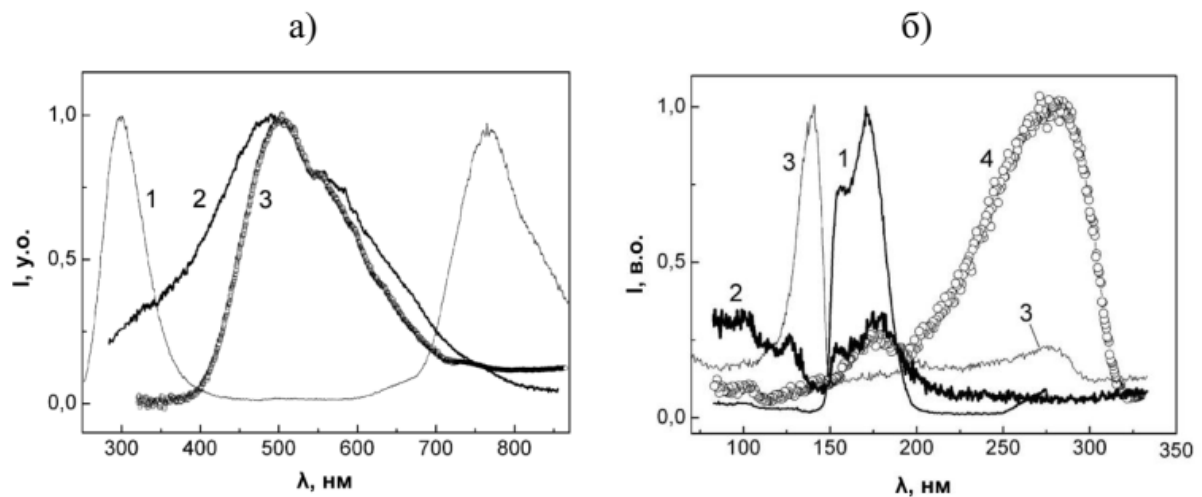


Рис. 2.4 – а) - Спектри свічення люмінесценції кристалів NaAlP_2O_7 (1), $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ (2) та NaTiP_2O_7 (3), $\lambda_{\text{ex}} = 170$ (1), 140 (2) і 280 (3) нм, $T = 10$ (2, 3) і 300 К (1); б) - спектри збудження люмінесценції кристалів NaAlP_2O_7 (1, 2), $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ (3) та NaTiP_2O_7 (4), $\lambda_{\text{em}} = 302$ (1), 710 (2) і 500 (3, 4) нм, $T = 10$ (3, 4) і 300 К (1, 2).

Із порівняння даних, представлених на Рис. 2.4 (а), можна зробити досить очевидний висновок: легування кристалу фосфату NaAlP_2O_7 домішками Ті призводить до появи додаткової складної смуги свічення з основним максимумом при 500 нм, і тому походження цієї смуги слід пов'язувати з електронними переходами за участю станів домішкових іонів Ті.

Смуги збудження короткохвильового, «фосфатного» компонента люмінесценції кристала NaAlP_2O_7 лежать в області 150 - 200 нм (в кривій 1 на цій ділянці спостерігаються два піки, при 155 і 170 нм, див. Рис. 2.4 (б)). В спектрі збудження довгохвильового компонента люмінесценції NaAlP_2O_7 (крива 2 на рисунку) також присутні смуги в області 150 - 200 нм, однак вони мають малу інтенсивність. Спектр збудження домішкової люмінесценції $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ (крива 3) характеризується інтенсивною смугою з різким піком при 140 нм та менш інтенсивною смугою з максимумом поблизу 280 нм. Остання смуга домінує в спектрі збудження люмінесценції NaTiP_2O_7 (крива 4), і в цьому спектрі також присутня менш

інтенсивна смуга в області 150 - 200 нм. Очевидно, що пік при 140 нм в спектрі збудження $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ можна пов'язати із збудженням центрів свічення, до складу яких входять домішки Ti. Збудження «фосфатної» смуги випромінювання (максимум при 300 нм) нелегованого NaAlP_2O_7 (область 150 - 200 нм) не перекривається із смугою збудження $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ (див. криві 1 і 3 на Рис. 2.4 (б)), і тому можна припустити, що смуга при 140 нм в спектрі $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ виникає внаслідок прямого збудження люмінесцентних домішок Ti в NaAlP_2O_7 . Як буде показано нижче, розрахунки підтверджують це припущення.

Розраховані ПГЕС кристалів NaAlP_2O_7 , $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ та NaTiP_2O_7 представлено на Рис. 2.5. Два піки ПГЕС станів Ti кристала NaTiP_2O_7 , розташовані при $\sim 4,4$ та $\sim 6,3$ еВ, мають інтенсивності в максимумах 5,0 і 2,6 е/еВ відповідно, і тому виходять за межі Рис. 2.5 (в).

Як видно з Рис. 2.5, розподіли ПГЕС в області ВЗ трьох кристалів є, загалом, подібними, за винятком більшого внеску станів Ti у верхній частині ВЗ (від -4 до 0 еВ) у випадку NaTiP_2O_7 . Розподіл густин незайнятих станів Ti в кристалі з домішкою $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ істотно відрізняється від випадку кристала NaTiP_2O_7 , де титан є складовим елементом решітки. У першому випадку, незайняті стани Ti знаходяться в тій же енергетичній ділянці, де знаходяться незайняті стани «матриці», тобто стани Ti попадають в область ЗП кристала NaAlP_2O_7 (інтенсивний пік ПГЕС станів Ti розташований поблизу $\sim 8,5$ еВ). У випадку NaTiP_2O_7 , густина станів Ti має два інтенсивних піки при $\sim 4,5$ та $\sim 6,3$ еВ, і стани Ti утворюють відокремлену підзону ЗП, що простягається від 4,1 до 4,7 еВ і відділена від верхньої частини ЗП проміжком без станів шириною $\sim 1,3$ еВ. Стани атомів P та O фосфатних груп кристала NaTiP_2O_7 формують ЗП сполуки при енергіях вище 7 еВ.

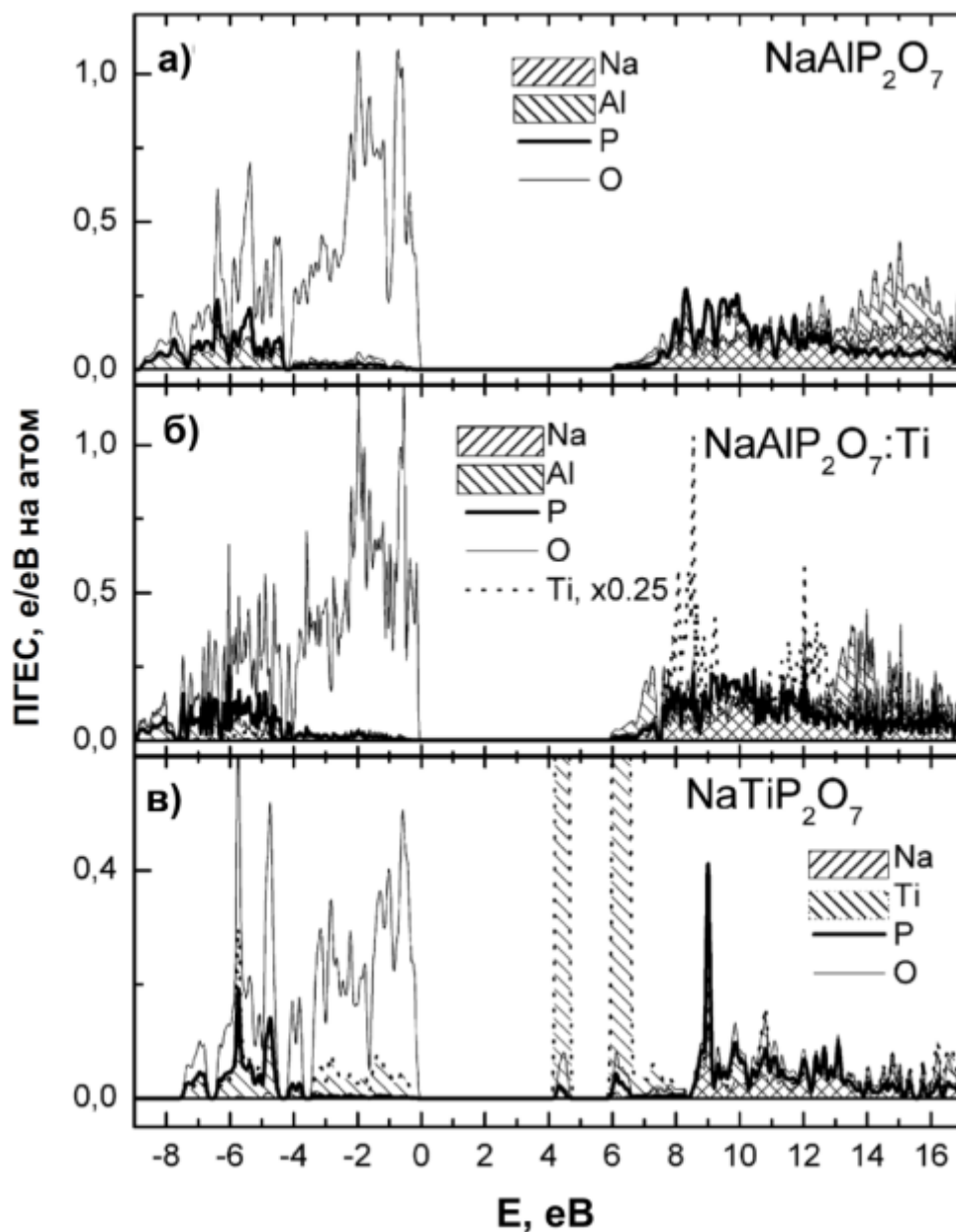


Рис. 2.5 - Розраховані ПГЕС кристалів NaAlP_2O_7 (а), $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ (б) та NaTiP_2O_7 (в).

Природу компонентів свічення кристалів $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ та NaTiP_2O_7 можна суттєво уточнити, порівнявши дані Рис. 2.4 з експериментальними результатами щодо люмінесценції домішок титану, представленими в літературних джерелах. Смуги свічення оксидних кристалів, легованих іонами Ti , що лежать в синьо-зеленій області спектру, зазвичай, приписують внутрішньоцентровим випромінювальним переходам в іонах Ti^{4+} . Зокрема, смуга свічення $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, яка має максимум при 420 нм, була

віднесена до дефектних комплексів, до складу яких входять домішки Ti та кисневі вакансії (комплекси типу $Ti^{4+} - F$ -центр [65]). Смуга свічення при 460 нм кристала $Al_2O_3:Ti$, а також смуги свічення при 550 та 550 нм кристалів $Ca_3ZrSi_2O_9:Ti$ біли віднесені до свічення іонів Ti^{4+} [330, 331]. Дефіцитні за киснем кристали $Y_3Al_5O_{12}:Ti$ виявляють смугу свічення з максимумом при 540 нм (див. [332]), яка за формою є дуже схожою на смугу в спектрі нашого зразка $NaAlP_2O_7:Ti$, який представлено на Рис. 2.4 (а).

Компоненти свічення іонів Ti^{4+} в кристалах $Al_2O_3:Ti$ та $Ca_3ZrSi_2O_9:Ti$ характеризуються смугою збудження, яка має максимум поблизу 250 нм [330, 331]. І в наших зразках $NaAlP_2O_7:Ti$ та $NaTiP_2O_7$ компоненти люмінесценції в синьо-зеленій області мають виразні смуги збудження з піком при ~ 270 нм (див. Рис. 2.4 (б), криві 3 та 4). Отже, є всі підстави вважати, що компоненти люмінесценції кристалів $NaAlP_2O_7:Ti$ та $NaTiP_2O_7$ з максимумами поблизу 500 нм сформовані випромінювальними переходами в центрах, до складу яких входять іони Ti^{4+} . Формальний заряд катіонів титану в ґратці кристала $NaTiP_2O_7$ є «3+». Однак, смуги свічення іонів Ti^{3+} спостерігаються, як правило, в червоній ділянці спектру, вище 650 нм [63, 65]. І тому ми можемо припустити, що свічення $NaTiP_2O_7$ формують іони Ti^{4+} , які існують в цьому кристалі поруч вакансій кисню, утворюючи таким чином дефектні комплекси типу $Ti^{4+} - F$ -центр (один з електронів F-центру, захоплюється з Ti^{3+} на сусідньому вузлі ґратки, і таким чином утворюється катіон Ti^{4+}).

Ми також припускаємо подібне походження для домішкової смуги свічення кристалу $NaAlP_2O_7:Ti$ – вона, імовірно, пов'язана з випромінюванням іонів титану, які входять до складу комплексів типу $Ti^{4+} - F$ -центр. Очевидно, що введення домішки Ti в кристал $NaAlP_2O_7$ може призвести до значних деформацій кристалічної ґратки поблизу домішки, оскільки параметри ґратки $NaAlP_2O_7$ та $NaTiP_2O_7$ істотно відрізняються. Деформації можуть компенсуватися утворенням вакансії кисню поблизу

домішок Ti. Кількість центрів типу Ti^{4+} – F-центр є більшою у кристалах $NaTiP_2O_7$, ніж у випадку $NaAlP_2O_7:Ti$, оскільки абсолютна інтенсивність свічення люмінесценції $NaTiP_2O_7$ є більшою, ніж відповідна інтенсивність домішкової смуги $NaAlP_2O_7:Ti$.

Як видно з розподілів ПГЕС (Рис. 2.5), в кристалі $NaAlP_2O_7:Ti$ стани домішки Ti домінують в області 7,5 - 12 eV. Це означає, що смуги збудження домішкового компонента свічення $NaAlP_2O_7:Ti$ в області 100 - 150 нм (~8 - 12 eV) можуть формуватися переходами з переносом заряду із станів кисню, що формують СВЗ сполуки на стани домішки титану. Подальша рекомбінація створених електрон-діркових пар призводить до випромінювальних переходів між станами в іонах титану, що знаходяться в комплексах Ti^{4+} – F-центр.

Смуга збудження люмінесценції кристалів $NaTiP_2O_7$ з максимумом в околі 270 нм (~4,6 eV), формується переходами з переносом заряду $O\ s \rightarrow Ti\ d$ з СВЗ в нижню підзону ЗП сполуки, оскільки, згідно даних ПГЕС, такі переходи мають енергії 4,1 - 4,7 eV (див. Рис. 2.5 (в)). Тоді як менш інтенсивну смугу в спектрі збудження цієї люмінесценції, що спостерігається в області 150 -200 нм (див. Рис. 2.4 (б), крива 4), імовірно, слід віднести до прояву переходів з СВЗ у верхню підзону ЗП, що, згідно даних Рис. 2.5 (в), починається вище 6 eV. Кінцевий стан таких переходів може бути локалізований як на станах Ti, так і на станах фосфатної групи.

Більш обґрунтовані висновки щодо формування спектрів збудження кристалів фосфатів $NaAl_xTi_{1-x}P_2O_7$ можна би було одержати шляхом додаткового аналізу особливостей спектрів відбивання (як це, наприклад, було зроблено у випадку молібдатів в Розд. 1). Однак, на жаль, такі спектри виміряти не вдалося, в першу чергу, через відсутність монокристалічних зразків.

Отже, основний компонент свічення кристалів $NaTiP_2O_7$ формується дефектними центрами свічення, до складу яких входять іони Ti^{4+} .

Розглянемо тепер кристали фосфатів $M^I\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, які містять катіони Ti^{4+} як складові елементи ґратки.

На Рис. 2.6 подано спектри свічення люмінесценції кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ при різних типах збудження (деталі щодо процедури вимірювання спектрів подано в статті автора [333]). Як видно з рисунка, в спектрах можуть спостерігаються дві смуги, в залежності від типу та довжини хвилі збуджуючого випромінювання. Одна широка смуга без чітко вираженої структури спостерігається в спектральній області 400 - 600 нм. Друга смуга розташована в червоній спектральній ділянці 700 - 850 нм.

Спектр свічення кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ при рентгенівському збудженні складається з двох широких смуг, які займають практично весь спектральний діапазон рисунка (див. Рис. 2.6, крива 1). При збудженні синхротронним випромінюванням, короткохвильова смуга трохи зміщується в бік коротших хвиль, досягаючи пікового положення близько 490 нм (крива 2), тоді як червона смуга свічення $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ при такому збудженні в спектрі відсутня. При лазерному збудженні, спектри виявляють ті ж самі дві смуги, що і у випадку рентгенолюмінесценції (криві 3 - 7). Для всіх випадків лазерного збудження, «червона» смуга є на порядок більш інтенсивною у порівнянні з короткохвильовою смугою.

Якщо порівняти спектри свічення кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, представлені на Рис. 2.6 з відповідними даними для кристалів $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ та NaTiP_2O_7 (Рис. 2.4 (а)), то легко побачити подібність смуги свічення всіх трьох сполук, яка спостерігається в області 400 – 600 нм. Походження цієї смуги в кристалах фосфатів $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ та NaTiP_2O_7 було віднесено до прояву випромінювальних переходів за участю станів іонів Ti^{4+} (див. вище). В статті [334], шляхом розрахунків електронної структури (проведених за допомогою пакету програм CASTEP в спінополяризованому наближенні з врахуванням геометричної оптимізації позицій атомних ядер) було показано, що половина катіонів титану в ґратці кристала $M^I\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ мають електронні характеристики, ближчі до

формального зарядового стану Ti^{4+} , а стан іншої половини катіонів можна формально описувати як Ti^{3+} . Отже, є всі підстави припустити, що смуга свічення кристалів $NaTi_2(PO_4)_3$ в області 400 - 600 нм, як і в титан-вмісних пірофосфатах, формується випромінювальними переходами в катіонах Ti^{4+} .

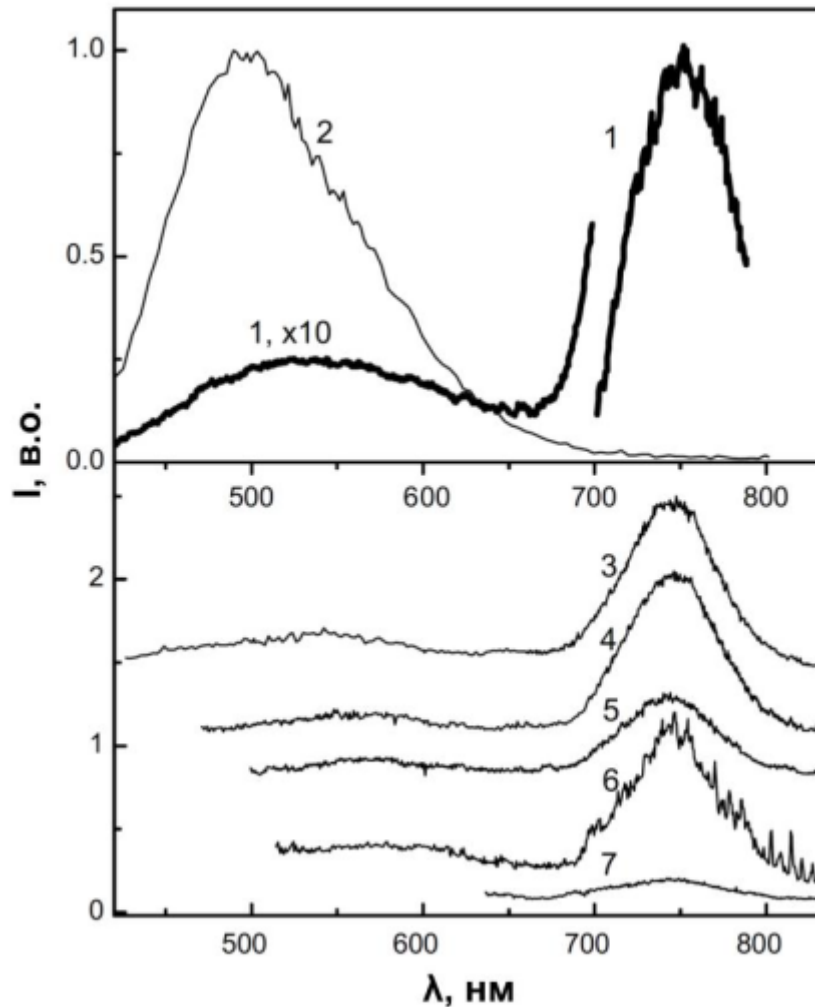


Рис. 2.6 – Спектри свічення люмінесценції кристалів $NaTi_2(PO_4)_3$, одержані при збудженні рентгенівським (1), синхротронним (2) та лазерним випромінюванням (3-7) з $\lambda_{ex} = 170$ (2), 337,1 (3), 457,9 (4), 488 (5), 496,5 (6) та 632,8 нм (7), $T = 10$ (2) і 300 К (1, 3-7).

Як уже зазначалося, смуга свічення іонів Ti^{3+} в оксидних кристалах розташована вище 650 нм [63, 65]. І тому, є всі підстави віднести довгохвильову смугу свічення $NaTi_2(PO_4)_3$, яка спостерігається в області 700 - 800 нм до випромінювання іонів Ti^{3+} .

Певні висновки щодо формування спектрів збудження люмінесценції кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ можуть бути зроблені на основі аналізу результатів розрахунків електронної структури. На Рис. 2.7 (а) подано ПГЕС кристала $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, розраховані методом FP-LAPW (деталі розрахунків та використані параметри методу описано в статті [333]).

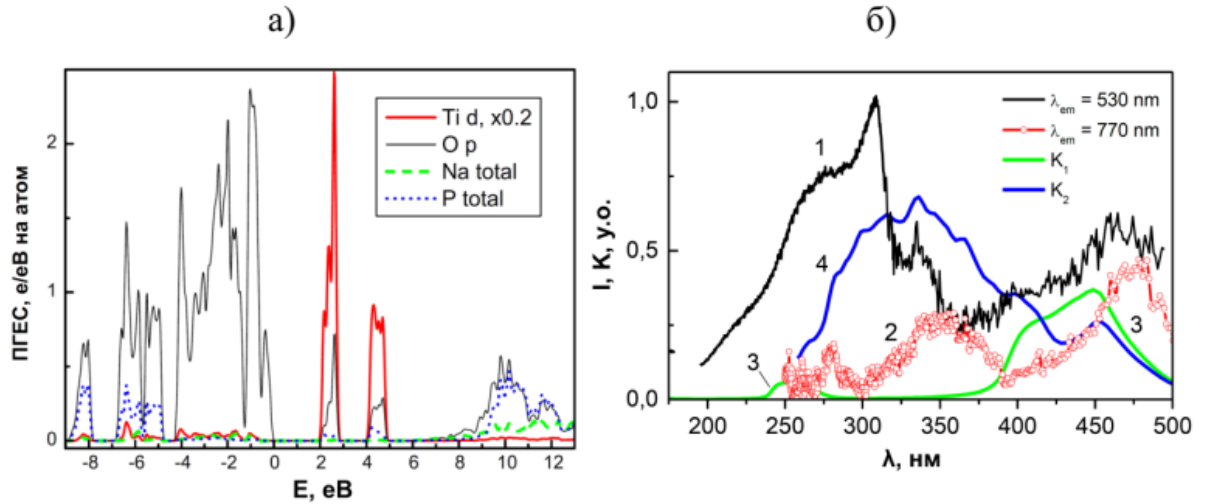


Рис. 2.7 – а) - Розраховані ПГЕС кристала $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$; б) - спектри збудження люмінесценції, $\lambda_{em} = 530$ (1) і 770 нм (2), $T = 10$ К та розраховані спектри поглинання K_1 і K_2 кристала $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (3, 4).

Як видно з Рис. 2.7 (а), картина ПГЕС кристала $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ є, загалом, подібною до випадку NaTiP_2O_7 (див. Рис. 2.5 (в)), однак, з деякими суттєвими винятками. По перше, одержана в розрахунку ширина забороненої зони кристала $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ становить ~ 2.1 еВ, що на ~ 2 еВ менше відповідного значення, одержаного для NaTiP_2O_7 . По друге, стани $Ti\ d$ в $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ утворюють дві відокремлені підзони в ЗП сполуки, а не одну, як це було у випадку NaTiP_2O_7 .

Спектри збудження коротко- та довгохвильового компонентів свічення кристалів NaTiP_2O_7 подано на Рис. 2.7 (б) (на рисунку суміщено спектри, одержані при збудженні синхротронним випромінюванням та ксеноновою лампою).

Для аналізу формування основних особливостей спектрів збудження кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ було обчислено «парціальні» спектри поглинання,

які характеризують внесок в загальний спектр поглинання сполуки від переходів, початковий і кінцевий стани яких знаходяться в певних енергетичних діапазонах (процедура обчислення таких «парціальних» спектрів для випадків кристалів молібдатів описана в підрозділі 1.1). Обчислені «парціальні» спектри позначено як K_1 і K_2 (Рис. 1.7 (б), криві 3 і 4). Спектр K_1 враховує лише переходи з найвищої зайнятої одноелектронної зони (формує СВЗ кристала) на стани двох нижніх підзон ЗП (див. Рис. 2.7 (а)). Другий «парціальний» спектр K_2 враховує переходи з верхньої частини ВЗ (між -2 і 0 еВ) лише до найнижчої підзони ЗП, яка розташована між 2 та 3 еВ. З розподілів ПГЕС добре видно, що переважний характер переходів, які формують спектри K_1 і K_2 відповідає переходам з переносом заряду $O p \rightarrow Ti d$.

Як видно з Рис. 2.7 (б), спектр збудження короткохвильового компонента свічення $NaTi_2(PO_4)_3$ містить дві широкі несиметричні смуги в областях 250 - 350 та 400 - 470 нм. Спектр збудження довгохвильового компонента також містить дві смуги – в діапазонах 300 - 350 та 400 - 470 нм. Як видно з рисунка, спектри K_1 і K_2 знаходяться в діапазонах обох смуг збудження. Отже, переходи, за якими обчислювалися обидва спектри – і K_1 , і K_2 , можуть давати внесок у формування смуг збудження і в області 250 - 350 нм, і в діапазоні 400 - 470 нм. Таким чином, порівняння експериментальних і розрахованих спектрів дозволяє зробити висновок, що збудження і короткохвильового (обумовлений центрами Ti^{4+}) і довгохвильового компонентів (прояв центрів Ti^{3+}) люмінесценції кристала $NaTi_2(PO_4)_3$ формується переходами із переносом електронного заряду від станів кисню до станів титану $O p \rightarrow Ti d$.

2.2. Люмінесценція домішок вісмуту в кристалі вольфрамату кадмію

Перед тим, як перейти до аналізу складних фосфатних та фосфатно-молібдатних люмінесцентних систем, що містять іони вісмуту Bi^{3+} ,

доцільно з'ясувати детальний вигляд спектральних характеристик люмінесценції таких іонів в оксидних кристалах при їх дослідженні за допомогою обладнання SUPERLUMI. Очевидно, що подібне з'ясування може значно полегшити інтерпретацію даних, одержаних на SUPERLUMI для складних люмінесцентних систем, які містять іони Bi^{3+} . Для ідентифікації зазначених характеристик було досліджено люмінесценцію іонів вісмуту в добре вивченому оксидному кристалі – вольфраматі кадмію.

Як видно з Рис. 2.8, нелеговані кристали CdWO_4 виявляють інтенсивну смугу свічення люмінесценції з максимумом при 500 нм, яка проявляється як при як рентгенівському збудженні, так і при збудженні азотним лазером з $\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм (деталі вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції подано в статті [335]). Як видно з рисунка, спектр рентгенолюмінесценції не є симетричними відносно положення максимуму – його довгохвильовий дещо «затягнутий» в червону спектральну область. При лазерному збудженні, в спектрі кристала проглядається довгохвильове «плече» поблизу 580 нм. Такі особливості, очевидно, вказують на те, що в люмінесценції CdWO_4 існують додаткові малоінтенсивні компоненти свічення з максимумами в області 560 – 600 нм.

При збудженні синхротронним випромінюванням (деталі відповідних вимірювань подано в роботах [336, 337]), нелеговані зразки CdWO_4 виявляють основний компонент свічення при 500 нм, а на довгохвильовому схилі основної смуги проглядаються додаткові менш інтенсивні компоненти (див. Рис. 2.9, права частина). Люмінесценція кристалу CdWO_4 практично не зазнає температурного гасіння при підвищенні температури до 300 К. Довгохвильовий край спектрів збудження люмінесценції нелегованих зразків CdWO_4 (див. Рис. 2.9, ліва частина), знаходиться при ~ 300 нм (4,13 еВ).

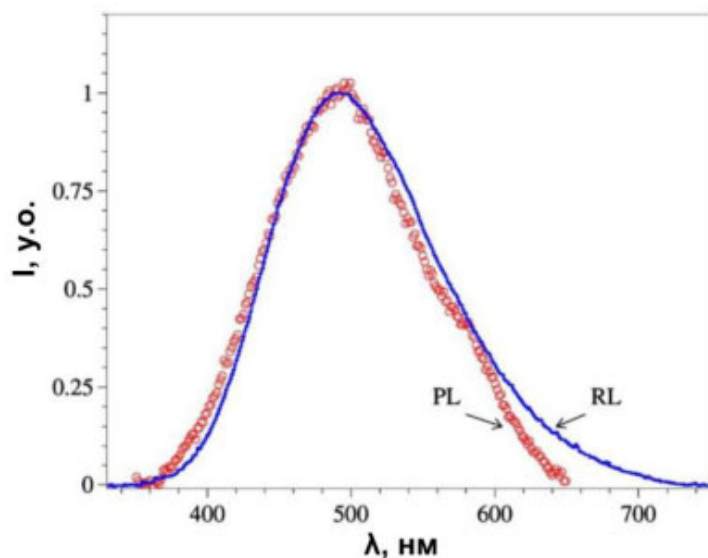


Рис. 2.8 – Спектри свідчення люмінесценції кристала CdWO_4 при збудженні рентгенівським (RL) та лазерним випромінюванням з $\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм (PL), $T = 300$ К.

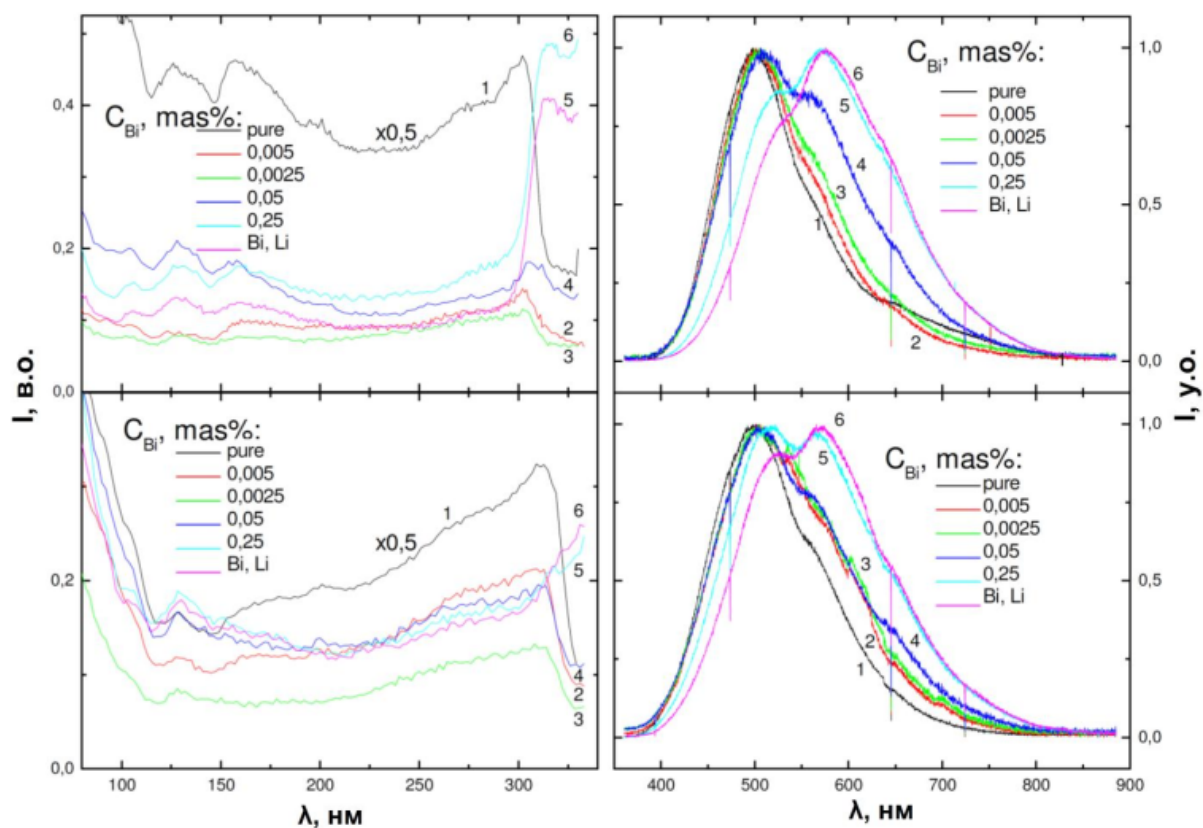


Рис. 2.9 – Спектри збудження (ліва частина, $\lambda_{\text{em}} = 650$ нм) та свідчення люмінесценції (права частина, $\lambda_{\text{ex}} = 330$ нм) зразків кристалів вольфрамату кадмію: нелегованого CdWO_4 (1), легованих $\text{CdWO}_4:\text{Bi}$ (2-5) та $\text{CdWO}_4:\text{Bi,Li}$ (6), $T = 8$ (верхня частина) та 300 К (нижня частина).

Як видно з Рис. 2.9 (права частина), введення домішки Bi^{3+} в кристал вольфрамату кадмію призводить до появи додаткового компонента свічення з максимумом при ~ 570 нм. При малих концентраціях домішки, компонент спостерігається як додаткове плече на довгохвильовому схилі основної смуги свічення нелегованого кристала CdWO_4 . При збільшенні концентрації домішки, відносна інтенсивність «плеча» зростає, і в зразках з найбільшою концентрацією іонів Bi^{3+} інтенсивність домішкового компонента свічення переважає в спектрі (концентрація домішкових іонів є найбільшою в зразках $\text{CdWO}_4:\text{Bi},\text{Li}$, які, для полегшення входження іонів вісмуту в решітку кристала, додатково легувалися літієм). Отже, смугу свічення з максимумом при 570 нм слід пов'язувати із випромінювальними переходами в іонах Bi^{3+} .

Як видно з Рис. 2.9 (ліва частина), домішковий компонент свічення іонів Bi^{3+} в кристалі $\text{CdWO}_4:\text{Bi}$ найбільш ефективно збуджується в смугах збудження, які знаходяться вище 300 нм, тобто довгохвильовіше краю спектра збудження власної люмінесценції CdWO_4 . При $T = 10$ К, в збудженні домішкового компонента проглядається виразний пік при ~ 310 нм, і крім того, спостерігається зростання люмінесцентного сигналу при наближенні довжини хвилі збудження до межі робочого діапазону SUPERLUMI (330 нм або 3,75 еВ). Таке зростання свідчить про те, що іони Bi^{3+} в оксидних кристалах можуть характеризуватися спектральними смугами збудження, які знаходяться за межами робочого діапазону SUPERLUMI. І тому в дослідженні спектрів збудження люмінесценції іонів Bi^{3+} в оксидних кристалах слід додатково використовувати енергії збудження, нижчі за 3,75 еВ. Таке розширення діапазону може бути досягнуте, наприклад, застосуванням обладнання, що містить ксенонову лампу.

Оптична та люмінесцентна спектроскопія сполук молібдатів та фосфатів, що містять іони Bi^{3+} як складові елементи ґратки розглядається в наступному підрозділі.

2.3. Роль станів катіонів M^{III} в процесах люмінесценції та поглинання кристалів $M^I M^{III}(\text{MoO}_4)_2$ ($M^I = \text{Li, Na, K}$; $M^{III} = \text{Bi, Y, Fe}$)

В підрозділі представлено порівняльний аналіз електронної структури та експериментальних даних із люмінесцентної та оптичної спектроскопії серії сполук $M^I M^{III}(\text{MoO}_4)_2$ з різними катіонами $M^{III} = \text{Bi, Y, Fe}$. В аналізі враховано висновки щодо ролі молібдатних груп у формуванні спектрів збудження люмінесценції кристалів молібдатів, одержані в Розд. 1. В представлених дослідженнях з'ясовується участь електронних станів катіонів Bi^{3+} в процесах власної люмінесценції сполук молібдатів, до складу яких такі катіони входять як регулярні елементи ґратки.

При збудженні синхротронним випромінюванням в області енергій 3,7 - 14 еВ, спектри свічення люмінесценції кристалів $M^I M^{III}(\text{MoO}_4)_2$ з різними катіонами M^I і M^{III} виявляють широкі багатокомпонентні смуги (див. Рис. 2.10 (а)). Як видно з рисунка, спектральні профілі смуг свічення кристалів $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ суттєво залежать від енергії збудження, тоді як для трьох інших сполук така залежність є менш вираженою. Смуги свічення кристалів, що містять катіони Bi , виявляють високоенергетичне «плече» в області 2,3 - 2,5 еВ. Максимум смуги свічення $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ помітно зміщений (на $\sim 0,25$ еВ) в бік менших енергій відносно максимумів смуг інших кристалів. Всі кристали не виявили люмінесценції при кімнатній температурі. Цей факт, очевидно, означає наявність температурного гасіння люмінесценції при температурах нижче 300 К, що є характерним для сполук молібдатів [245, 259, 261, 280, 289, 338, 339]. Положення максимумів смуг на Рис. 2.10 (а) (в діапазоні 1,8 - 2,2 еВ) та їхні спектральні напівширини ($\sim 0,5$ еВ) є типовими для власної люмінесценції кристалів молібдатів, яка аналізувалася в Розд. 1.

Спектри збудження кристалів $M^I M^{III}(\text{MoO}_4)_2$ представлено на Рис. 2.10 (б) разом зі спектрами поглинання $A(h\nu)$ зразків, отриманими із

спектрів дифузного відбивання за допомогою співвідношення Кубелки-Мунка. Спектри збудження зразків в діапазоні енергій поза межами робочого діапазону обладнання SUPERLUMI (нижче 3,7 еВ) були виміряні за допомогою ксенонової лампи.

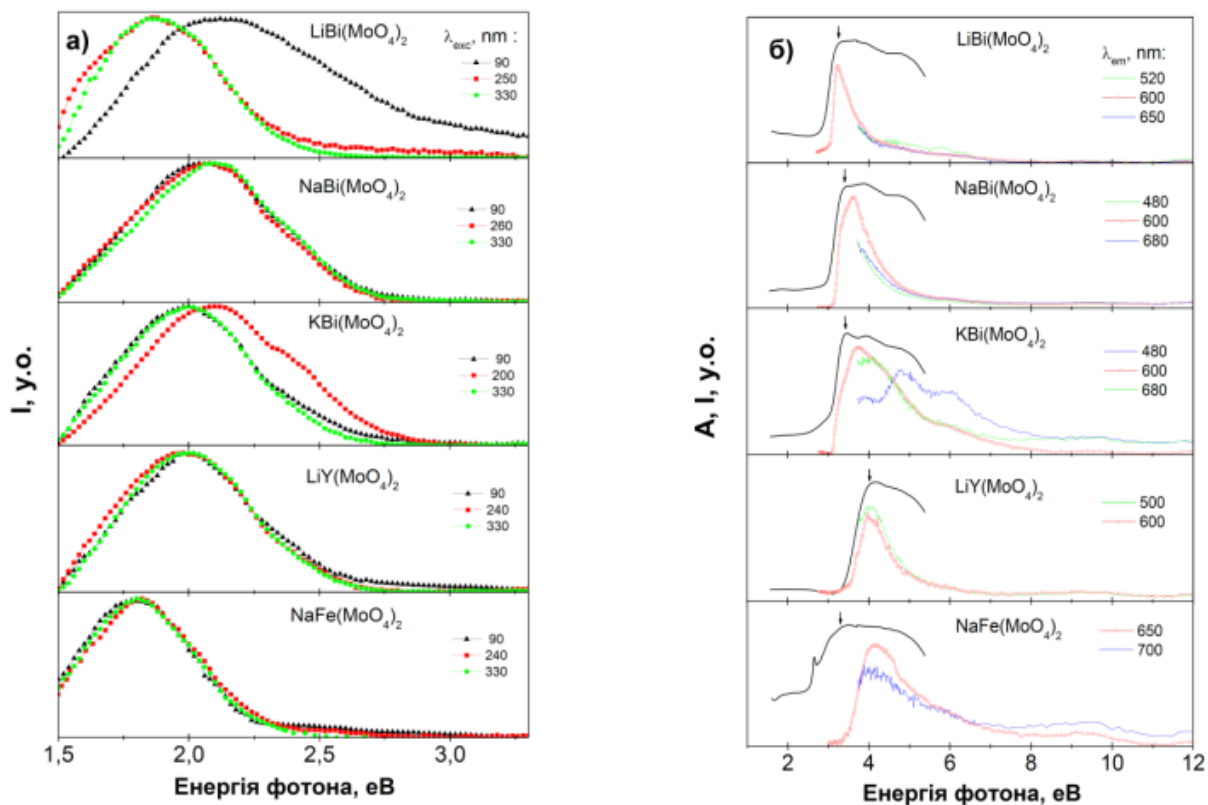


Рис. 2.10 - Спектри свічення (а) і збудження люмінесценції кристалів $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$ (б), які одержано при $T = 8 \text{ K}$ та спектри поглинання A цих кристалів, одержані із спектрів дифузного відбивання (чорні лінії на б)).

Як видно з Рис. 2.10 (б), люмінесценція кристалів $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$ ефективно збуджуються лише в діапазоні енергій збудження нижче 12 еВ: всі наведені на рисунку спектри виявляють інтенсивні смуги збудження в області 3 - 6 еВ. Як видно з рисунка, різке зростання інтенсивності спектрів збудження (низькоенергетичний поріг) основних компонентів свічення всіх сполук, за винятком $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$, відбувається в тій же спектральній ділянці, де спостерігається різке зростання інтенсивності спектрів поглинання A . Як було показано Розд. 1 (див. підрозд. 1.1), низькоенергетичний поріг спектрів збудження власної люмінесценції

молібдатів, як правило, пов'язаний з енергетичним початком зона-зонних переходів, тобто в певному наближенні цей поріг характеризує значення ширини забороненої зони E_g сполук.

Визначення значень E_g оксидних кристалів за спектрами збудження власної люмінесценції є нетривіальною задачею, яка потребує врахування кількох важливих факторів. Слід враховувати, зокрема, наявність дефектів, які можуть формувати інтенсивні смуги поглинання трохи нижче краю фундаментального поглинання, а також екситонні ефекти. Тим не менш, за нашою думкою, одночасне різке зростання спектрів збудження власної люмінесценції та спектрів поглинання A вказує на енергію, вище якої спектри формуються зона-зонними електронними переходами. Тому такі особливості спектрів можуть бути використані для оцінки (в певному наближенні) значень E_g кристалів $M^I M^{III}(MoO_4)_2$.

Як було показано в підрозд. 1.1, значення E_g кристалів молібдатів $M^{II}MoO_4$ (котрі, як і кристали $M^I M^{III}(MoO_4)_2$, містять молібдатні групи MoO_4), зазвичай, відповідає енергетичній точці, розташованій між областю крутого підйому та першим піком спектру збудження власної люмінесценції. Як видно з Рис. 2.10 (б), у випадку молібдатів $M^I M^{III}(MoO_4)_2$ така спектральна точка приблизно збігається з початком "плато" в спектрах поглинання A . Інтенсивність поглинання оксидних кристалів при перевищенні порогу зона-зонних переходів повинна збільшуватися на два-три порядки відносно інтенсивності поглинання в області дефектів (див., наприклад, Рис. 2.16). Однак, спектри поглинання A , отримані в експериментах із дифузного відбивання, як правило, не повністю відображають таке збільшення. Для всіх досліджених сполук $M^I M^{III}(MoO_4)_2$, інтенсивність спектрів A при збільшенні енергії зростає лише на 0,5 - 1 порядок величини, а потім «виходить на плато». Такий недолік спектрів A виникає внаслідок обмежень методу дифузного відбивання та співвідношення Кубелки-Мунка [340, 341]. Таким чином, ми розглядаємо спектральні точки, в яких закінчується крутий підйом

спектрів A і починається їх вихід на плато (вказані стрілками на Рис. 2.10 (б)) як мінімальні («як мінімум») оцінки значень E_g кристалів $M^I M^{III}(MoO_4)_2$. Відповідні оціночні значення представлено в Таблиці 2.1, де також, наведено значення енергетичних щілин, що були одержані в розрахунках методом FP-LAPW і відповідні величини DFT-недооцінки.

Таблиця 2.1. Енергетичні положення спектральних особливостей та ширина забороненої зони кристалів $M^I M^{III}(MoO_4)_2$ (eV).

Кристал	E_{\max}^{ex}	E_{onset}	E_g^{calc}	Δ	E_g
LiBi(MoO ₄) ₂	3,26	3,26	-	-	3,26
NaBi(MoO ₄) ₂	3,62	3,40	2,67	0,73	3,40
KBi(MoO ₄) ₂	3,67	3,44	-	-	3,44
LiY(MoO ₄) ₂	4,05	4,05	3,19	0,86	4,05
NaFe(MoO ₄) ₂	4,07	3,35	1,00	2,35	3,35

E_{\max}^{ex} – положення першого піку в спектрах збудження;

E_{onset} – початок «плато» в спектрі $A(h\nu)$;

E_g^{calc} - розраховане значення ширини забороненої зони;

Δ - величина DFT-недооцінки;

$E_g = E_g^{\text{calc}} + \Delta$ - оцінене значення ширини забороненої зони.

Як видно з даних таблиці, оцінена величина E_g кристала NaFe(MoO₄)₂ є суттєво меншою у порівнянні з відповідними значеннями, одержаними для інших сполук $M^I M^{III}(MoO_4)_2$.

ПГЕС кристалів NaBi(MoO₄)₂, LiY(MoO₄)₂ та NaFe(MoO₄)₂, розраховані методом FP-LAPW представлено на Рис. 2.11 (деталі розрахунків та параметри методу подано в статті [340]). Початок відліку енергетичних шкал на рисунку обрано за обчисленими значеннями рівня Фермі E_F кристалів. Енергетичні відстані між СВЗ та ДЗП на рисунку відповідають оціненим значенням E_g , наведеним в Таб. 2.1.

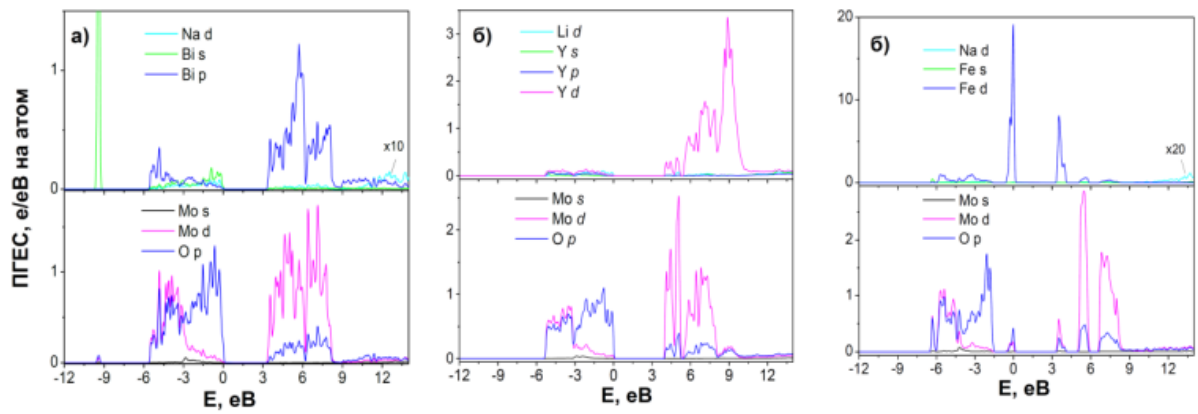


Рис. 2.11 - Розраховані ПГЕС кристалів $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ (а), $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ (б) та $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ (в).

Як видно з Рис. 2.11, ВЗ кристала $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ утворена, головним чином, станами $O p$. Густина станів $\text{Mo } d$ є значною в нижній половині ВЗ сполуки, і внесок цих станів відсутній на СВЗ. Загалом, розподіл густини станів $O p$ та $\text{Mo } d$ в зонах кристала $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ є подібним до випадків молібдатів AMoO_4 , які аналізувалися в Розд. 1. Внесок станів катіонів Bi на ділянці ВЗ $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ є досить суттєвим, причому стани $\text{Bi } s$, разом з $O p$ утворюють СВЗ сполуки. Дно та нижня частина ЗП кристала $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ утворені станами $\text{Bi } p$ і $\text{Mo } d$. Ці стани мають приблизно однаковий внесок в області 3,4 - 6,2 еВ, тоді як вище, в області 6,2 - 8 еВ, рівень густини станів $\text{Mo } d$ є майже вдвічі більшим. Густина станів катіонів Na є малою і у ВЗ і в ЗП $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$.

Таким чином, як показують розраховані ПГЕС, стани і катіонів Bi , і молібдатних груп MoO_4 мають суттєвий внесок на краях зон $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$: на СВЗ присутні стани $\text{Bi } s$ та $O p$, на ДЗП – $\text{Bi } p$ та $\text{Mo } d$. З цього результату випливає, що в поглинанні кристала в області краю фундаментального поглинання беруть участь стани обох складових кристалічної ґратки – і катіонів вісмуту (внутрішньо-центрові переходи $\text{Bi } s \rightarrow \text{Bi } p$), і молібдатних груп (переходи з переносом заряду $O p \rightarrow \text{Mo } d$). Отже, розрахунки свідчать про те, що стани як катіонів Bi^{3+} , так і груп MoO_4^{2-} можуть брати активну участь у процесах збудження та свічення

власної люмінесценції $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$. В той же час, участь електронних станів іонів Na^+ у цих процесах слід вважати менш імовірною, оскільки ці стани відсутні на краях зон сполуки.

Розраховані ПГЕС кристала $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ (Рис. 2.11 (б)) показують аналогічний до випадку $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ внесок станів молібдену та кисню на ділянці ВЗ та в нижній частині ЗП (4 - 8 еВ). Однак, стани ітрію, на відміну від станів вісмуту в $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, мають значно менший внесок у ВЗ $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ і повністю відсутні на СВЗ сполуки. Стани $\text{Mo } d$ домінують на ДЗП та в нижній частині ЗП літій-ітрієвого молібдату, тоді як стани $\text{Y } d$ та $\text{O } p$ мають там в ~ 5 разів нижчий рівень густини. При більш високих енергіях (вище 5,5 еВ), внесок від станів $\text{Y } d$ збільшується, і в області 8 - 10 еВ ці стани домінують. Внесок станів літію в зонах $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ є малим, аналогічно до внеску станів калію в кристалі $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$.

Отже, краї зон $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ сформовані переважно станами молібдатних груп, і тому можна вважати, що розрахунки передбачають малу імовірність участі станів іонів Y в процесах власної люмінесценції $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$. Безсумнівно, молібдатні групи MoO_4 повинні відігравати домінуючу роль у процесах поглинання та люмінесценції кристалів $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ при енергіях, що дорівнюють або трохи (на 1 - 2 еВ) перевищують значення E_g сполуки.

Як видно з Рис. 2.11 (в), у верхній частині ВЗ кристала $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ існує окрема підзона, сформована станами $\text{Fe } d$. Ця підзона відокремлена від основної частини ВЗ енергетичною щілиною шириною $\sim 1,5$ еВ. На ділянці ЗП кристала $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ існують дві відокремлені підзони, сформовані незайнятими станами $\text{Fe } d$. Розподіл станів в основній частині ВЗ і верхній частині ЗП $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ є аналогічним до випадків двох інших молібдатів з $\text{M}^{\text{III}} = \text{Bi}$ та In (порівн. Рис. 2.11 (в) з частинами (а) та (б)). Отже, ситуацію можна описати наступним чином: групи MoO_4 в $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ утворюють ВЗ і ЗП, типові для кристалів молібдатів, а зони станів $\text{Fe } d$ потрапляють в енергетичну щілину, яка розділяє заповнені та

незаповнені стани молібдатних груп. Така особливість, зазвичай, одержується в розрахунках електронної структури оксидних сполук, які містять в своєму складі катіони Fe^{3+} (наприклад, вузькі зони станів $\text{Fe } d$ опиняються в енергетичній щілині між станами фосфатних груп в кристалах FePO_4 та LiFePO_4 [342]).

Як було показано вище, спектри свічення люмінесценції трьох кристалів молібдатів, що містять в своєму складі іони вісмуту, виявляють додаткові високоенергетичні компоненти люмінесценції в області 2,2 - 2,7 еВ (див. Рис. 2.10 (а)). Наявність смуг свічення з максимумами поблизу 2,5 еВ є типовою для свічення іонів Bi^{3+} в оксидних сполуках. Таке свічення приписується переходам із збудженого $^3\text{P}_1$ в основний стан іона $^1\text{S}_0$ [343, 344]. Враховуючи це, а також наявність станів вісмуту на СВЗ та ДЗП, високоенергетичні компоненти свічення кристалів $\text{M}^{\text{I}}\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) можна пов'язати із випромінювальними переходами $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ в іонах вісмуту Bi^{3+} . Однак очевидно, що для одержання більш обґрунтованих висновків щодо природи високоенергетичних компонентів люмінесценції вісмут-вмісних молібдатів потрібні додаткові дослідження. Такі дослідження представлені далі в цій роботі, в підрозд. 2.5.

Незважаючи на суттєву різницю в ширині забороненої зони E_g (0,65 еВ, див. Таб. 2.1), кристали $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ характеризуються досить схожими спектральними профілями основних компонентів свічення люмінесценції (див. Рис. 2.10 (а)). Цей факт, свідчить про те, що ці кристали, імовірно, характеризуються аналогічними центрами свічення власної люмінесценції. Такі центри, очевидно, мають бути пов'язані із спільними компонентами ґраток обох сполук - молібдатними групами MoO_4 . Цей висновок, загалом, не суперечить результатам розрахунків. Як впливає з розподілів ПГЕС, катіони Bi та Y мають суттєво різний внесок на краях зон кристалів молібдатів (див. Рис. 2.11 та відповідний текст). Отже, якщо б основні компоненти люмінесценції вказаних сполук формувалися випромінювальними переходами між станами катіонів M^{III} ,

то, очевидно, слід би було очікувати більш помітної різниці в їх спектрах свічення, ніж це в дійсності спостерігається на Рис. 2.10.

Особливість електронної структури кристалів $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$, яка полягає в тому, що зони станів $\text{Fe } d$ в потрапляють енергетичну щілину між станами груп MoO_4 , імовірно, визначає специфіку оптичних спектрів цього кристалу. Як видно з Рис. 2.10 (б), профіль спектру збудження люмінесценції $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ є дуже подібним до випадків двох кристалів молібдатів з іншими катіонами M^{III} . Тому, враховуючи природу компонентів свічення молібдатів з катіонами Vi та Y (як зазначено вище, це - випромінювальні переходи в групах MoO_4), можна прийти до висновку, що переходи між станами молібдатних груп визначають також і власне свічення кристалів $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$. У той же час, спектри A кристалів $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ демонструють інтенсивне поглинання в області енергій 2 - 3,5 еВ, що не є характерним для молібдатів з іншими катіонами M^{III} (див. Рис. 2.10 (б)). Така особливість спектрів A , ймовірно, вказує на наявність додаткових смуг поглинання, пов'язаних з іонами Fe^{3+} . Відомо, що домішки Fe^{3+} в оксидних кристалах формують додаткову смугу поглинання саме в цій енергетичній області [345, 346]. Зокрема, домішки заліза викликають додаткову смугу поглинання ZnMoO_4 в області 2,8 - 3,6 еВ з піком 3,3 еВ [257]. Тому інтенсивний пік поглинання $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ при 2,65 еВ, що знаходиться нижче оціненого значення E_g , імовірно можна віднести до поглинання іонів Fe^{3+} , які мають дефекти в найближчому оточенні. Однак, є цілком очевидним, що для одержання більш обґрунтованих висновків щодо формування спектрів поглинання кристалів $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ необхідні подальші дослідження.

Отже, як показав аналіз результатів розрахунків та експериментальних даних, проведений в цьому у підрозділі (як власне, і в попередньому матеріалі роботи), структура ПГЕС на краях зон (в енергетичних областях поблизу СВЗ і ДЗП) є ключовим питанням при з'ясуванні природи особливостей люмінесценції та інших оптичних

процесів в оксидних кристалах. Взаємозв'язок між внеском станів катіонів на краях зон та положенням краю фундаментального поглинання кристалів фосфатів, до складу яких входять катіони вісмуту в зарядовому стані Bi^{3+} , аналізується в наступному підрозділі, на прикладі кристалів $\text{Cs}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ з різними катіонами M^{II} .

2.4. Роль станів катіонів у формуванні краю фундаментального поглинання вісмут-вмісних фосфатів $\text{Cs}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$)

Електронна структура кристалів $\text{Cs}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) була розрахована методом псевдопотенціалу в базисі пласких хвиль з використанням програмного пакета CASTEP (деталі розрахунків наведені в статті [191]). Розрахунки проведено з врахуванням спінової поляризації та геометричної оптимізації положень атомних ядер. Розрахована ПГЕС трьох кристалів подана на Рис. 2.12.

Як видно з рисунка, верхня частина ВЗ всіх трьох сполук (область від -4 до 0 еВ) утворена переважно станами $\text{O } p$, проте на СВЗ кожного кристалу спостерігається суттєвий внесок станів $\text{Bi } s$. Стани $\text{Bi } p$ домінують в нижніх частинах ЗП усіх трьох кристалів (до енергії 6,5 еВ). Стани $\text{Cs } p$ мають помітний внесок, головним чином, у нижній частині валентних зон (область від -7 до -4 еВ).

Найбільш помітні відмінності в розподілах ПГЕС кристалів $\text{Cs}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ спостерігається в нижніх частинах їхніх ЗП і пов'язані з різним внеском станів катіонів M^{II} . У випадку $\text{Cs}_3\text{PbBi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, стани $\text{Pb } p$, разом зі станами $\text{Bi } p$ утворюють нижню частину ЗП кристала (область 4,5 - 6,5 еВ). Однак, для випадків $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}$ та Cs , стани катіонів M^{II} практично відсутні у нижній частині ЗП. Стани $\text{Ca } d$ і $\text{Sr } d$ мають істотний внесок лише при енергіях вище 6,5 еВ. Така різниця у внесках станів катіонів M^{II} в нижніх частинах ЗП обумовлює істотне зменшення розрахованої ширини

забороненої зони E_g^{calc} кристала $\text{Cs}_3\text{PbBi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ у порівнянні з випадками $\text{Cs}_3\text{Ca}(\text{Sr})\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (див. Таб. 2.2).

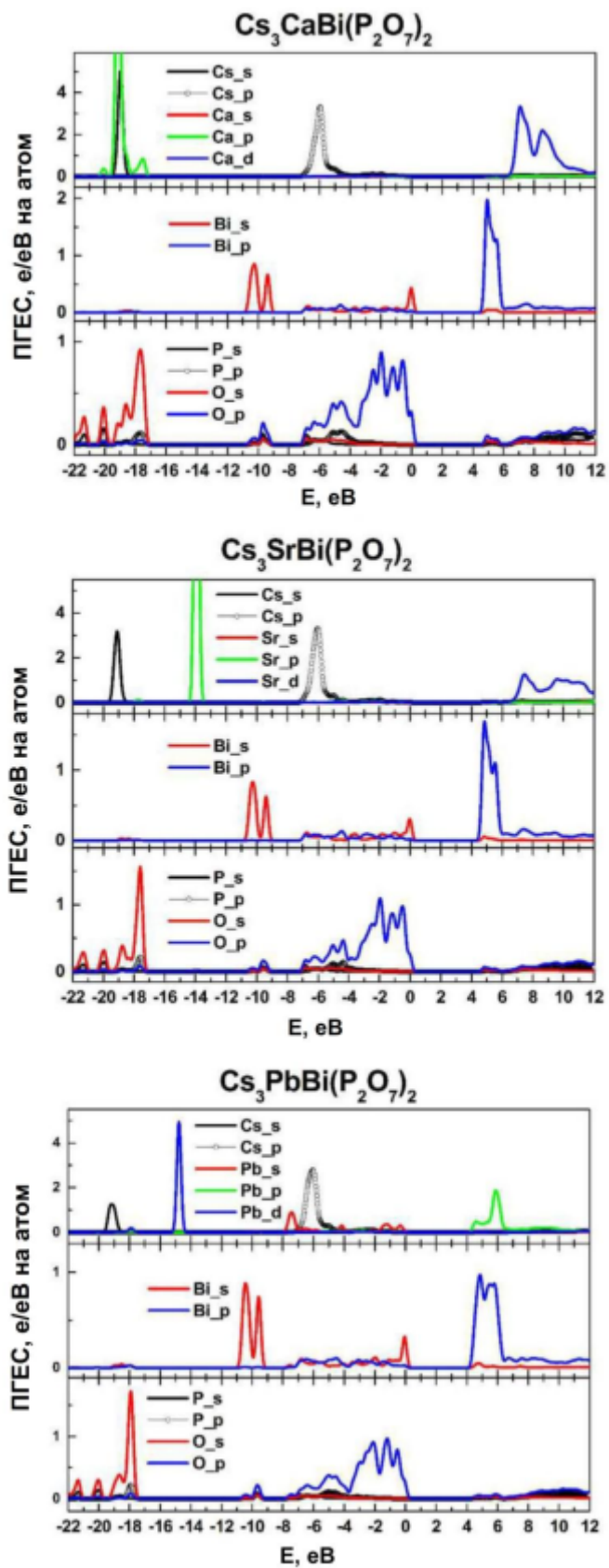


Рис. 2.12 – Розраховані ПГЕС кристалів $\text{Cs}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Таблиця 2.2. Розраховані та експериментально визначені значення ширини забороненої зони E_g кристалів $Cs_3M^{II}Bi(P_2O_7)_2$ ($M^{II} = Ca, Sr, Pb$) та різниці між енергетичними параметрами сполук (eВ).

Кристал/Різниця	E_g^{calc}	E_g^{exp}
$Cs_3CaBi(P_2O_7)_2$	4,84	4,35
$Cs_3SrBi(P_2O_7)_2$	4,72	4,3
$Cs_3PbBi(P_2O_7)_2$	4,41	4,15
$\Delta(Ca-Sr)^*$	0,11	0,05
$\Delta(Ca-Pb)^{**}$	0,42	0,2

* різниця між величинами E_g кристалів $Cs_3CaBi(P_2O_7)_2$ та $Cs_3SrBi(P_2O_7)_2$

** аналогічна різниця між випадками $Cs_3CaBi(P_2O_7)_2$ та $Cs_3PbBi(P_2O_7)_2$

Як видно з даних Таб. 2.2, відмінності в значеннях E_g кристалів $Cs_3M^{II}Bi(P_2O_7)_2$ з різними катіонами M^{II} , зокрема, низькоенергетичний зсув у послідовності Ca – Sr – Pb, добре відтворюються і в розрахунках, і в експериментальних результатах. Експериментальні значення E_g , наведені в таблиці, були одержані із виміряних спектрів дифузного відбивання за загальноживаною методикою, яка полягає в побудові т. зв. графіків Тауца (Tauc plots).

В такій методиці спектри поглинання $A(h\nu)$ (див. Рис. 2.13 (а)), обчислені із виміряних спектрів дифузного відбивання, використовуються для побудови величин залежностей $(Ah\nu)^{1/n}$ від $h\nu$ [347, 348]. Потім лінійні області таких залежностей екстраполюються до перетину з абсцисою, а точки перетину приймаються як оцінені значення енергетичної щілини E_g . Вибір параметра n в показнику ступені величини $(Ah\nu)^{1/n}$ залежить від типу електронних переходів, що формують край поглинання кристала. Якщо кристал є прямозонним діелектриком, слід будувати графік Тауца для залежності з $n = 1/2$, а якщо кристал не прямозонний, то використовують залежність з $n = 2$.

Розрахунки дисперсійних кривих $E(k)$ можуть напряму показати, який вид переходів з найменшою енергією реалізується в кристалі – прямі чи непрямі (в першому випадку енергетичний максимум ВЗ та мінімум ЗП знаходиться в одній і тій же точці k -простору, в другому – в різних). Як показали розрахунки $E(k)$ (відповідні результати тут не наводяться), всі кристали $\text{Cs}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) – прямозонні діелектрики. Тому при побудові графіків Тауца цих сполук слід брати $n = 1/2$. (див. Рис. 2.13 (б)).

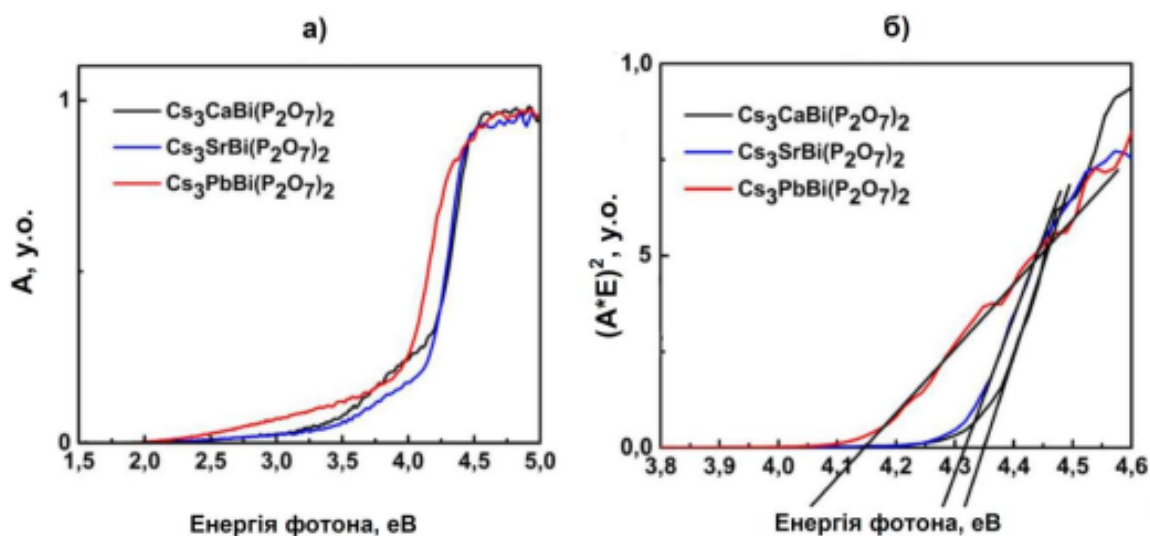


Рис. 2.13 – Спектри поглинання $A(E)$ кристалів $\text{Cs}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) (а) та графіки Тауца (б), за якими оцінено величини E_g .

Якщо видно з Рис. 2.13 (б) та даних Таб. 2.2, оцінені за такою методикою значення E_g кристалів $\text{Cs}_3\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, загалом, відображають низькоенергетичний зсув значень E_g для послідовності катіонів $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Pb}$, що одержуються в розрахунках. Однак, абсолютні значення E_g , одержані за методикою графіків Тауца є на 0,3- 0,5 меншими за відповідні розраховані значення енергетичних щілин сполук. Очевидно, що за умови недооцінки E_g в DFT-методі, має бути навпаки – розраховані значення щілин можуть бути тільки меншими експериментально визначених значень (або, в крайньому випадку, рівними їм). Якщо ж визначати величини E_g за методикою, описаною в підрозд. 2.3 (за точкою «переламу»

спектра $A(h\nu)$, яка знаходиться між ділянкою різкого зростання та виходом на плато (див. Рис. 2.10 та відповідний текст), то, як видно з Рис. 2.13 (а), для кристалів $Cs_3M^{II}Bi(P_2O_7)_2$, можуть бути одержані значення в околі 4.4 - 4.5 еВ, які є ближчими до експериментальних, ніж значення, одержані з графіків Тауца. Отже, спосіб визначення величин E_g вісмут-вмісних кристалів фосфатів за положенням «переламу» в спектрах $A(h\nu)$ (який, нагадаємо, потребує також аналізу спектрів збудження власної люмінесценції сполук), має, як мінімум, не гіршу точність, ніж відповідна оцінка за допомогою графіків Тауца. Тому саме такий метод застосовано в наступному підрозділі при визначенні ширини забороненої зони вісмут-вмісних оксидних сполук з різними оксианіонними групами.

2.5. Електронна структура та природа власної люмінесценції вісмут-вмісних кристалів $BiPO_4$, $K_3Bi_5(PO_4)_6$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ та $K_5Bi(MoO_4)_4$

В підрозділі з'ясовується походження власної люмінесценції серії кристалів фосфатів, молібдатів, фосфато-молібдатів та фосфато-вольфраматів, що містять в своєму складі катіони Bi^{3+} : $BiPO_4$, $K_3Bi_5(PO_4)_6$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ та $K_5Bi(MoO_4)_4$. З'ясування виконано шляхом комплексних експериментальних і теоретичних досліджень, що включають, зокрема, люмінесцентну спектроскопію зразків при збудженні випромінюванням в діапазоні енергій 3,5 - 14 еВ в інтервалі температури 8 - 300 К та розрахунки електронної структури кристалів методом FP-LAPW. Шляхом порівняльного аналізу результатів, одержаних для серії кристалів, що містять спільні складові елементи ґратки, встановлено природу та механізми формування основних компонентів свічення сполук що досліджуються. З'ясовано, які саме компоненти люмінесценції таких складних оксидних сполук слід пов'язувати з переходами в іонах вісмуту, в оксианіонних групах кристалів, або з наявністю дефектів.

Полікристалічні зразки фосфатів та молібдатів BiPO_4 , $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ та $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ були вирошені з розплаву системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$, а зразки фосфато-вольфраматів $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ – методом спонтанної кристалізації флюсу в системі $\text{K}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ [349].

5.5.1. Розраховані парціальні густини електронних станів та характер міжзонних переходів з мінімальною енергією

Розраховані ПГЕС сукупності досліджених оксидних сполук подано на Рис. 2.14 (деталі розрахунків подано в роботах [349-357]). Енергетичні відстані між СВЗ та ДЗП, подані на рисунку, відповідають експериментально визначеним значенням ширини забороненої зони E_g кристалів (таке визначення буде описане нижче в цьому підрозділі, в п. 2.5.4).

Як видно з Рис. 2.14, верхня частина ВЗ BiPO_4 (область від -4 до 0 еВ) утворена, головним чином, станами $\text{O } p$, тоді як суттєвий внесок станів катіонів фосфору $\text{P } p$ і $\text{P } s$ існує лише в нижній частині ВЗ кристала (на ділянці від -8 до -4 еВ). Стани $\text{Bi } s$ утворюють відокремлену підзону (область від -10,8 до -9,2 еВ) нижче основної частини ВЗ, а також мають суттєвий внесок у верхній частині ВЗ, зокрема на СВЗ. Нижня підзона ЗП BiPO_4 (4,2 - 6,8 еВ) формується, в основному станами $\text{Bi } p$, однак із помітним внеском станів $\text{O } p$. Верхня частина ЗП (вище 8,6 еВ) утворена станами кисню та фосфору з деяким невеликим внеском станів $\text{Bi } p$.

Отже, міжзонні переходи з найменшою енергією в кристалі BiPO_4 , мають, в основному, характер переходів з переносом заряду з електронних станів $\text{O } s$ на $\text{Bi } p$. Однак, враховуючи істотний внесок станів $\text{Bi } s$ на СВЗ, можна вести мову і щодо активної участі переходів типу $\text{Bi } s \rightarrow \text{Bi } p$ в процесах, пов'язаних з електронними збудженнями в області енергій поблизу краю фундаментального поглинання. В той же час, участь катіонів

фосфору в таких збудженнях слід вважати менш імовірною, оскільки стани Р практично відсутні у верхній частині ВЗ та нижній частині ЗП сполуки.

Як видно з Рис. 2.14, розподіл ПГЕС області ВЗ кристала $K_3Bi_5(PO_4)_6$ є, загалом, аналогічним до випадку $BiPO_4$. Верхня частина ВЗ (-4 - 0 еВ) цієї сполуки формується, в основному, станами О р, тоді як внески інших станів є суттєвими лише нижче -4 еВ.

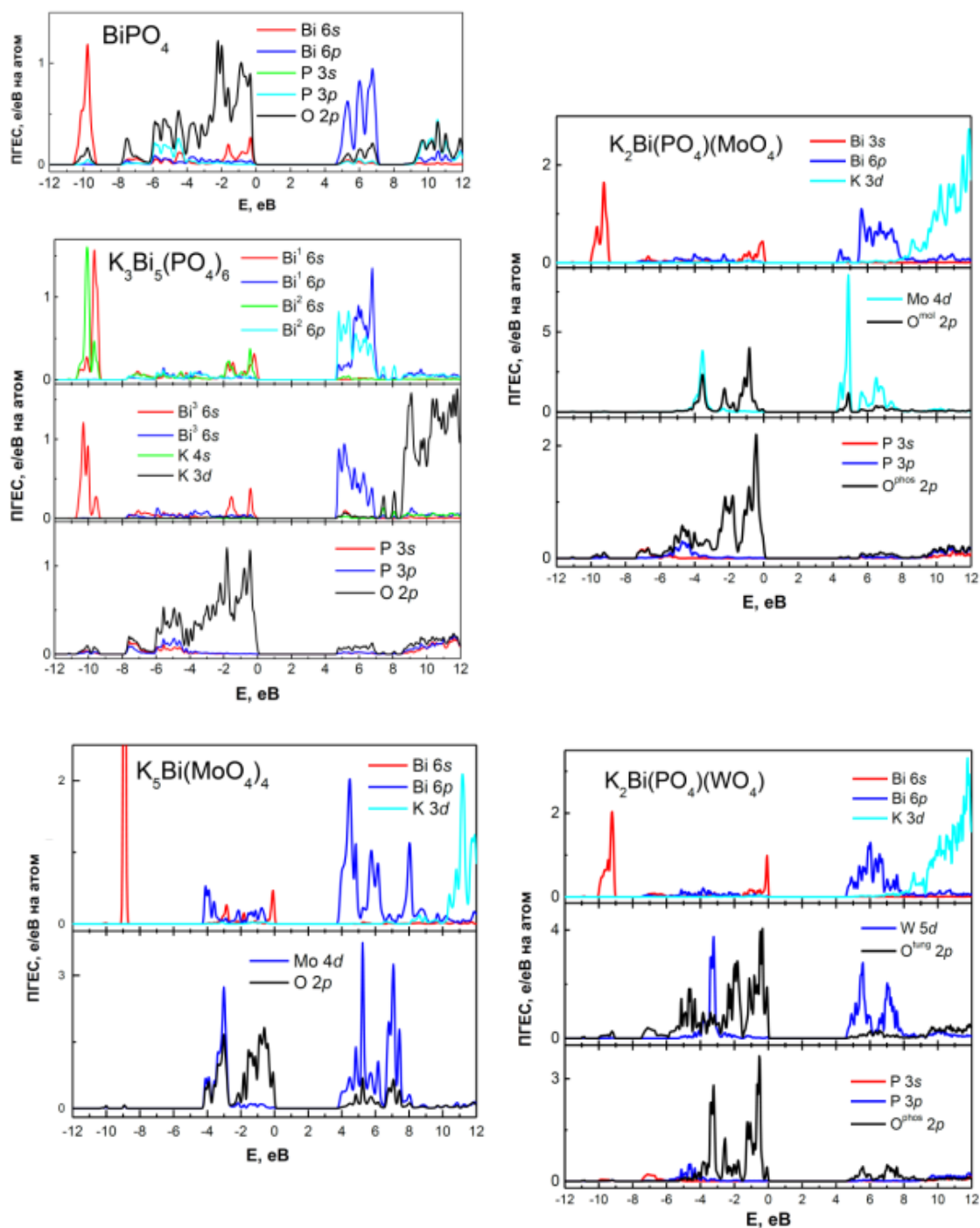


Рис. 2.14 – Розраховані ПГЕС кристалів $BiPO_4$, $K_3Bi_5(PO_4)_6$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ та $K_5Bi(MoO_4)_4$.

Стани $V_i s$ утворюють відокремлену підзону нижче основної частини ВЗ (близько -10 eV), а також присутні на СВЗ кристала (ПГЕС іонів вісмуту, які займають три кристалографічно нееквівалентні позиції в решітці кристалу представлено на Рис. 2.14 окремо). Нижня частина зони провідності $K_3V_i_5(PO_4)_6$ (нижче 6,7 eV) утворена переважно станами $V_i p$, тоді як при вищих енергіях спостерігається внесок станів інших катіонів кристала. Стани $P p$ і $P s$ практично відсутні в зонах вище -4 і нижче 8.2 eV.

Отже, розрахунки показують, загалом, подібну країв зон (СВЗ та ДЗП) кристалів $K_3V_i_5(PO_4)_6$ та V_iPO_4 . Як наслідок, і характер міжзонних переходів з найнижчою енергією в цих сполуках має бути подібним: в $K_3V_i_5(PO_4)_6$ такі переходи переважно мають характер $O s \rightarrow V_i p$, однак переходи $V_i s \rightarrow V_i p$ також є імовірними. Переходи виключно у фосфатних групах беруть участь у формуванні поглинання кристалу лише при енергіях, що суттєво перевищують значення E_g .

Слід зауважити, що такі суттєво вищі енергії переходів в фосфатних групах оксидних кристалів у порівнянні з енергіями переходів в катіонах або молібдатних групах були одержані в аналізі, який представлено в попередньому матеріалі роботи. Нагадаємо, результати розрахунків електронної структури та експериментальні дані щодо спектрів збудження люмінесценції вказують на те, що енергії переходів у фосфатних групах оксидних кристалів знаходяться в області 6 - 8 eV (див. підрозд. 2.1, 2.2 та 2.4), тоді як для вольфраматних або молібдатних груп такі енергії, зазвичай, попадають в спектральний діапазон 3,5 - 5 eV (див. Розд. 1 та підрозд. 2.3).

Як видно з Рис. 2.14, внесок станів вісмуту, фосфору та кисню у ВЗ кристала $K_2V_i(PO_4)(MoO_4)$ є аналогічним до випадків двох розглянутих вище фосфатів. В області ВЗ сполуки, стани $Mo d$ мають суттєвий внесок лише нижче -3,0 eV, тоді як ці стани домінують у нижній частині зони провідності (область 3,6 - 4,4 eV). Однак, на самому ДЗП $K_2V_i(PO_4)(MoO_4)$

є суттєвим внесок станів $V_i p$. При енергіях вище 4,9 еВ, ЗП кристала формується станами $Mo d$ та $V_i p$, і їхній внесок на цій ділянці є приблизно однаковим. Стани калію, фосфору та кисню мають внесок в ЗП сполуки лише вище 7,4 еВ.

Як видно з Рис. 2.14, стани атомів кисню O^{mol} та O^{phos} , які належать, відповідно, до молібдатних та фосфатних груп кристала $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, мають різний внесок поблизу країв зон сполуки. СВЗ формується, в основному, кисневими станами фосфатних груп $O^{phos} p$, тоді як суттєвий внесок станів молібдатних груп $O^{mol} p$ спостерігається суттєво нижче стелі валентної зони (при енергіях нижче -0,4 еВ). У той же час, стани $O^{phos} p$ відсутні в нижній частині ЗП (до 8 еВ), а стани $O^{mol} p$ мають на цій ділянці певний внесок.

Отже, згідно розрахованих ПГЕС, мінімальні за енергіями міжзонні переходи в кристалі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ є переходами з переносом заряду $O^{phos} p \rightarrow V_i p$ та внутрішньо центровими переходами в катіонах вісмуту $V_i s \rightarrow V_i p$. Переходи в молібдатних групах $O^{mol} p \rightarrow Mo d$ мають трохи вищі енергії (на $\sim 0,4$ еВ). Разом з тим, розрахунки передбачають, що збуджені стани фосфатних груп в кристалі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ повинні лежати суттєво вище краю фундаментального поглинання (не менш, ніж на $\sim 1,3$ еВ), оскільки стани атомів P і O^{phos} практично відсутні нижче 4,9 еВ.

Розрахунки ПГЕС показують, що кристали $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ і $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ мають суттєво різну структуру СВЗ і ДЗП, незважаючи на те, що ці кристали є ізоструктурним і мають дуже подібне найближче оточення катіонів вісмуту (оточення катіонів Bi^{3+} в досліджених сполуках детально описане в роботі [349]). Як видно з Рис. 2.14 для $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$, пік густини станів $V_i s$ при СВЗ є майже вдвічі інтенсивнішим, а нижня частина ЗП (область 4,3 - 7,8 еВ) характеризується більшим внеском станів $V_i p$ у порівнянні з випадком $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$. Такі особливості ПГЕС вказують на те, що переходи $V_i s \rightarrow V_i p$ у фосфато-вольфраматі мають, загалом, більший внесок у поглинання кристала поблизу краю

фундаментального поглинання у порівнянні з випадком фосфато-молібдату. У той же час, як видно з рисунка, стани $O^{tung} p$ мають значно більший внесок на СВЗ $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$, ніж стани $O^{phos} p$ (для СВЗ $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ спостерігається протилежна ситуація стосовно станів $O^{mol} p$ та $O^{phos} p$). Отже, край фундаментального поглинання $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ формується, в основному, переходами з переносом заряду у вольфраматних групах $O^{tung} p \rightarrow W d$ та внутрішньо центровими переходами $Bi s \rightarrow Bi p$. Розрахунки ПГЕС також вказують на незначну роль фосфатних груп у формуванні краю фундаментального поглинання $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$, оскільки, як показує Рис. 2.14, відповідні стани відсутні на краях зон кристала.

Розраховані ПГЕС кристала $K_5Bi(MoO_4)_4$ показують домінування станів $O p$ у верхній частині ВЗ (-4 - 0 еВ), однак стани $Bi s$ в цій області також мають суттєвий внесок, особливо на СВЗ сполуки. Нижня частина ЗП (1,2 - 5,4 еВ) кристала утворена станами $Bi p$ та $Mo d$, які мають приблизно однаковий внесок на цій ділянці. Отже, розрахунки вказують на те, що переходи і в катіонах вісмуту ($Bi s \rightarrow Bi p$), і в молібдатних групах ($O s \rightarrow Mo d$) утворюють край фундаментального поглинання кристала $K_5Bi(MoO_4)_4$.

Таким чином, з наведеного вище аналізу ПГЕС сукупності сполук, що досліджувались, можна виділити певні загальні особливості.

а) Для всіх кристалів:

- верхня частина ВЗ утворена переважно станами $O p$;
- стани вісмуту мають помітний внесок на краях зон: стани $Bi s$ присутні на СВЗ, $Bi p$ – на ДЗП.

б) Для молібдатів та вольфрамату:

- стани $Bi p$ із разом станами $Mo(W) d$ утворюють нижні частини ЗП, зокрема ДЗП;
- стани $Mo(W) d$ відсутні на СВЗ.

в) Стани катіонів Р відсутні на краях зон всіх кристалів фосфатів.

г) Внесок станів катіонів К є помітним лише при енергіях на ~ 4 еВ вище ДЗП та на ~ 4 еВ нижче СВЗ відповідних сполук.

2.5.2. Спектри свічення та збудження люмінесценції зразків

Спектри свічення та збудження люмінесценції сукупності вісмут-вімісних оксидних сполук представлено на Рис. 2.15. Спектри свічення було розкладено на гаусові компоненти. В лівій частині Рис. 2.15 наведено найбільш репрезентативні спектри – для таких значень λ_{ex} , коли всі компоненти свічення є добре помітним. Спектри свічення, отримані при інших значеннях λ_{ex} (включаючи лазерне збудження з $\lambda_{ex} = 337,1$ нм), представлені в числовій формі як параметри гаусового розкладу в Таб. 5.3. В правій частині Рис. 2.15. представлено лише низькоенергетичні частини спектрів збудження люмінесценції (до 8 еВ), оскільки вище для всіх сполук спостерігається лише поступове зменшення люмінесцентного сигналу.

Спектри збудження люмінесценції при енергіях нижче межі робочого діапазону SUPERLUMI ($< 3,72$ еВ) були одержані за допомогою ксенонової лампи (процедура суміщення спектрів описана в статті [349]).

Спектри свічення зразків **BiPO₄** виявляють широку багатокомпонентну смугу з максимумом поблизу 2,7 еВ (Рис. 2.15 а, ліва частина). Ця смуга добре апроксимується трьома гаусіанами, що мають максимуми у фіолетовій, синій та червоній спектральних областях ($E_{max} = \sim 2,9$, $\sim 2,6$ та $\sim 2,05$ еВ відповідно). Спектри кристала задовільно апроксимуються трьома гаусіанами також і при інших значеннях λ_{ex} , причому внесок червоного компонента є малим – його площа не перевищує 10% від площі під сумарною кривою (див. Таб. 2.3). З цієї причини, червоний компонент свічення BiPO₄ ми не розглядаємо в подальшому аналізі.

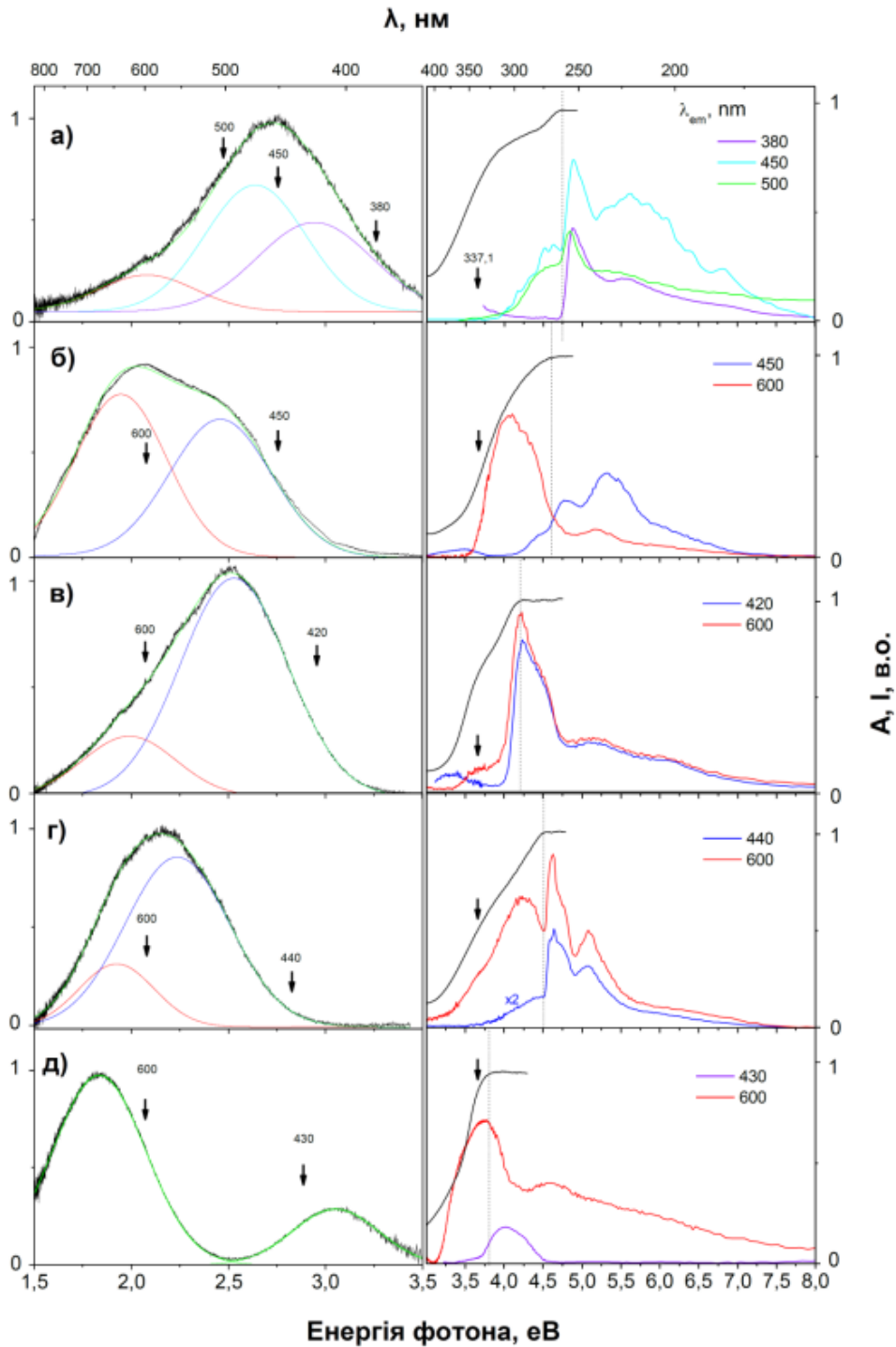


Рис. 2.15 – Ліва частина: спектри свічення люмінесценції та їх апроксимація сумою гаусіанів (зелені лінії). Права частина: спектри збудження люмінесценції (кольорові лінії) та спектри поглинання A (чорні лінії) кристалів BiPO_4 (а), $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ (б), $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ (в), $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ (г) і $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ (д), $\lambda_{\text{ex}} = 240$ (а, в-д) і 300 нм (б), $T = 8$ (спектри люмінесценції) та 300 К (спектри поглинання). Позиції λ_{em} і $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм позначені стрілками в лівій та правій частинах відповідно. Вертикальними пунктирними лініями в правій частині показано оцінені значення E_g сполук.

Таблиця 2.3. Параметри гаусового розкладу спектрів свічення люмінесценції вісмут-вмісних оксидних кристалів.

Кристал	Спектральний діапазон, eV (nm)	Червоно-жовтий 1.68 -2.19 (738-566)			Зелено-фіолетовий 2.19 -3.26 (566-380)		
	λ_{ex}	E_{max}	Area, %	E_{FWHM}	E_{max}	Area, %	E_{FWHM}
BiPO ₄	90	2.19	21	0.64	2.54	15	0.44
		2.82			64		0.68
	180	2.14	22	0.895	2.64	43	0.618
		2.99			35		0.718
	300	2.07	12	0.63	2.68	41	0.67
2.84				47		0.83	
330	2.02	7	0.47	2.64	61	0.618	
				3.05	32	0.67	
	337.1				2.54	100	1.05
K ₃ Bi ₅ (PO ₄) ₆	90	1.95	64	0.47	2.39	36	0.45
	240	1.94	48	0.55	2.44	52	0.64
	300	1.91	99	0.56			
	330	1.39	4	0.14			
		1.88	96	0.56			
337.1	1.86	99	0.65				
K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	90	1.95	55	0.59	2.49	45	0.59
	200	1.92	58	0.74	2.56	42	0.56
	300	1.95	22.5	0.46	2.15	1.5	0.15
		2.53			76		0.62
	330	2.00	85	0.62			
337.1	2.15	49.5	2.37	2.847	50.5	2.08	
K ₂ Bi(PO ₄)(WO ₄)	90	1.99	18	0.34	2.42	82	0.64
	240	1.98	17	0.35	2.40	83	0.65
	300	1.92	22	0.45	2.23	78	0.63
	330	1.87	25	0.42	2.17	75	0.61
	337.1	2.16	100	0.63			
K ₅ Bi(MoO ₄) ₄	90	1.81	100	0.54			
	180	1.82	100	0.61			
	300	1.83	79	0.56	3.05	21	0.52
	330	1.95	93	0.56			
	337.1	2.15	100	0.48			

E_{max} – положення максимуму;

E_{FWHM} – енергетична ширина на половині інтенсивності;

Area – відносна частка площі під компонентом по відношенню до площі під сумарною апроксимаційною кривою.

Таблиця 2.4. Положення максимумів спряжених смуг свічення (E_{\max}^{em}) та збудження люмінесценції (E_{\max}^{ex}) та відповідні Стоксові зсуви люмінесценції вісмут-вмісних оксидних кристалів (eВ).

Кристал	E_{\max}^{em}	E_{\max}^{ex}	Стоксів зсув
BiPO ₄	2.9	4.8	1.9
	2.6	4.5	1.9
K ₃ Bi ₅ (PO ₄) ₆	2.5	4.4	1.9
		3.4	0.9
	1.9	4.1	2.2
K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	2.6	4.2	1.6
		3.3	0.7
	2.0	3.7	1.7
K ₂ Bi(PO ₄)(WO ₄)	2.3	4.3	2.0
		4.2	2.2
	1.9	3.5	1.6
K ₅ Bi(MoO ₄) ₄	3.0	4.0	1.0
	1.9	3.5	1.6

Спектр збудження фіолетового компонента люмінесценції BiPO₄ містить інтенсивну смугу при ~4,8 eВ (див. криву для $\lambda_{\text{em}} = 380$ нм в правій частині Рис. 2.15 а). За винятком інтенсивної смуги при 4,8 eВ, в спектрах збудження зеленого компонента люмінесценції BiPO₄ чітко проявляється додаткова смуга при ~4,5 eВ (див. криві для $\lambda_{\text{em}} = 450$ та 500 нм на рисунку). В спектрі збудження зразка при $\lambda_{\text{em}} = 500$ нм добре помітний низькоенергетичний «хвіст» в області 3,5 - 4,0 eВ який, ймовірно, сформований внеском червоного компонента люмінесценції BiPO₄.

На основі результатів, представлених на Рис. 2.15 та Таб. 2.3, нами були оцінені енергії Стоксових зсувів фіолетового та зеленого компонентів люмінесценції BiPO₄ та інших кристалів серії (див. Таб. 2.4). Ці значення держані як енергетична різниця між положеннями максимумів спряжених

смуг збудження та свічення люмінесценції. Стоксові зсуви люмінесценції сукупності кристалів будуть аналізуватися нижче в цьому підрозділі (п. 2.5.5).

Як видно даних, представлених на Рис. 2.15 і в Таб. 2.3, спектри свічення кристалів $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ та $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ виявляють по одному спектральному компоненту в червоно-жовтій та зелено-фіолетовій областях спектру, і в спектрах збудження цих компонентів можуть проявлятися одна або дві смуги збудження. Детальний опис спектрів свічення та збудження люмінесценції вказаних чотирьох сполук представлений в статті [349], де також описана процедура визначення положень максимумів смуг свічення та збудження $E_{\text{max}}^{\text{em}}$ та $E_{\text{max}}^{\text{ex}}$, які наведено в Таб. 2.4.

2.5.3. Температурні залежності люмінесцентних характеристик зразків

Температурні залежності інтегральної інтенсивності та кінетичних характеристик компонентів люмінесценції вісмут-вмісних оксидних кристалів при збудженні азотним лазером з $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм наведено на Рис. 2.16. Положення максимумів компонентів при такому збудженні наведено також в Таб. 2.3.

Як видно з Рис. 2.16 (а) (ліва частина), спектр свічення люмінесценції кристалів BiPO_4 виявляє широку смугу, яка може бути апроксимована одним гаусіаном з $E_{\text{max}} = 2,5$ еВ. Положення максимуму і напівширина компонента практично не залежать від температури.

При підвищенні температури, інтегральна інтенсивність люмінесценції BiPO_4 залишається приблизно на одному і тому ж рівні до 130 К (див. Рис. 2.16 (а), права частина), а потім починає зменшуватися і повністю гаситься при 300 К.

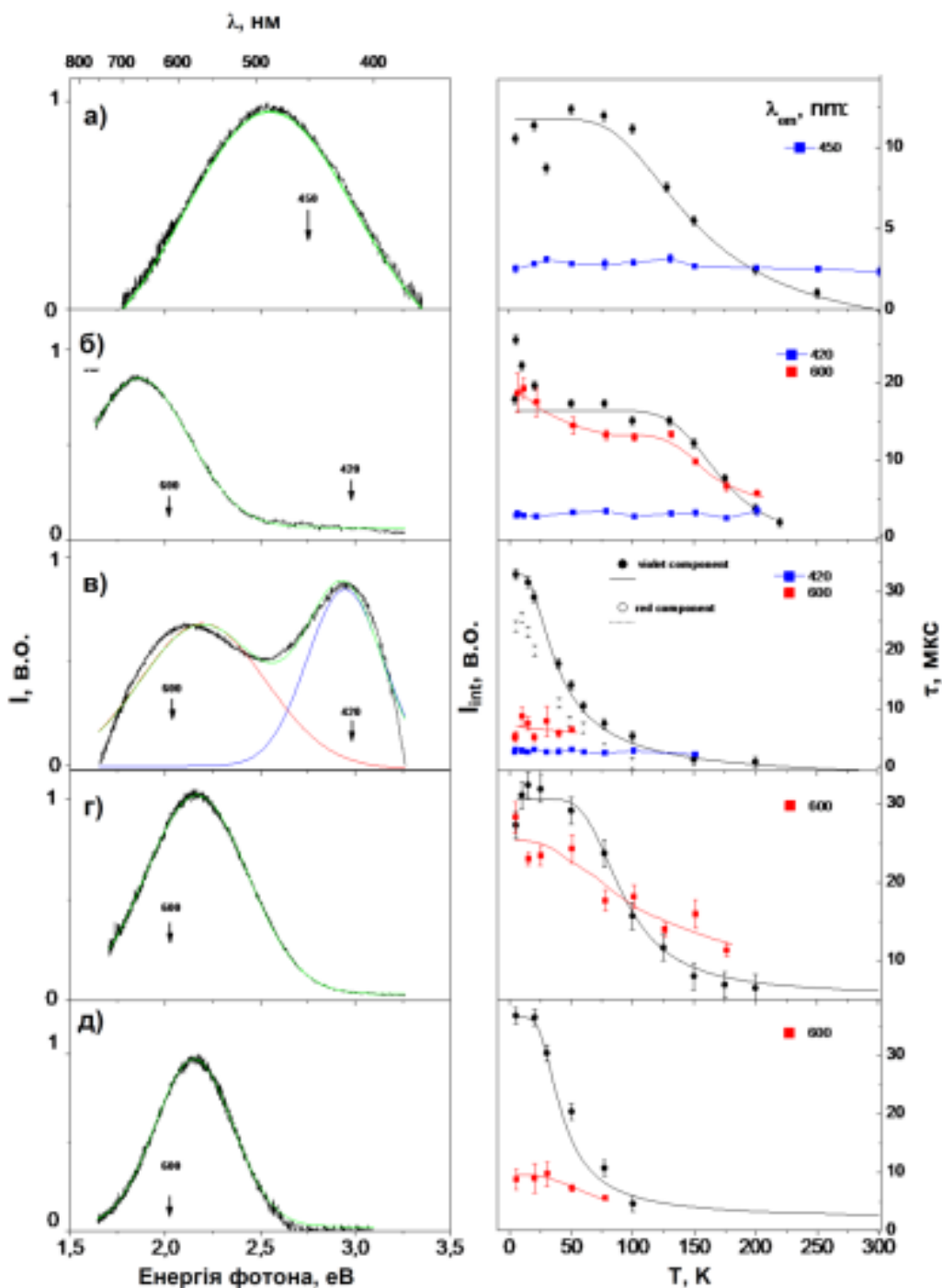


Рис. 2.16 – Ліва частина - спектри свічення люмінесценції ($\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм, $T = 5$ К) та їх розклад на гаусіани; права частина - температурні залежності інтегральної інтенсивності (кола) та характеристикних параметрів часу затухання τ (квадрати) компонентів свічення кристалів BiPO_4 (а), $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ (б), $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ (в), $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ (г) і $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ (д) та апроксимація залежностей $\tau(T)$ кривими Мотта (лінії). Значення λ_{em} , використані при вимірюваннях затухання люмінесценції, позначені вертикальними стрілками.

Температурна залежність інтегральної інтенсивності фосфату вісмуту досить добре описується кривою Мотта з $\Delta E = 40$ меВ [358]:

$$I(T) = \frac{I_0}{\left(1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right)}, \quad (2.1)$$

де A і ΔE є «підгоночними» параметрами ($A \gg 1$, ΔE має фізичний сенс енергії активації безвипромінювальних переходів).

Відомо, якщо температурна залежність інтенсивності спектрального компонента свічення апроксимується залежністю Мотта, то це свічення є результатом реалізації внутрішньоцентрового механізму люмінесценції [358]. Спостережена кінетика загасання люмінесценції є підтвердженням зазначеного механізму. Дійсно, відповідність точок температурної залежності інтенсивності люмінесценції, наведених на Рис. 2.16 (а) апроксимаційній кривій Мотта дозволяє зробити висновок, що при збудженні з $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм, люмінесценція кристала BiPO_4 є внутрішньоцентровим процесом - і збудження і свічення відбуваються на станах одного і того ж центра люмінесценції.

Кінетика затухання люмінесценції BiPO_4 добре апроксимується одно-експоненційною кривою з характеристичним часовим параметром $\tau \approx 3$ мкс в усьому температурному діапазоні (див. праву частину Рис. 2.16 (а)).

При збудженні азотним лазером, в спектрах свічення кристала $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ домінує червоний компонент (див. ліву частину Рис. 5.12 (б)) з $E_{\text{max}} = 1,9$ еВ. Синій компонент свічення цієї сполуки, що існував в спектрах при синхротронному збудженні (див. п. 2.5.2), проявляється при $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм лише як малоінтенсивний високоенергетичний «хвіст» основної смуги в області 2,5 - 2,8 еВ, і його складно апроксимувати окремим гаусіаном. Проте, люмінесцентний сигнал в області 2,5 - 2,8 еВ є достатньо інтенсивним, щоб виміряти кінетику затухання. При $T > 50$ К, профіль температурного затухання люмінесценції $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ добре

апроксимується формулою Мотта з енергією активації $\Delta E = 110$ меВ. Підвищення інтенсивності червоного компонента свічення кристала зі зниженням температури з 50 до 5 К може бути пов'язане з наявністю принаймні двох збуджених електронних рівнів відповідних центрів свічення [359] (це питання буде обговорено в п. 2.5.5). Температурний профіль $\tau(T)$ $K_3Bi_5(PO_4)_6$ нагадує відповідні характеристики синього компонента $BiPO_4$: $\tau(T) \approx 3 \text{ мкс} \approx \text{const}(T)$.

Детальний опис температурних залежностей спектрально-кінетичних характеристик люмінесценції кристалів **$K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$** , **$K_2Bi(PO_4)(WO_4)$** та **$K_5Bi(MoO_4)_4$** при $\lambda_{ex} = 337,1$ поданих на Рис. 2.16 (в)-(д), можна знайти в статті [349].

2.5.4. Визначення ширини забороненої зони кристалів

Ширина забороненої зони серії вісмут-вмісних оксидних кристалів була визначена з експериментальних даних із дифузного відбивання та збудження люмінесценції за методикою, що була обґрунтована в підрозд. 2.3 (див. Рис. 2.10 та відповідний текст) і 2.4 (див. Рис. 2.13). Як видно з Рис. 2.15 (права частина), спектри $A(h\nu)$ всіх п'яти сполук після крутого підйому (збільшення на 0,5 - 1 порядку величини) виявляють перелам, а потім виходять на «плато». І в той же час, для кожної сполуки, перелам в спектрі $A(h\nu)$ корелює з областю крутого підйому спектрів збудження високоенергетичного компонента люмінесценції (див. Рис. 2.15). Тому, згідно вказаної вище методики, спектральні положення переламів в спектрах $A(h\nu)$ (позначені на Рис. 2.15 вертикальними пунктирними лініями), слід вважати мінімальними оцінками значень E_g кристалів, що досліджуються (відповідні числові дані представлено в Таб. 2.5).

Таблиця 2.5. Розраховані значення ширини забороненої зони E_g^{calc} та експериментальні енергетичні параметри, що характеризують край фундаментального поглинання вісмут-вмісних оксидних кристалів (eВ).

Кристал	E_g^{calc}	Перелам в спектрі $A(h\nu)$ (E_g^{exp})	Перший пік в спектрі збудження *
BiPO_4	4.41	4.7	4.8
$\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$	4.33	4.6	4.75
$\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	3.62	4.2	4.25
$\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$	4.31	4.5	4.6
$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	1.21	3.8	4.0

*для короткохвильового компонента свічення люмінесценції

Як видно з даних Таб. 2.5, зміни значень E_g^{exp} і E_g^{calc} корелюють між собою при переході від одної сполуки до іншої. Значення DFT-недооцінки $\Delta = E_g^{\text{exp}} - E_g^{\text{calc}}$ знаходяться в діапазоні 0,2 - 0,6 eВ для всіх сполук, окрім $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$, для яких Δ дорівнює 2,5 eВ.

2.5.5. Природа компонентів власної люмінесценції кристалів.

BiPO_4

Як відомо з літературних джерел, спектр свічення люмінесценції полікристалічних зразків моноклінної фази BiPO_4 містить смугу, що складається з двох компонентів [344, 360]. Максимум головного спектрального компонента знаходиться в синій області (при 460 нм, або 2,7 eВ), а максимум менш інтенсивного компонента – у фіолетовій ділянці спектру (при 405 нм, або 3,1 eВ) [360]. Вказані положення максимумів є близькими до відповідних характеристик компонентів свічення наших

зразків BiPO_4 (див. Рис. 2.15 (а) та відповідні рядки Таб 2.3). Спостережені компоненти люмінесценції фосфату вісмуту були віднесені до переходів в межах електронної конфігурації s^2 іонів Bi^{3+} : $^3P_j \rightarrow ^1S_0$ [360].

Таке віднесення походження люмінесценції зразків BiPO_4 в літературних джерелах [344, 360] ґрунтувалася на порівнянні їх спектрів свічення із відповідними спектрами домішкової люмінесценції легованих кристалів $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$. Кристали $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ виявляють пов'язану з домішками Bi^{3+} смугу свічення, що досягає максимуму при 450 нм (2,75 еВ) [361], а спектральний профіль цієї смуги нагадує характеристики люмінесценції різних зразків кристалів BiPO_4 , включаючи наші. Отже, є всі підстави вважати, що походження, основного (синього) компонента свічення кристалів BiPO_4 пов'язане з випромінювальними переходами між станами катіонів вісмуту $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$. Температурні залежності люмінесцентних характеристик наших зразків BiPO_4 також узгоджуються з відповідними характеристиками люмінесценції іонів Bi^{3+} в LaPO_4 , [361], що підтверджує вказане походження синього компонента свічення.

Люмінесценція, пов'язана з домішками Bi^{3+} в кристалі у LaPO_4 ефективно збуджується в двох смугах з максимумами при 250 нм (5 еВ) та 190 нм (6,5 еВ), які знаходяться нижче краю фундаментального поглинання кристала фосфату лантану ($\sim 7,5$ еВ) [361, 362]. Ці смуги збудження приписувалися внутрішньоцентровому збудженню іонів Bi^{3+} , а саме – переходам із основного 1S_0 в збуджені стани 3P_1 та 1P_1 відповідно [362]. Спектри збудження наших зразків BiPO_4 також виявляють дві смуги збудження, що досягають максимумів при 4,8 та 5,6 еВ (див. Рис. 2.15 (а)), що є близьким до випадку $\text{LaPO}_4:\text{Bi}^{3+}$. Така аналогія дає підстави віднести ці смуги збудження до внутрішньоцентрових переходів $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ та $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в іонах Bi^{3+} . Однак, можна також припустити і альтернативне походження смуг збудження кристалу фосфату вісмуту.

Синій та фіолетовий компоненти люмінесценції BiPO_4 виявляють подібні смуги в спектрах збудження (при 4,8 та в околі 5,6 еВ), проте синій

компонент має додаткову смугу близько 4,5 еВ. Якщо врахувати цю додаткову смугу, то можна одержати практично однакові Стоксові зсуви люмінесценції для синього та фіолетового компонентів кристалу (див. Таб. 2.4). Враховуючи подібність Стоксових зсувів, можна припустити однакове походження (переходи в центрах Vi^{3+}) як для синього, так і для фіолетового компонентів люмінесценції ViPO_4 .

За такого припущення, спостережену картину смуг свічення та збудження люмінесценції можна пояснити, якщо припустити, що сині та фіолетові компоненти пов'язані з двома різними типами центрів свічення Vi^{3+} , а не з різними збудженими станами одних і тих же центрів Vi^{3+} . Один із таких типів, який породжує синій компонент, може містити іона Vi^{3+} з дефектом у найближчому оточенні, а отже, мати додаткову смугу збудження при менших енергіях. Той факт, що смуги збудження при 4,8 та 5,6 еВ, добре проявляються в спектрах як для фіолетового, так і для синього компонентів люмінесценції ViPO_4 , передбачає ефективний перенос енергії збудження до відповідних центрів випромінювання.

$\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$

Беручи до уваги загальну подібність спектральних характеристик синього компонента свічення $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$ до відповідних властивостей синього компонента ViPO_4 , ми припускаємо, що походження цього компонента також пов'язане з випромінювальними переходами в іонах Vi^{3+} . Підставою для такого віднесення є наступні аргументи.

а) Енергетична напівширина та Стоксів зсув синього компонента свічення $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$ є дуже близькими до відповідних параметрів синього компонента ViPO_4 (див. Таб. 2.3 і 2.4).

б) Параметр затухання τ синього компонента $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$ має практично таке ж саме середнє значення (~ 3 мкс), як це спостерігається і для випадку ViPO_4 (див. Рис. 2.16).

в) Стани іонів вісмуту присутні на краях зон обох сполук (див. Рис. 2.14).

Отже, беручи до уваги походження синього компонента люмінесценції BiPO_4 , можна припустити аналогічне походження і для синього компонента люмінесценції $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$: він формується випромінювальними переходами ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ в центрах Bi^{3+} .

Аналогічно до випадку BiPO_4 , спектр збудження синього компонента $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ виявляє три інтенсивні смуги при 4,4, 4,8 та 5,3 еВ (див. Рис. 2.15). Дві останні з перелічених смуг розташовані вище оціненого значення E_g кристала $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, яке складає 4,6 еВ. Як і у випадку BiPO_4 , ці смуги збудження, імовірно, можна віднести або до внутрішньоцентрового збудження іонів Bi^{3+} , або ж вони можуть формуватися зона-зонними переходами з подальшою передачею енергії збудження до центрів свічення Bi^{3+} .

Спектр збудження синього компонента $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ виявляє також смугу низької інтенсивності суттєво нижче краю фундаментального поглинання сполуки (при $\sim 3,4$ еВ, див. Рис. 2.15), чого не спостерігалось у випадку BiPO_4 . Стоксів зсув для цієї смуги збудження складає 0,9 еВ, що значно відрізняється від відповідного значення, одержаного для синього компонента BiPO_4 ($\sim 1,9$ еВ, див. Таб. 2.4). Отже, смугу збудження $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ при 3,4 еВ можна імовірно віднести до прояву певних дефектних станів у найближчому оточенні іонів Bi^{3+} , які поглинають, а потім передають енергію збудження до центрів свічення Bi^{3+} .

Червоний компонент свічення $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ найбільш ефективно збуджується при енергіях нижче оціненого значення E_g (див. Рис. 2.16), і цей факт, очевидно, вказує, що походження компонента пов'язане з дефектами. Профіль $\tau(T)$ червоного компонента сполуки демонструє двоступеневе зниження при зростанні температури (див. Рис. 2.16), що вказує на наявність метастабільного збудженого рівня нижче основного рівня, з якого відбувається випромінювання. Центри свічення Bi^{3+}

характеризуються саме такою властивістю: метастабільний рівень 3P_0 знаходиться нижче основного випромінювального рівня 3P_1 . Стоксів зсув червоного компонента $K_3Bi_5(PO_4)_6$ (2,1 еВ) є близьким до випадку $BiPO_4$. Отже, червоний компонент свічення $K_3Bi_5(PO_4)_6$ можна віднести до випромінювання іонів Bi^{3+} , які мають дефекти в найближчому оточенні.

$K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$

Положення максимуму, енергетична напівширина та середнє значення сталої затухання τ синього компонента свічення $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ близькі до відповідних параметрів синіх компонентів $BiPO_4$ та $K_3Bi_5(PO_4)_6$ (див. Рис. 2.15 і 2.16). Отже, згідно з наведеним вище ототожненням компонентів люмінесценції двох вищезазначених фосфатів, синій компонент люмінесценції $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ слід також віднести до переходів $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в іонах Bi^{3+} .

Аналогічно випадку $K_3Bi_5(PO_4)_6$, спектри збудження синього компонента $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ виявляють малоінтенсивну смугу при $\sim 3,3$ еВ. Цю смугу слід аналогічно віднести до збудження центрів Bi^{3+} за посередництвом станів певних дефектів у їх найближчому оточенні.

Обидва спектральні компоненти люмінесценції $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ (синій і червоний) виявляють однакову смугу збудження при 4,4 еВ і мають подібні профілі спектрів збудження при більш високих енергіях (див. Рис. 2.15). Однак, нижче 4,0 еВ ці компоненти виявляють смуги збудження при різних енергіях. Такі особливості спектрів збудження можна пояснити, якщо припустити, що смуга збудження 4,4 еВ (та інші спектральні особливості вище значення E_g) формуються зона-зонними переходами кристала.

Як альтернативну версію походження синього компонента $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ можна би було розглядати випромінювальні переходи в молібдатних групах кристала MoO_4^{2-} . Однак, на нашу думку, результати

розрахунків електронної структури в певній мірі суперечність такому припущенню.

Як було показано в Розд. 1, кристали молібдатів можуть виявляти компоненти свічення власної люмінесценції в синьо-зеленій спектральній області. Результати розрахунків електронної структури молібдатів показали, що СВЗ таких сполук утворені переважно станами O_p . Однак, розрахунки показують, що СВЗ кристала $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$ утворюється головним чином станами атомів кисню O^{phos}_p , які належать до фосфатних груп PO_4^{3-} , тоді як стани атомів O^{mol}_p розташовані суттєво нижче СВЗ сполуки (див. Рис. 2.14 та відповідний текст). Згідно висновків Розділу 1, основні компоненти свічення власної люмінесценції кристалів молібдатів формуються внаслідок процесу випромінювальної анігіляції екситонів, автолокалізованих на станах груп MoO_4^{2-} , причому діркові компоненти екситонів локалізовані на станах O_p . Отже, цілком можна припустити, що домінування станів O^{mol}_p на СВЗ кристала є необхідною умовою існування механізму свічення, пов'язаного з АЛЕ на станах молібдатних груп. Якщо це так, то наші розрахунки вказують на малу ймовірність реалізації такого механізму у випадку $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$ – через відсутність станів O^{mol}_p на СВЗ сполуки.

Однак, наші розрахунки не суперечать можливій участі в процесах люмінесценції молібдатних груп, розташованих поблизу структурних дефектів в кристалі $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$.

Червоний компонент свічення $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$ має спектральні та кінетичні характеристики, подібні відповідним параметрам червоного компонента $K_5Vi(MoO_4)_4$. Зокрема, положення максимумів та енергетична напівширина смуг, Стоксів зсув, профілі температурного гасіння люмінесценції та середні значення параметрів τ аналогічні в обох випадках (див. Рис. 2.15 і 2.16 та Таб. 2.3 і 2.4). Обидва кристали містять подібні молібдатні групи MoO_4^{2-} і мають дуже різну координацію іонів вісмуту, яка характеризується наявністю поліедрів ViO_8 та ViO_6 у випадках

$K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ та $K_5Bi(MoO_4)_4$ відповідно. Тому є всі підстави припускати, що червоні компоненти в обох сполуках пов'язані з центрами свічення, до складу яких входять молібдатні групи. Беручи до уваги вищенаведені міркування щодо структури станів $O^{phos} p$ на СВЗ кристала, центри свічення червоного компонента $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, слід пов'язувати з групами MoO_4^{2-} , що мають дефекти в найближчому оточенні. Додаткову ж смугу збудження червоного компонента люмінесценції кристала, що знаходиться нижче значення E_g (при 3,7 еВ, див. Рис. 2.15) слід імовірно віднести до збудження через стани таких дефектів.

$K_2Bi(PO_4)(WO_4)$

На жаль, зелений компонент свічення $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ не збуджується лазерним випромінюванням з $\lambda_{ex} = 337,1$ нм, і тому його температурний профіль та характеристики кінетики затухання виміряти не вдалося. Внаслідок цього, можна зробити лише попередні припущення щодо його походження.

Положення максимуму, енергетична напівширина та Стоксів зсув зеленого компонента люмінесценції $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ нагадують відповідні характеристики синіх компонентів трьох вісмут-вмісних кристалів, розглянутих вище. Тому походження зеленого компонента люмінесценції $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$, можна вважати аналогічним – воно, імовірно, пов'язане з центрами Bi^{3+} . Однак, і можлива роль станів вольфраматних груп кристалу WO_4^{2-} у формуванні зеленого компонента $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ не може бути відкинута з наступних причин.

Розрахунки електронної структури показують, що на відміну від станів $O^{mol} p$ в $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, стани атомів кисню $O^{tung} p$, що належать до вольфраматних груп, утворюють СВЗ кристала $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$. Цей факт може свідчити на користь участі груп WO_4^{2-} у формуванні компонентів люмінесценції сполуки.

Спектри збудження люмінесценції кристалів $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ та $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ суттєво відрізняються (див. Рис. 2.15), а розрахунки вказують на різні структури країв зон (СВЗ та ДЗП) двох сполук (див. Рис. 2.14 та відповідний текст). На наш погляд, ці два факти підтверджують припущення, що спектри збудження обох кристалів формуються міжзонними переходами типу $O p \rightarrow Bi p$, а не внутрішньоцентровими переходами в іонах Bi^{3+} , оскільки найближче оточення іонів вісмуту в обох кристалах є дуже подібним (найближче оточення іонів вісмуту в кристалах, що досліджуються в цьому підрозділі, детально проаналізоване в роботі [349]).

Червоний компонент свічення $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ ефективно збуджується нижче оціненого значення E_g (див. Рис. 2.15), тому цей компонент, швидше за все, пов'язаний з проявом електронних станів дефектів. Положення максимуму та напівширина червоного компонента фосфато-вольфрамату є близькими до відповідних параметрів червоного компонента $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, який був віднесений вище до свічення молібдатних груп. Смуга збудження червоного компонента $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ при 4,2 еВ збігається за спектральним положенням з основною смугою збудження $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$. Отже, є всі підстави вважати, що червоний компонент свічення $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ пов'язаний з неконтрольованими домішками молібдену, які можуть утворювати дефектні центри свічення MoO_4^{2-} в кристалі фосфато-вольфрамату.

$K_5Bi(MoO_4)_4$

Як було встановлено вище (див. обговорення природи люмінесценції $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$), червоний компонент свічення $K_5Bi(MoO_4)_4$ сформований випромінювальними переходами в молібдатних групах кристалу.

Найбільш інтенсивна смуга збудження червоного компонента $K_5Bi(MoO_4)_4$ (максимум при 3,7 еВ) розташована, в основному, нижче

значення E_g сполуки, і спектральне положення цієї смуги відповідає положенню «дефектної» смуги збудження червоного компонента $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$ (див. Рис. 2.15). Цей факт підтверджує аналогічне походження для смуг збудження червоних компонентів люмінесценції обох сполук: імовірно, в обох кристалах вони утворюються станами аналогічних дефектів.

Червоний компонент свічення $K_5Vi(MoO_4)_4$ також ефективно збуджується і в енергетичній області міжзонних переходів: смуга збудження, при 4,6 еВ лише вдвічі менш інтенсивна, ніж основна смуга в його спектрі збудження, розташована при 3,7 еВ. Така особливість означає, що у формуванні спектрів збудження червоного компонента сполуки також беруть участь міжзонні переходи.

Фіолетовий компонент свічення $K_5Vi(MoO_4)_4$ не збуджується азотним лазером, тому з наявних даних можна отримати лише попередні припущення щодо його походження. Враховуючи помітну присутність станів вісмуту в краях зон $K_5Vi(MoO_4)_4$, віднесення походження фіолетового компонента до свічення іонів Vi^{3+} виглядає цілком обґрунтованим. Фіолетовий компонент проявляється також в спектрі свічення $ViPO_4$ і був пов'язаний (див. вище) із свіченням центрів Vi^{3+} . Для одержання більш обґрунтованих висновків щодо природи фіолетового компонента люмінесценції $K_5Vi(MoO_4)_4$, очевидно, потрібні додаткові дослідження.

Встановлення природи компонентів свічення власної люмінесценції вісмут-вмісних фосфатів та молібдатів є важливим результатом, який стосується фундаментального аспекту досліджень. Як буде показано в наступному підрозділі, знання природи власної люмінесценції дозволяє з'ясувати ряд важливих особливостей процесів передачі енергії збудження в вісмут-вмісних сполуках, легованих люмінесцентними іонами R_3E^{3+} . Таке з'ясування важливе з погляду можливого практичного застосування досліджених сполук, а саме, створення новітніх матеріалів-люмінофорів.

5.6. Люмінесцентна спектроскопія та механізми збудження вісмут-вмісних фосфатів і фосфато-молібдатів, легованих іонами Eu^{3+} та Tb^{3+}

Методи розрахунків, що ґрунтуються на формалізмі DFT, не дозволяють адекватно описати збуджені стани іонів РЗЕ, оскільки недостатньо враховують кореляції руху електронів для таких систем. Тому, за допомогою методу FP-LAPW практично не можливо одержати розрахункових даних щодо енергетики внутрішньоцентрових переходів в іонах РЗЕ^{3+} , які широко використовуються як люмінесцентні домішки у вісмут-вмісних оксидних кристалах. Однак, як буде показано в цьому підрозділі, аналіз експериментальних даних щодо люмінесценції кристалів, легованих іонами РЗЕ^{3+} , за умови, коли природа компонентів власної люмінесценції оксидних «матриць» є вже встановленою (це було зроблено в попередніх підрозділах роботи), дозволяє одержати ряд обґрунтованих висновків щодо механізмів передачі енергії збудження до центрів домішкової люмінесценції в таких сполуках. Одержані висновки є важливими, в першу чергу, з погляду можливого практичного використання досліджених оксидних сполук – як новітніх люмінофорів, в яких використовується свічення іонів РЗЕ^{3+} . Крім того, порівняння спектральних властивостей люмінесценції легованих і нелегованих зразків, одержаних при різних температурах, дозволило пояснити формування деяких особливостей (смуг) спектрів збудження власної люмінесценції вісмут-вмісних фосфатів і фосфато-молібдатів, а також зробити обґрунтоване припущення щодо природи червоного компонента люмінесценції кристала $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, яке не вдалося з'ясувати в дослідженнях, описаних в попередньому підрозд. 2.5.

Процедури синтезу полікристалічних зразків кристалів, що досліджуються в цьому підрозділі та деталі щодо вимірювань їх люмінесцентних властивостей за допомогою обладнання SUPERLUMI описано в роботах автора [363-366].

Спектри свічення люмінесценції нелегованих та легованих іонами Eu або Tb кристалів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, виміряні при $T = 8$ K, представлені на Рис. 2.17 (ліва частина). Як було встановлено в підрозд. 2.5, синьо-зелені компоненти свічення нелегованих кристалів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ формуються випромінювальними переходами в іонах Bi^{3+} , тоді як компоненти в червоній області пов'язані з переходами в молібдатних групах кристала MoO_4^{2-} .

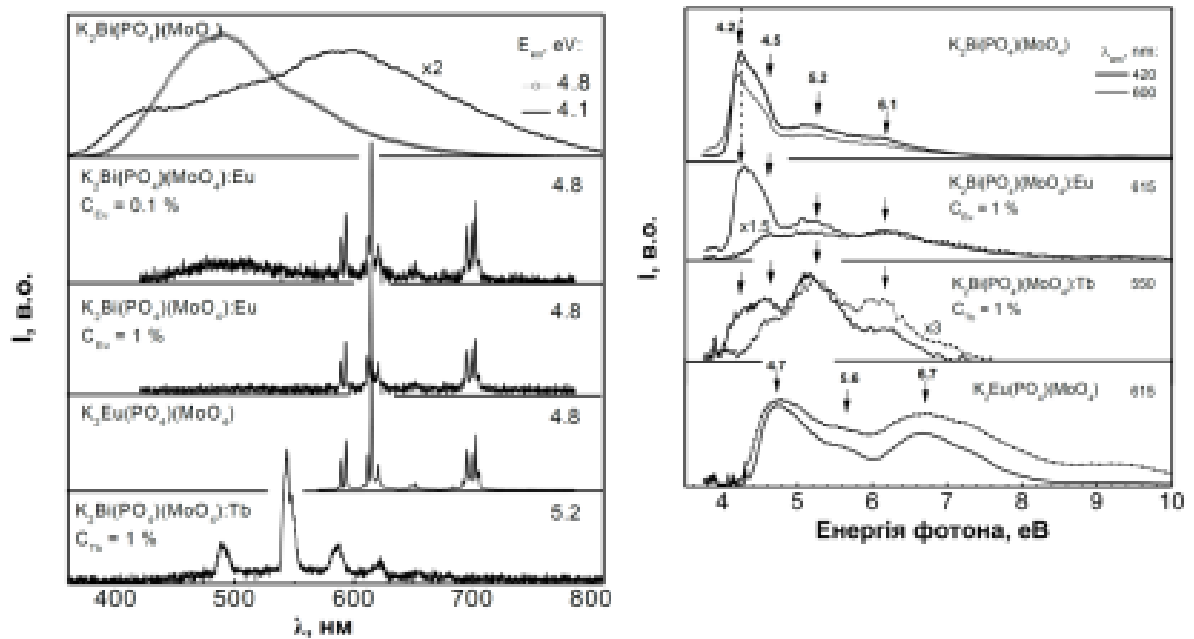


Рис. 2.17 – Спектри свічення (ліва частина) та збудження люмінесценції (права частина) нелегованих та легованих Eu і Tb кристалів фосфато-молібдатів, одержані при $T = 8$ (суцільні лінії) та 300 K (лінії з колами). Значення E_{ex} та λ_{em} вказані, відповідно, в лівій та правій частинах рисунка. Стрілками в правій частині показано положення спектральних піків найбільш виразних смуг збудження.

Як видно з Рис. 2.17, легування кристалів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ європієм призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції «матриці», і при $C_{Eu} \geq 1\%$ в спектрах спостерігаються лише вузькі спектральні лінії, пов'язані із свіченням іонів Eu^{3+} . Ці лінії формуються внутрішньоцентровими f-f переходами в іонах Eu^{3+} (детальний аналіз

спостережених особливостей спектрів свічення РЗЕ іонів, представлених на Рис. 2.17, можна знайти в статті [363]). Спектри зразків, легованих Тб, виявляють вузькі спектральні смуги свічення, пов'язані з випромінювальними f-f переходами в іонах Tb^{3+} , які спостерігаються на фоні смуги люмінесценції «матриці» кристала (роль конкретних збуджених станів іонів Tb^{3+} у формуванні спектральних ліній свічення його люмінесценції можна знайти, наприклад, в роботі [367]).

Спектри збудження люмінесценції нелегованих та легованих Eu або Тб кристалів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ представлено на Рис. 2.17 (права частина). Вертикальна пунктирна лінія у верхньому рядку рисунка позначає значення ширини забороненої зони E_g кристала фосфато-молібдату вісмуту (4,2 еВ), яке було оцінене в підрозд. 2.5. Спектри збудження синьо-зеленого та червоного компонентів свічення нелегованого $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ є практично однаковими і виявляють чотири смуги, пікові положення яких позначено стрілками на рисунку. Подібні піки проявляються і в спектрах збудження зразків, легованих Eu або Тб.

Як видно з Рис. 2.17 (права частина), при $T = 8$ К спектр збудження зразка $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu$ є дуже подібним до відповідних спектрів нелегованого кристала. При $T = 300$ К, спектр збудження $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu$ також схожий на спектри нелегованого кристала, але лише при енергіях вище 4,7 еВ. Нижче 4,7 еВ в спектрі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu$ при кімнатній температурі відсутня смуга з максимумом при 4,2 еВ, що спостерігається в спектрі збудження нелегованого зразка.

Спектри збудження $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Tb$ також нагадують спектри нелегованого кристала при енергіях вище 4,7 еВ (смуги при 5,2 та 6,1 еВ добре проявляються в спектрах легованого зразка як при 8, так і при 300 К). Смуга збудження при 4,2 еВ теж зникає із спектрів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Tb$ при підвищенні температури до кімнатної.

Спектри збудження європей-вмісних кристалів $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ виявляють вузькі лінії поглинання іонів Eu^{3+} нижче 4,4 еВ та широкі смуги при вищих енергіях. В цих спектрах можна чітко виділити три піки, що позначені стрілками на Рис. 2.17 (права частина).

Спектри свічення люмінесценції нелегованих та легованих Eu кристалів $K_3Bi_5(PO_4)_6$ представлено на Рис. 2.18 (ліва частина). Нелеговані кристали $K_3Bi_5(PO_4)_6$ виявляють два компоненти свічення, що досягають максимумів в синьо-зеленій та червоній спектральних областях. В попередньому підрозд. 2.5 було встановлено, що синьо-зелений компонент власної люмінесценції сполуки пов'язаний із випромінювальними переходами в іонах Bi^{3+} . Легування $K_3Bi_5(PO_4)_6$ європейом з концентрацією домішки 1% призводить до появи вузьких смуг свічення іонів Eu^{3+} , що спостерігаються на фоні синьо-зеленого компонента свічення «матриці». В кристалах з високою концентрацією Eu – $K_3Bi_4Eu(PO_4)_6$ та $K_3Bi_{2.5}Eu_{2.5}(PO_4)_6$ свічення матриці відсутнє, і в спектрах спостерігаються лише смуги свічення Eu^{3+} .

Спектри збудження люмінесценції нелегованого $K_3Bi_5(PO_4)_6$ виявляють п'ять смуг, позначених стрілками в правій частині Рис. 2.18 (вертикальна пунктирна лінія на рисунку представляє значення E_g кристала, оцінене в підрозд. 2.5 як 4,75 еВ). Низькоенергетична смуга при 4,0 еВ спостерігається в спектрі збудження лише червоного компонента люмінесценції нелегованого зразка (при $\lambda_{em} = 700$ нм). При $T = 8$ К, спектр збудження $K_3Bi_5(PO_4)_6:Eu$ є аналогічним до спектру збудження червоного компонента «матриці». При 300 К, в спектрі збудження $K_3Bi_5(PO_4)_6:Eu$ вже складно виділити піки смуг при $\sim 4,0$ і $\sim 4,4$ еВ, однак, судячи із загального вигляду відповідної спектральної кривої, ці смуги в спектрі присутні.

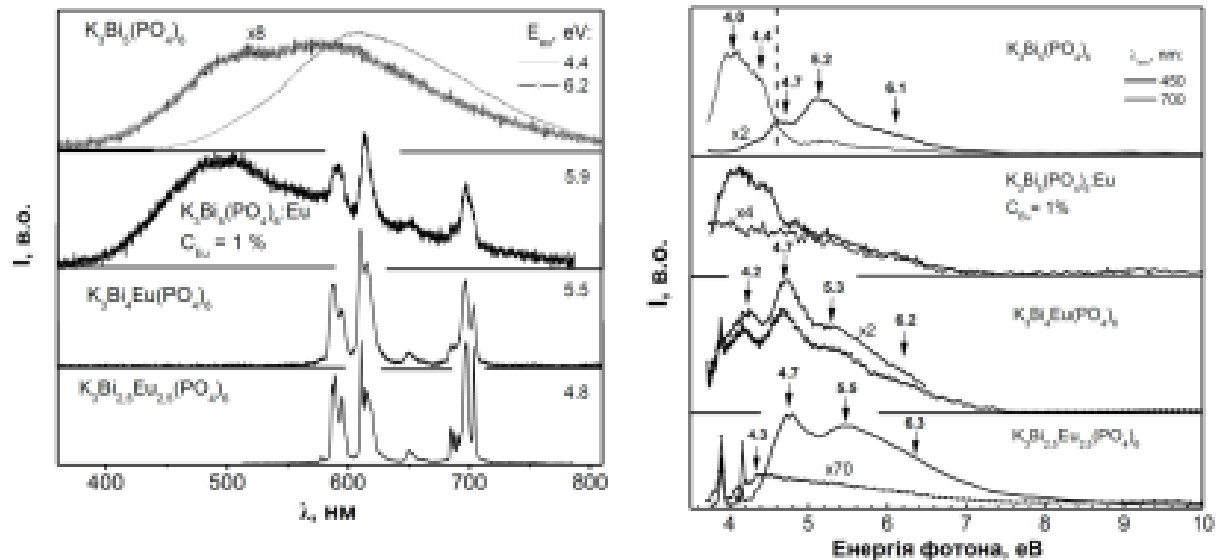


Рис. 2.18 – Спектри свічення (ліва частина) та збудження люмінесценції (права частина) нелегованих та легованих Eu кристалів фосфату калію-вісмуту, одержані при $T = 8$ (суцільні лінії) та 300 K (лінії з колами). Значення E_{ex} та λ_{em} вказані, відповідно, в лівій та правій частинах рисунка. Стрілками в правій частині показано положення максимумів найбільш виразних смуг збудження.

Спостережена на Рис. 2.17 і Рис. 2.18 загальна подібність між спектрами збудження компонентів люмінесценції $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ і $K_3Bi_5(PO_4)_6$ та відповідними спектрами збудження люмінесценції РЗЕ іонів в цих сполуках, означає, що обидва типи люмінесценції – і власна, і домішкова, можуть збуджуватися за аналогічними механізмами. Для аналізу формування особливостей спектрів збудження, наведених на рисунках, зручно розглянути наступні спрощені механізми можливих процесів, які пов'язані із збудженням центрів люмінесценції в легованих кристалах $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ та $K_3Bi_5(PO_4)_6$:

1) Внутрішньоцентрове збудження іонів Bi^{3+} (нагадаємо, такі іони формують синьо-зелені компоненти свічення обох «матриць») з подальшою передачею енергії збудження до люмінесцентних іонів R_3E^{3+} . Можливими є два варіанти такого процесу:

а) $(\text{Bi}^{3+})^* \rightarrow \text{Bi}^{3+} + h\nu_{\text{em}}^{\text{Bi}} \rightarrow (\text{PЗЕ}^{3+})^* \rightarrow \text{PЗЕ}^{3+} + h\nu_{\text{em}}^{\text{PЗЕ}}$ - енергія збудження може передаватися шляхом перепоглинання випромінювання центрів Bi^{3+} центрами свічення PЗЕ^{3+} (такий процес можливий, оскільки смуги свічення власної люмінесценції «матриць» спектрально перекриваються із внутрішньоцентровими смугами збудження іонів Eu^{3+} та Tb^{3+} [363, 367], або

б) $(\text{Bi}^{3+})^* \rightarrow (\text{PЗЕ}^{3+})^* \rightarrow \text{PЗЕ}^{3+} + h\nu_{\text{em}}^{\text{PЗЕ}}$ - енергія збудження може передаватися без випромінювання центрів Bi^{3+} , а шляхом резонансної передачі енергії. У цьому випадку іони Bi^{3+} , де відбувається збудження, повинні просторово розташовуватися неподалік центрів свічення PЗЕ^{3+} .

2) Збудження центрів PЗЕ^{3+} відбувається за посередництвом міжзонних переходів «матриці»:

збудження «матриці» $\rightarrow (\text{PЗЕ}^{3+})^* \rightarrow \text{PЗЕ}^{3+} + h\nu_{\text{em}}^{\text{PЗЕ}}$ - передача енергії збудження від матриці до PЗЕ^{3+} може бути опосередкована, зокрема, екситонами або вільними носіями заряду.

3) Внутрішньоцентрове збудження люмінесцентних іонів PЗЕ^{3+} , в якому задіяні або внутрішньоцентрові переходи в цих іонах, або переходи з переносом заряду від сусідніх атомів кисню О до іонів PЗЕ :



Подібність спектрів збудження люмінесценції зразків, легованих Eu та Tb , до відповідних спектрів нелегованих кристалів $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, очевидно, вказує на малу імовірність реалізації процесу 3). Переходи з переносом заряду $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ та $\text{O} \rightarrow \text{Tb}$ в оксидних кристалах, зазвичай мають надто різні енергії (різниця може досягати декількох еВ [368]), щоб утворювати однакові спектри збудження в люмінесценції цих іонів в кристалі $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$.

Процес типу 1а) може відбуватися при 8 К, але він неможливий при кімнатній температурі, оскільки люмінесценція «матриці» зазнає температурного гасіння в області 50-200 К (див. Рис. 2.16) . Процес же

типу 1b) можливий як при 8 К, так і при 300 К. Отже, процес 1b) представляє цілком ймовірний спосіб збудження іонів RЗЕ^{3+} при кімнатній температурі при енергіях збудження нижче краю фундаментального поглинання.

Смуги, що спостерігаються в спектрах збудження легованих кристалів при енергіях вище E_g (зокрема, ті, що мають піки при 5,2 та 6,1 еВ), можуть бути сформовані міжзонними переходами (процес типу 2).

Отже, смуги збудження синьо-зелених компонентів свічення «матриць» при $\sim 4,0$ еВ, які зникають із спектрів легованих кристалів при підвищенні температури до 300 К, пов'язані із внутрішньоцентровим збудженням іонів Ві^{3+} , тобто формуються процесом типу 1б).

Спектри збудження фосфату європію $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ виявляють три піки вище 4,5 еВ, енергетичні положення яких відрізняються від випадків $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ та $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu}$. (див. вертикальні стрілки у відповідних рядках правої частини Рис. 2.17). Отже, смуги збудження $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, ймовірно, не пов'язані із збудженням іонів Ві^{3+} .

Подібність спектрів збудження люмінесценції $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ та $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}$ ($C_{\text{Eu}} = 1\%$) нагадує випадок подібності відповідних спектрів $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ та $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu}$, і тому може призвести до аналогічного висновку щодо походження смуг збудження нелегованого $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, що появляються у вигляді піків при 4,7, 5,2 та 6,1 еВ (див. Рис. 2.18). Однак, на відміну від легованого фосфато-молібдату, у випадку $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}$ свічення «матриці» присутнє в спектрі (власне та домішкове свічення в цьому кристалі дають приблизно однаковий внесок в люмінесцентний сигнал при $\lambda_{\text{em}} = 614$ нм). Цей факт, в певній мірі, перешкоджає однозначному висновку щодо подібності механізмів збудження домішкової та власної люмінесценції в кристалі $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}$.

В спектрах збудження кристалів $\text{K}_3\text{Bi}_4\text{Eu}(\text{PO}_4)_6$ та $\text{K}_3\text{Bi}_{2.5}\text{Eu}_{2.5}(\text{PO}_4)_6$ також спостерігаються три виразні смуги в області міжзонних переходів. В

той час як найбільш інтенсивна з цих смуг спостерігається при однаковій енергії для обох сполук (при 4,7 еВ), інші дві зміщуються до вищих енергій із збільшенням концентрації Eu. Положення смуг в спектрах збудження $K_3V_{1.5}Eu_{2.5}(PO_4)_6$ вже наближається до випадку $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ (порівн. Рис. 2.17 і Рис. 2.18). Враховуючи подібність найближчого оточення домішкових іонів Eu в кристалах $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ та $K_3V_4Eu(PO_4)_6$ [368], ми припускаємо, що згадані три компоненти в спектрах збудження $K_3V_4Eu(PO_4)_6$ та $K_3V_{1.5}Eu_{2.5}(PO_4)_6$ формуються за тими ж механізмами, що і в $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$, а саме – переходами з переносом заряду $O \rightarrow Eu$.

Смуга при 4,2 еВ в спектрах збудження кристалів $K_3V_4Eu(PO_4)_6$ може формуватися збудженням певних центрів, пов'язаних з іонами Vi^{3+} , оскільки ця смуга зникає у випадку кристалів $K_3V_{1.5}Eu_{2.5}(PO_4)_6$, які мають менший вміст іонів Vi.

Порівняння спектрів збудження синьо-зелених компонентів люмінесценції нелегованих кристалів $K_3V_5(PO_4)_6$ і $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$ (див. праві частини Рис. 2.17 і Рис. 2.18) може дати додаткову інформацію щодо природи смуг в таких спектрах. Як видно з даних рисунків, ці спектри є суттєво подібними: смуги при 5,2 і 6,1 еВ проявляються в спектрах обох сполук при всіх значеннях λ_{em} . Така подібність вказує на те, що смуги при 5,2 і 6,1 еВ формуються в кристалах $K_3V_5(PO_4)_6$ і $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$ за аналогічними механізмами. Кристали мають різні значення E_g і відрізняються за складом. Кристал $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$ містить групи MoO_4 , і електронні стани цих груп формують верхню частину ВЗ та нижню частину ЗП сполуки (див. Рис. 2.14). Отже, якщо б збудження люмінесценції в нелегованому $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$ було сформоване переходами в групах MoO_4 (як це відбувається, наприклад, в кристалах молібдатів $M^{II}MoO_4$, $M^{II} = Ca, Sr, Zn$ - див. Розд. 1), то, очевидно, слід було би очікувати суттєво різних спектральних положень смуг збудження в спектрах $K_3V_5(PO_4)_6$ і $K_2Vi(PO_4)(MoO_4)$, оскільки в кристалі фосфату калію-вісмуту молібдатні групи відсутні. Беручи до уваги ці міркування,

ми вважаємо, що збудження синьо-зелених компонентів люмінесценції кристалів $K_3Bi_5(PO_4)_6$ і $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ в області енергій збудження 4,8 - 7 еВ відбувається за зона-зонним механізмом - за участю станів фосфатних груп PO_4^{3-} , які є регулярними структурними елементами обох сполук.

Червоний компонент свічення люмінесценції $K_3Bi_5(PO_4)_6$, імовірно, пов'язаний з дефектами, оскільки він найбільш ефективно збуджується нижче краю фундаментального поглинання кристала (див. відповідну ділянку Рис. 2.17, крива для $\lambda_{em} = 700$ нм). При енергіях вище 4,2 еВ, спектр збудження цього компонента є подібним до спектрів збудження $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$. Беручи до уваги аналогічну координацію іонів Bi^{3+} в обох сполуках [349], можна стверджувати, що червоний компонент свічення власної люмінесценції $K_3Bi_5(PO_4)_6$ з люмінесценцією іонів Bi^{3+} , а смуги збудження при $\sim 4,0$ та $\sim 4,4$ еВ слід віднести до внутрішньоцентрового збудження певних дефектних центрів, до складу яких входять іони Bi^{3+} .

Взаємозв'язок між електронною структурою кристалів фосфатів та формуванням їх люмінесцентних властивостей гарно ілюструється наступним прикладом кристалу $K_2BiZr(PO_4)_3$ – сполуки, що містить одночасно катіони вісмуту та цирконію. Природа власної люмінесценції такої сполуки аналізується в наступному підрозділі, разом із випадками інших фосфатів, до складу яких входять катіони цирконію.

2.7. Механізми люмінесценції кристалів ZrP_2O_7 , $KZr_2(PO_4)_3$ та $K_2BiZr(PO_4)_3$

В дослідженнях, представлених в підрозділі, з'ясовується природа власної люмінесценції кристалів $K_2BiZr(PO_4)_3$, до складу ґратки яких, окрім вісмуту входять ще два катіони різного типу – K та Zr. Для такого з'ясування, електронна структура та люмінесцентні властивості цих

кристалів порівнюються з відповідними даними інших фосфатів, що містять або катіони цирконію – ZrP_2O_7 та $KZr_2(PO_4)_3$, або вісмуту – $BiPO_4$.

Полікристалічні зразки кристалів, обрані для досліджень, були синтезовані кристалізацією з розплавів (деталі процедур синтезу можна знайти в роботах [199, 369-371] для $K_2BiZr(PO_4)_3$ та [372-374] для ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$). Електронні структури кристалів були розраховані методом FP-LAPW, деталі розрахункових процедур та використані параметри методу описано в статтях [372, 375].

Спектри свічення та збудження люмінесценції кристалів $K_2BiZr(PO_4)_3$, ZrP_2O_7 , $KZr_2(PO_4)_3$ та $BiPO_4$, одержані за допомогою обладнання SUPERLUMI, наведені на Рис. 2.19. На рисунку представлено результати для кристалу $BiPO_4$, які вже аналізувалися вище (див. Рис. 2.15), і в цьому підрозділі вони використовуються лише для порівняння.

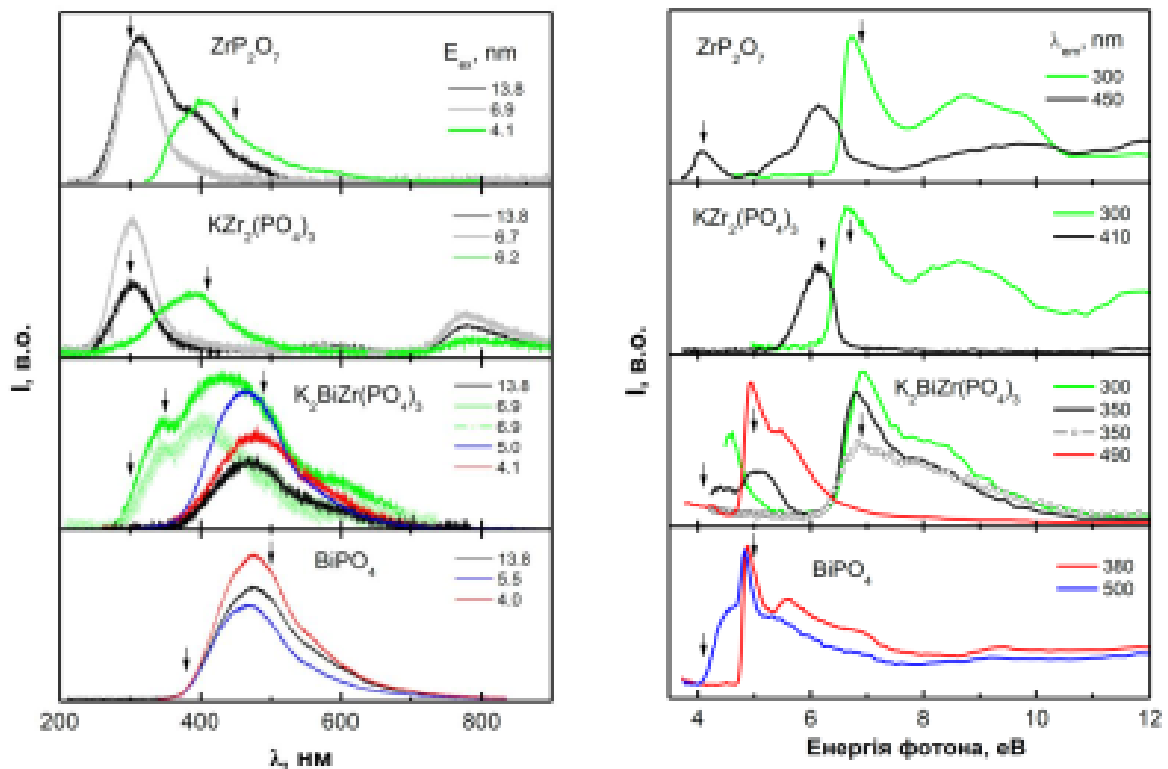


Рис. 2.19 – Спектри свічення (ліва частина) та збудження люмінесценції (права частина) кристалів фосфатів, одержані при $T = 8$ (суцільні лінії) та 300 К (лінії з колами). Значення E_{ex} та λ_{em} вказані стрілками, відповідно, в лівій та правій частинах рисунка.

Як видно з Рис. 2.19 (ліва частина), спектри кристалів ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$ виявляють інтенсивні короткохвильові компоненти люмінесценції з максимумами поблизу 300 нм і менш інтенсивні компоненти при довших хвилях, області 350 - 420 нм. Як видно з рисунка, довгохвильові компоненти домінують у спектрах зразків при менших енергіях збудження, а спектр $KZr_2(PO_4)_3$ виявляє ще і додаткову смугу в інфрачервоній області.

Короткохвильові компоненти люмінесценції ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$ ефективно збуджуються при енергіях вище 6,5 еВ (див. Рис. 2.19, права частина). Два піки поблизу 6,8 та 8,5 еВ спостерігаються в спектрах збудження обох сполук при $\lambda_{em} = 300$ нм. Ці піки лежать в енергетичній області міжзонних переходів (ширина забороненої зони кристалів ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$ була оцінена значеннями відповідно $\sim 6,7$ та $\sim 6,6$ еВ [372]). Спектри збудження короткохвильових компонентів люмінесценції ZrP_2O_7 та $KZr_2(PO_4)_3$ є подібними (див. Рис. 2.19, права частина, крива для $\lambda_{em} = 300$ нм).

Розраховані ПГЕС чотирьох кристалів подано на Рис. 2.20. В представленні даних рисунка використано значення ширини забороненої зони сполук, які одержуються в розрахунках (E_g^{calc}), без врахування DFT-недооцінки. Як видно з Рис. 2.20, СВЗ кристалів ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$ утворені станами $O p$, тоді як стани $Zr d$ формують на ДЗП обох сполук. Отже, міжзонні переходи з найменшими енергіями в обох фосфатах є переходами з переносом заряду $Op \rightarrow Zrd$.

В статті авторів роботи [372] було з'ясовано, що короткохвильові компоненти свічення кристалів ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$ з максимумами поблизу 300 нм та відповідні смуги їхнього збудження в області міжзонних переходів пов'язані з переходами з переносом заряду між станами $O p$ та $Zr d$, тобто вони формуються центрами, до складу яких входять іони Zr . Довгохвильові компоненти свічення цих кристалів, що спостерігаються в

околі 400 нм та відповідні смуги збудження нижче E_g (див. Рис. 2.19, криві для $\lambda_{em} = 450$ та 410 нм), були віднесені до прояву станів дефектів [372].

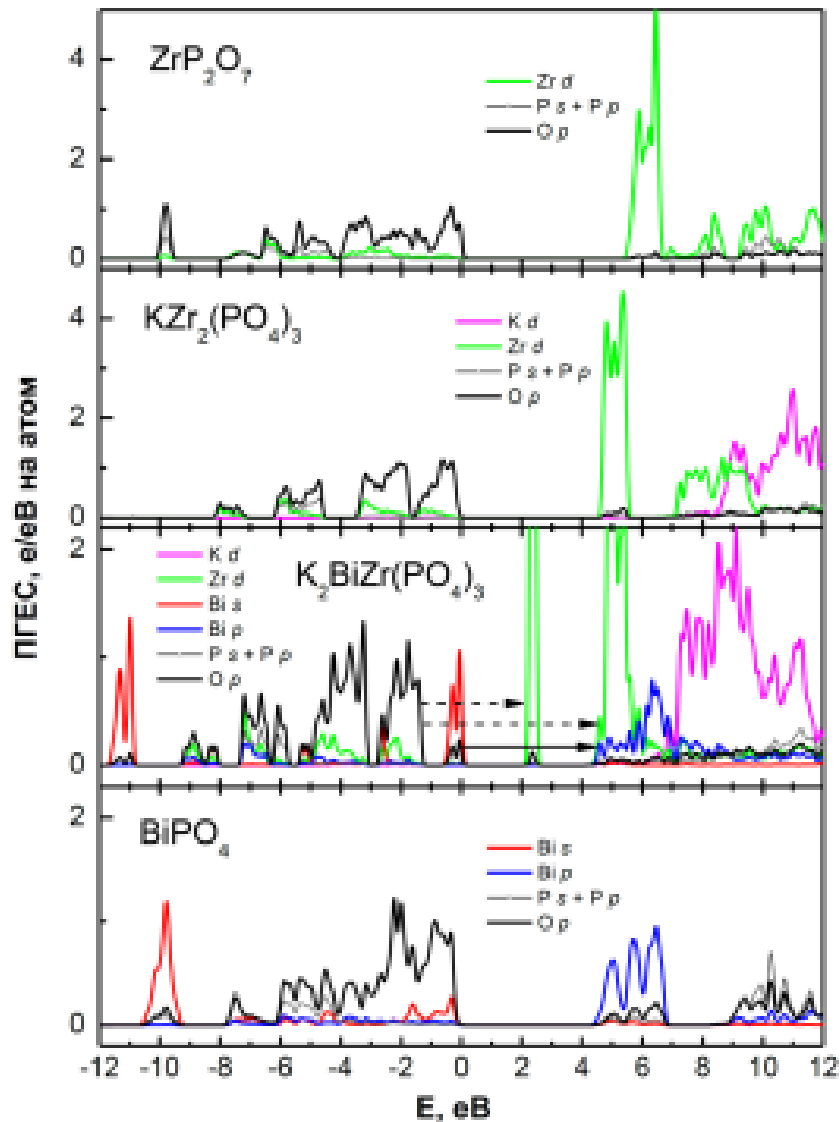


Рис. 2.20 – Розраховані ПГЕС кристалів фосфатів, до складу яких входять катіони вісмуту та/або цирконію.

З Рис. 2.19 (ліва частина) добре видно, що спектри люмінесценції кристала $K_2BiZr(PO_4)_3$ є суперпозицією смуг, пов'язаних із свіченням двох центрів, до складу яких входять, відповідно, іони Zr та Bi. При високоенергетичних збудженнях з $E_{ex} \geq 7$ eV, спектри свічення $K_2BiZr(PO_4)_3$ виявляють компоненти з максимумами в тій же енергетичній

області (330 - 420 нм), де спостерігаються «дефектні» компоненти свічення ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$. При збудженнях з $E_{ex} \leq 5$ eВ, такі компоненти у випадку $K_2BiZr(PO_4)_3$ практично не помітні, тоді як в спектрах з'являється інша смуга з максимумом поблизу 480 нм. Ця смуга є дуже схожою за спектральними характеристиками із свіченням кристала $BiPO_4$. Отже, враховуючи вищенаведену подібність спектрів, ми можемо віднести короткохвильові компоненти в спектрах $K_2BiZr(PO_4)_3$, що спостерігаються в області 380 - 420 нм, до свічення центрів, до складу яких входять іони Zr. Тоді як довгохвильовий компонент люмінесценції $K_2BiZr(PO_4)_3$ з максимумом при 480 нм слід ототожнювати із свіченням центрів, пов'язаних з іонами Bi^{3+} (віднесення компонентів свічення $BiPO_4$ до прояву випромінювальних переходів між станами іонів Bi^{3+} було здійснене в дослідженнях, що описані вище, в підрозд. 2.5).

При підвищенні температури до 300 К, в спектрах $K_2BiZr(PO_4)_3$ залишаються лише короткохвильові компоненти (максимуми при ~ 350 і ~ 400 нм, див. Рис. 2.19), тоді як компонент з максимумом при 480 нм відсутній. Така зміна спектрів з температурою є додатковим свідченням встановленої вище природи компонентів, оскільки вона корелює із температурною поведінкою кристалів, які містять тільки катіони Zr, або тільки Bi. Власне свічення $BiPO_4$ повністю гаситься при підвищенні температури до кімнатної (див. підрозд. 2.5), а натомість, люмінесценція кристалів ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$ ще спостерігається при 300 К [372]. Крім того, як показано в статті [199], температурна залежність інтегральної інтенсивності короткохвильових компонентів $K_2BiZr(PO_4)_3$, як і у випадку свічення $BiPO_4$ (див. п. 2.5.3) добре апроксимується кривою Мотта з $\Delta E = 17$ меВ (для $BiPO_4$ було одержано $\Delta E = 40$ меВ, що можна вважати близьким значенням). Температурні залежності довгохвильового компонента свічення $K_2BiZr(PO_4)_3$ (представлені в статті [199]) є, загалом, подібними до температурних профілів відповідних компонентів ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$, які представлено в статті [372].

Віднесення компонентів свічення $K_2BiZr(PO_4)_3$ до випромінювання центрів, пов'язаних з іонами Zr та Bi, підтверджується також виглядом спектрів збудження люмінесценції. Як видно з Рис. 2.19, спектри збудження короткохвильового компонента $K_2BiZr(PO_4)_3$, як при 8, так і при 300 К, є подібними до спектрів збудження короткохвильових компонентів кристалів ZrP_2O_7 і $KZr_2(PO_4)_3$. Спектр збудження довгохвильового компонента $K_2BiZr(PO_4)_3$ (див. Рис. 2.19, крива для $\lambda_{em} = 490$ нм) аналогічний спектру збудження $BiPO_4$, виміряному при $\lambda_{em} = 380$ нм. Отже, спектри збудження $K_2BiZr(PO_4)_3$ виявляють дві групи особливостей (смуг), що мають з різне походження. Смуги збудження з піками при 4,9 та 5,5 еВ, імовірно, пов'язані із збудженням іонів Bi^{3+} , тоді як смуги вище 6,5 еВ слід віднести до збудження, пов'язаного з центрами, до складу яких входять іони Zr.

Обчислені розподіли ПГЕС вказують на можливу участь електронних станів катіонів як цирконію, так і вісмуту в процесах власної люмінесценції кристалів $K_2BiZr(PO_4)_3$. Як видно з Рис. 2.20, СВЗ кристала утворена, в основному, станами Bi *s*, тоді як стани Zr *d* домінують на ДЗП. Одноелектронні зони, утворені станами O *p*, розташовані суттєво нижче СВЗ: група інтенсивних піків густини O *p* в області від -2,8 до -1,3 еВ відокремлена від верхньої частини ВЗ ділянкою без станів шириною ~ 1 еВ. Нижня частина ЗП (представлена на рисунку піками густини Zr *d* між 2,1 та 2,6 еВ) відокремлена від верхньої частини ЗП порожньою областю шириною ~ 2 еВ. Внесок станів Bi *p* стає помітним лише у верхній частині ВЗ $K_2BiZr(PO_4)_3$. Таким чином, згідно результатів ПГЕС, найменшу енергію переходів типу Bi *s* \rightarrow Bi *p* з (позначені суцільною горизонтальною стрілкою на Рис. 2.20) можна оцінити як 4 - 4.5 еВ.

Переходи з переносом заряду O *p* \rightarrow Zr *d* в $K_2BiZr(PO_4)_3$ можуть відбуватися лише з нижчої підзони ВЗ де домінують стани O *p* (розташована в області -2,8 – -1,3 еВ) в нижню підзону ЗП, (область 2,1 - 2,6 еВ), або у верхню частину ЗП, де домінують стани Z *d* (переходи

позначено на Рис. 2.20 пунктирними лініями). Мінімальні енергії таких переходів у верхню частину ЗП, згідно розрахунків, становлять приблизно 6,5 еВ. Таким чином, різниця між цим значенням енергії та визначеною вище енергією переходів $V_i s \rightarrow V_i p$ становить ~ 2 еВ, що відповідає різниці між основними піками в експериментальних спектрах збудження компонентів сполуки, пов'язаних, відповідно з катіонами Zr та V_i (див. Рис. 2.19).

Отже, результати ПГЕС вказують на можливу участь станів як катіонів V_i , так і Zr у формуванні спектрів збудження люмінесценції кристалів $K_2V_iZr(PO_4)_3$. Однак, є очевидним, що більш обґрунтовані припущення щодо природи смуг збудження люмінесценції вісмут-цирконієвого фосфату можна буде зробити лише шляхом подальших досліджень, в яких, в першу чергу, слід буде уточнити значення E_g кристала, наприклад із експериментів по дифузному відбиванню.

Висновки до розділу 2

Наведені результати експериментальних та теоретико-розрахункових досліджень дозволяють дати коротке формулювання природи та механізмів люмінесценції кристалічних сполук розглянутих в цьому розділі.

1) Відсутність станів катіонів $M^I = Na, K, Li$ на краях зон (верхня частина ВЗ та нижня частина ЗП) кристалів пірофосфатів $M^I M^{III} P_2 O_7$ обумовлює малу імовірність участі станів катіонів M^I в процесах свічення власної люмінесценції цих сполук. Спектри відбивання (поглинання) та збудження люмінесценції кристалів $M^I M^{III} P_2 O_7$ при енергіях, що відповідають зона-зонним переходам практично не залежать від типу катіона M^I в їх складі.

2) Короткохвильові компоненти свічення люмінесценції кристалів $M^I M^{III} P_2 O_7$ (максимуми в області 300 – 330 нм) формуються

випромінювальними переходами за участю станів фосфатних груп кристалів P_2O_7 . Збудження цих компонентів в області 6 - 8 еВ формується за зона-зонним механізмом - переходами з переносом заряду між станами атомів фосфатних груп $O s \rightarrow P p$.

3) Стани катіонів $M^{III} = In, Ti$ формують окремі підзони в нижній частині ЗП кристалів $M^I M^{III} P_2O_7$ і беруть участь в процесах зона-зонного збудження довгохвильових компонентів люмінесценції, які спостерігаються в синьо-зеленій області спектру (максимуми в області 400 – 550 нм).

4) Короткохвильовий (максимум при 500 нм) та довгохвильовий (максимум при 750 нм) компоненти люмінесценції кристалів $NaTi_2(PO_4)_3$ формуються центрами випромінювання, до складу яких входять іони Ti^{4+} та Ti^{3+} відповідно. Спектри збудження обох компонентів формуються зона-зонними переходами з переносом заряду $O p \rightarrow Ti d$.

5) Спектральні компоненти свічення власної люмінесценції кристалів молібдатів $M^I M^{III} (MoO_4)_2$ ($M^{III} = Bi, Y, Fe$) з максимумами в області 1,75 - 2,1 еВ формуються випромінювальними переходами в молібдатних групах MoO_4^{2-} цих сполук. Додаткові високоенергетичні компоненти свічення (максимуми в області 2,3 - 2,7 еВ) кристалів $M^I Bi (MoO_4)_2$ ($M^I = Li, Na, K$) пов'язані із випромінювальними переходами в катіонах Bi^{3+} .

6) Компоненти свічення власної люмінесценції кристалів $BiPO_4$, $K_3Bi_5(PO_4)_6$ та $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, що мають максимуми в синій та фіолетовій областях спектру, формуються випромінювальними переходами $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в іонах Bi^{3+} . Червоні компоненти свічення $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ та $K_5Bi(MoO_4)_4$ формуються випромінювальними переходами в молібдатних групах кристалів MoO_4 . Червоний компонент люмінесценції кристала $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ є свіченням домішкових центрів MoO_4 , що утворюються в сполуці внаслідок існування неконтрольованих домішок молібдену.

7) Смуги збудження власної люмінесценції кристалів $K_3Bi_5(PO_4)_6$ та $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ нижче 4,8 еВ пов'язані з внутрішньоцентровими переходами за участю станів іонів Bi^{3+} , тоді як смуги збудження цієї люмінесценції в області 4,8 - 7 еВ, імовірно, формуються зона-зонними переходами за участю станів фосфатних груп кристалів.

8) В легованих кристалах $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Tb$ і $K_3Bi_5(PO_4)_6:Eu$ з концентрацією домішок $C_{PZE} = 1\%$ існує ефективна передача енергії збудження від центрів, пов'язаних з іонами Bi^{3+} до центрів свічення PZE^{3+} . Спектри збудження люмінесценції кристалів вісмут-вмісних фосфатів $K_3Bi_4Eu(PO_4)_6$ і $K_3Bi_{2.5}Eu_{2.5}(PO_4)_6$, а також фосфато-молібдату калію-європію $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ формуються зона-зонними переходами з переносом заряду $O \rightarrow Eu$.

9) Короткохвильові компоненти люмінесценції кристалів $K_2BiZr(PO_4)_3$, з максимумами в області 380 - 420 нм формуються свіченням центрів, до складу яких входять катіони Zr. Довгохвильовий компонент люмінесценції цього кристалу з максимумом при 480 нм є свіченням іонів Bi^{3+} .

РОЗДІЛ 3. МОДЕЛЬНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА ОКСИДІВ ДЛЯ ФІТО-СВІТЛОДІОДІВ

В цьому розділі наведено результати дослідження полімерних основ, які є сумісними з оксидними люмінофорами, розрахунків електронної будови оксидних складових, а також побудовано моделі центрів люмінесценції, які формуються в полімер-оксидних композитах та їх окремих компонентах. Тут наведені дані щодо тестування модельних композитів в комбінації із джерелом світла - одноколірним комерційними світлодіодом, та їх порівняння, за спектральними характеристиками комерційних фітолампам та червоних світлодіодів. Наприкінці розділу наведено рекомендації щодо способів управління спектральним складом випромінювання люмінесцентних матеріалів для агробіологічних застосувань.

3.1 Композити на основі целюлози

Зважаючи на поширеність та постійне поновлення джерел целюлози в природі (деревина, солома, тростина, тощо), цей біополімер останнім часом привертає все більше уваги науковців та технологів. Зокрема, це стосується так званої «паперової» електроніки, де целюлоза може бути як основою плат так і використовуватись при 3D друкуванні окремих елементів схем. Для таких цілей до складу целюлози вносять певний модифікатор, який дає змогу необхідним чином змінити її фізичні властивості. Наприклад, графен-целюлозні паперові мембрани використовуються як електроди в гнучких конденсаторах, а целюлоза із вуглецевими нанотрубками та провідними полімерами використовується для створення електропровідних композитів. В області хімії та технології целюлози важливим є можливість створення наночастинок целюлози та її похідних [428-430]. Це пов'язано насамперед із біосумісністю таких

частинок та їх застосуванням як біосенсори та системи доставки ліків до місця її дії, як біокомпозити для електроніки та сонячних елементів [431-434]. Щодо температурної стабільності, то дослідження показали що принципових змін між нанорозмірними та «великими» частинками б-карбоксилцелюлози не спостерігається. Збільшення концентрації карбоксилу в целюлозній матриці призводить до зменшення розміру частинок модифікованої целюлози - б-карбоксилцелюлози. Також показано, що б-карбоксилцелюлоза добре розчиняється в лужних середовищах з малою концентрацією луку (~0,2%) а також в інших розчинниках, таких як піридин [435]. Створення на основі целюлози нових органічно-неорганічних композитів є важливою задачею матеріалознавства [433, 436]. Можливість створення таких композитів пов'язано з двома чинниками. По-перше, це порувата мікро- та нанокристалічна морфологія целюлози. По-друге – специфічна взаємодія целюлози з іншими хімічними сполуками як органічного так і неорганічної природи [437-439]. Відомо, що целюлоза кристалізується лише частково як і багато інших полімерних матеріалів. Так, в кристалітах целюлози наявний дальній порядок, але ідеальної тривимірної структури на зразок, наприклад, неорганічних матеріалів не спостерігається. Тобто молекулярні ланцюги целюлози створюють кристалічну решітку з великою кількістю дефектів. Відомо, що та чи інша обробка (коагуляція, вплив механічної або ультразвукової обробки, відпал при $T > 200$ °C, тощо) призводить до зміни ступеню дефектності структури та впорядкованості молекулярних ланцюгів целюлози. Так, відновлення целюлози із розчинів призводить до збільшення дефектності кристалітів целюлози.

Підготовка целюлозної матриці та подальше виготовлення композиційних зразків в цій роботі відбувалось наступним способом. Як вихідний матеріал використовували таблетки хімічно чистої мікрокристалічної целюлози (МКЦ), яку виробляє підприємство Farmakon (Україна). Ці таблетки МКЦ подрібнювались у високошвидкісному

ротаційному млині. Потім приготовлений порошок у кількості 2 г розчиняли у 200 мл етанолу високої чистоти та протягом 20 хвилин піддавали ультразвуковій обробці з частотою $f = 4,2$ кГц. Суспензія витримувалась 30 хвилин і далі фільтрувалась через паперовий фільтр. Одержаний порошок сушили на повітрі при температурі $T = 60$ °С. Отриманий матеріал розділяли на частини масою по 450 мг. Згодом до цих порцій, за винятком однієї контрольної, додавали певну кількість попередньо підготовленого та висушеного оксидного мікро/нанорозмірного порошку $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$, $BiPO_4:Pr$ або $ZrO_2:Eu,F$. Після цього кожен суміш перемішували в агатовій ступці до досягнення однорідності. Нарешті, кожна порція була розділена на 3 частини, і кожна з них була окремо піддана пресуванню при високому тиску близько $1,8 \cdot 10^4$ кПа/м². Зразки отримували у вигляді дисків із середнім діаметром ~ 10 мм і товщиною дисків $\sim 1,0 - 1,5$ мм.

3.1.1 Композити на основі целюлози та $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$

Морфологія поверхні композитів, які було одержано вищеописаним методом скануючої електронної мікроскопії наведено на рис. 3.1. Як бачимо, композит має пластинчасту структуру утворену спресованою целюлозою, до якої входять мікро та нанорозмірні частинки оксиду $KEu(PO_4)(MoO_4)$ світлішого кольору. При незначному вмістові оксиду в зразках (10 мг на 450 мг целюлози) поверхня поверхні композиту утворена пластинами целюлози, на яких можна розрізнити мікрофібрили довжиною в кілька мікрон та товщиною менше 10 нм (рис. 3.1а та 3.1б). Детальний розгляд показує, що нанорозмірні частинки оксиду розміщені на таких фібрилах (рис. 3.1б та 3.1г). При зростанні кількості оксиду до 100 мг на 450 мг целюлози спостерігаються окремі кристаліти $KEu(PO_4)(MoO_4)$ симетричної форми. Кристаліти меншого розміру інкорпорується до пластин целюлози, в той час як частинки понад 200 нм частково виступають із пластин, як видно із рис. 3.1г. Така морфологія поверхні

зразків є зрозумілою, якщо зважити на особливості мікрокристалічної целюлози. Як уже згадувалось вище, мікрофібрили цього біополімера утворюють структуру, що містить значну кількість порожнин, які можна легко інкорпорувати неорганічними матеріалами. При цьому, якщо розмір кристала буде перевищувати розмір такої порожнини, то під час пресування він буде руйнувати сусідні полімерні ланцюги. З погляду однорідності зразків, звичайно, варто використовувати якомога менші частинки наповнювача. З іншого боку, руйнування полімерних ланцюгів може призвести до утворення нових центрів фотолюмінесценції та модифікації спектрів люмінесценції целюлози в цілому.

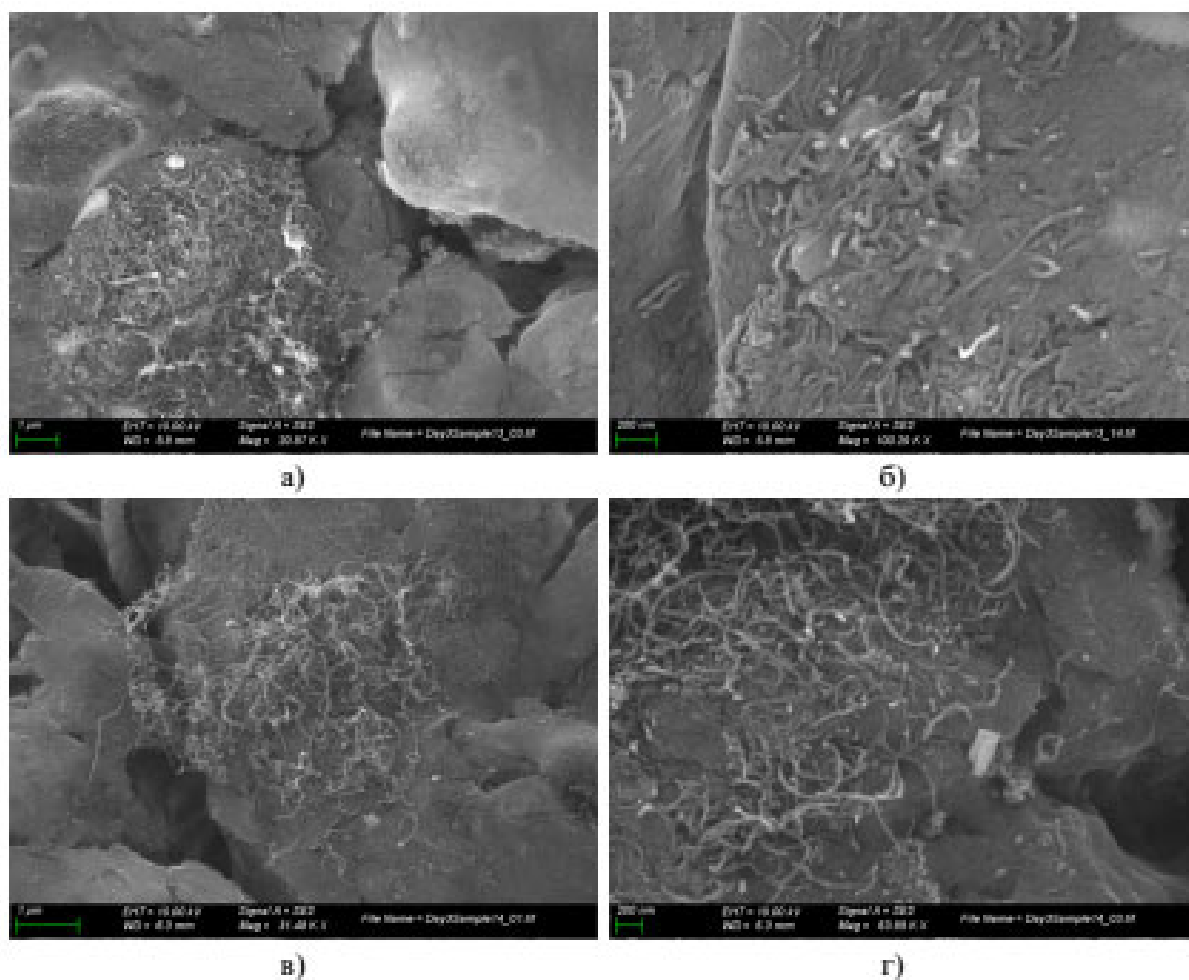


Рис. 3.1 – СЕМ зображення поверхні зразків композитів з вмістом оксиду $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ у кількості 10 (а,б) та 100 мг (в,г) на 450 мг целюлози.

Для зразка $100\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)/450$ целюлоза методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) встановлено елементний склад в кількох точках поверхні. На рис. 3.2 наведено спектри для частин зразка де явно спостерігаються частинки оксидної компоненти.

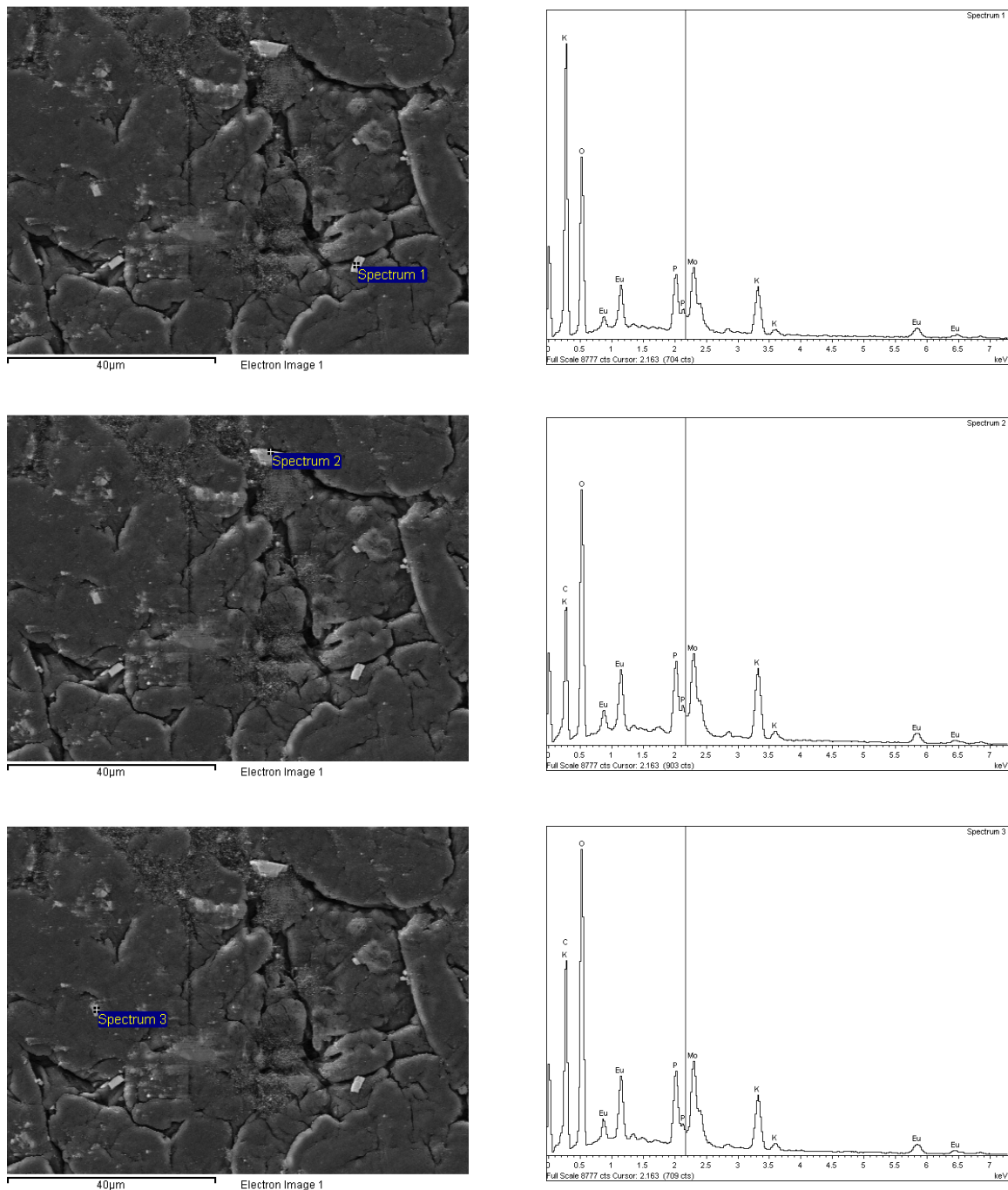


Рис. 3.2 - SEM зображення поверхні (ліворуч) та EDS спектри (праворуч) зразка $100\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)/450$ целюлоза. Точки де досліджувався хімічний склад позначено на SEM зображеннях.

Ідентифікація піків за положеннями ліній характеристичного рентгенівського випромінювання дозволило встановити, що в досліджених областях містяться атоми С, О, Р, К, Мо та Еу. Співвідношення компонент в мольних та масових частках наведено нижче в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Елементний склад зразка $100\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)/450$ целюлоза.

Спектр	Елемент	Скоригована інтенсивність, у.о.	Масові %	Похибка для масових %	Атомні %
1	О	1,3875	27,72	0,62	65,20
	Р	1,5475	6,22	0,23	7,56
	К	1,2147	11,19	0,31	10,77
	Мо	0,7955	19,93	0,68	7,82
	Eu	0,8171	34,94	1,19	8,65
2	С	0,8863	21,01	0,49	43,86
	О	1,2368	24,22	0,40	37,96
	Р	1,5025	4,52	0,14	3,66
	К	1,1457	10,09	0,21	6,47
	Мо	0,7655	14,81	0,45	3,87
	Eu	0,7404	25,34	0,88	4,18
3	С	0,9054	26,99	0,50	50,05
	О	1,2261	26,12	0,40	36,36
	Р	1,4888	4,35	0,13	3,13
	К	1,1180	7,06	0,16	4,02
	Мо	0,7543	14,48	0,40	3,36
	Eu	0,7145	21,00	0,84	3,08

Як бачимо зі співвідношення атомних відсотків елементів для спектра 1, композиція добре відповідає хімічному складу оксиду $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$. На ділянках, де визначались EDS спектри 2 та 3 кількість вуглецю становить близько 44 та 50 %, що свідчить про неоднорідність зразка поблизу оксидних наночастинок. Стосовно інших

компонент, то їх кількість, як і для ділянки 1, відповідає хімічному складу $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$.

При збудженні в ультрафіолетовому та видимому діапазонах зразки композитів виявляють інтенсивну фотолюмінесценцію, яка пов'язана із центрами, розташованими як в полімері та і в оксидній компоненті. Розглянемо випадок збудження в діапазонах 360-420 та 450-480 нм, де випромінюють відносно дешеві ультрафіолетові та сині світлодіоди, відповідно (рис. 3.3).

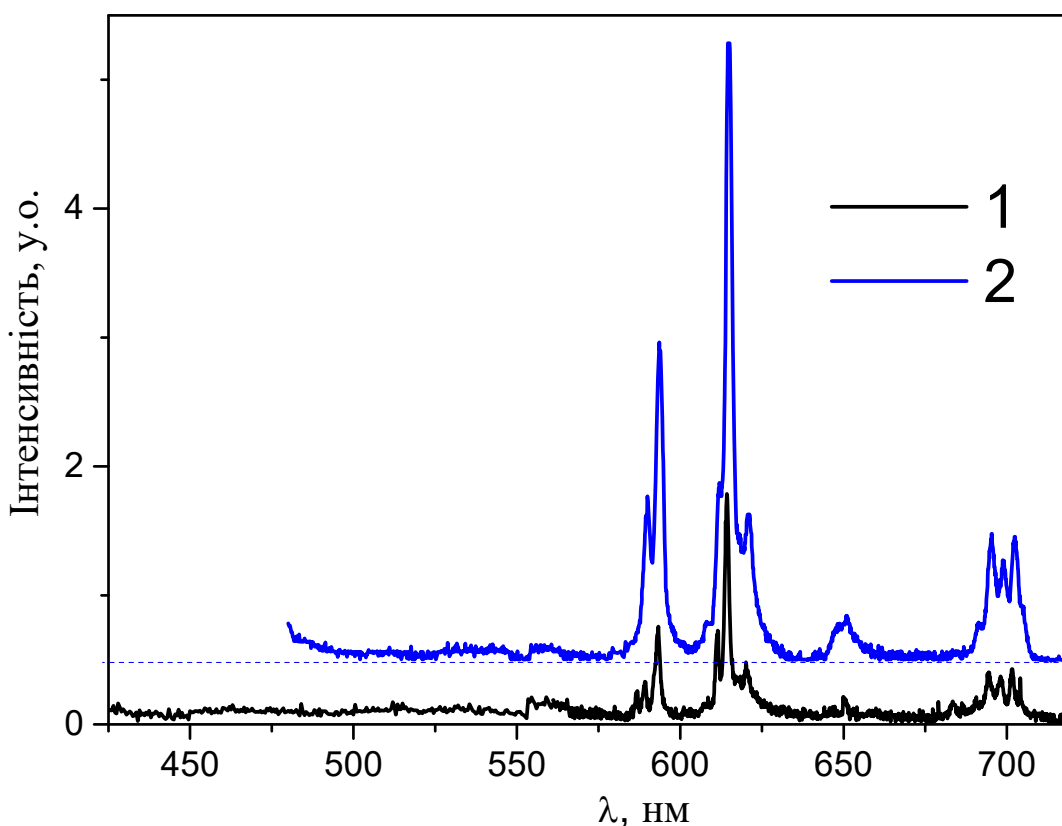


Рис. 3.3 – Спектри фотолюмінесценції композитів $100K_2Eu(PO_4)(MoO_4)/450$ целюлоза, одержані при збудженні на $\lambda_{зб} = 393$ (1) та 463 нм (2) за кімнатної температури.

Як бачимо для зразка з великою кількістю оксиду спостерігаються досить вузькі смуги випромінювання іонів Eu^{3+} , які розташовані в оранжево-червоній спектральній ділянці. Ця особливість пов'язана в першу чергу з вибраними довжинами хвиль збудження – обидві вони

припадають на область поглинальних f-f переходів в цьому РЗЕ йоні. В області 380-580 нм можна виділити широку смугу, пов'язану з люмінесценцією целюлози. Щоб переконатись, що ця смуга походить від центрів люмінесценції в полімері розглянемо спектри збудження для реєстрації на 480 та 615 нм (рис. 3.4).

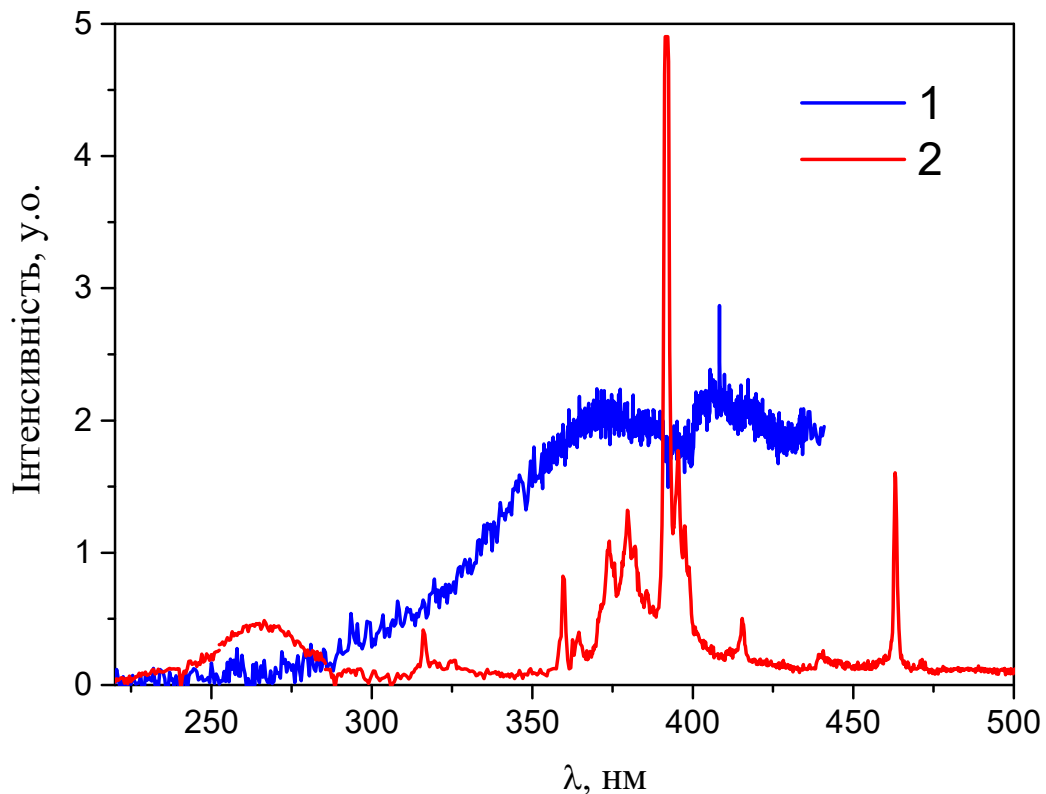


Рис. 3.4 – Спектри збудження фотолюмінесценції композитів $100\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)/450\text{целюлоза}$, одержані при реєстрації на $\lambda_p = 480$ (1) та 615 нм (2) за кімнатної температури.

Реєстрація на 615 нм іншими словами показує ефективність збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} в композиті. Як бачимо, в спектрі присутня широка смуга в області 230-300 нм, яка відповідає переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ і належить до дозволених інтерконфігураційних переходів. Вузька смуга на 316 нм відповідає поглинальному переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_J$, сукупність ліній в області 350 – 420 нм пов'язані з переходами з основного стану ${}^7\text{F}_0$ на рівні ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_{4,5,6}$, ${}^5\text{L}_6$ та ${}^5\text{D}_4$, а лінія на 463 нм відповідає поглинальному переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ в іонах Eu^{3+} . Дуже цікавою є

ситуація зі спектром збудження, одержаним для реєстрації на 480 нм. Наявність широкої смуги, яка простягається від ультрафіолетової ділянки і аж до довжини хвилі реєстрації, пов'язана з центрами поглинання/випромінювання в целюлозі. При цьому бачимо зменшення інтенсивності спектра в області 370 – 405 нм, яке гарно корелює з вузькими смугами збудження іонів європію. Це є підтвердженням передачі енергії збуджуючого світла від полімера, до інкорпорованого оксиду.

3.1.2 Композити «целюлоза + $ZrO_2:Eu,F$ »

За процедурою, описаною вище, було виготовлено композити, які містили 450 мг целюлози та 2, 5, 20 та 50 мг оксиду $ZrO_2:0.5\%Eu/8\%F$. Вибір оксидної компоненти було здійснено виходячи з наявності у її складі фтору та європію. Зважаючи на присутність цих елементів в тому числі й на поверхні кристалітів, очікувалось утворення комплексних центрів люмінесценції. Незважаючи на малу концентрацію європію, інтенсивність свічення порошку $ZrO_2:0.5\%Eu/8\%F$ є значною, а вміст фтору у кількості 8 мол. % був оптимальним з погляду люмінесцентних характеристик оксиду.

На рис. 3.5 наведено СЕМ зображення поверхні зразків без оксиду та з 50 мг $ZrO_2:0.5\%Eu/8\%F$. Як бачимо, при відсутності наповнювача поверхня зразка є досить однорідною і можна виділити області з чіткими зображеннями мікрофібрил целюлози (рис. 3.5с права частина). При цьому існують канали (порожнини) шириною в кілька нанометрів та довжиною 50-100 нм (рис. 3.5d). Саме в таких каналах повинні розміщуватись наночастинки $ZrO_2:0.5\%Eu/8\%F$.

Для зразка з найбільшою кількістю оксиду спостерігається утворення «кратерів», а також чітко видно окремі частинки оксиду та невеликі їх агломерати. З погляду однорідності цей зразок поступається контрольному (без оксиду), але, зважаючи на достатньо великі розміри плями від джерела збудження люмінесценції, цими неоднорідностями можна нехтувати при дослідженні люмінесцентних характеристик. Якщо порівнювати з

вищерозглянутим випадком композиту з $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$, то можна зазначити, що внаслідок нанорозмірності використаного $ZrO_2:0.5\%Eu/8\%F$, частинки оксиду знаходяться переважно в матриці целюлози.

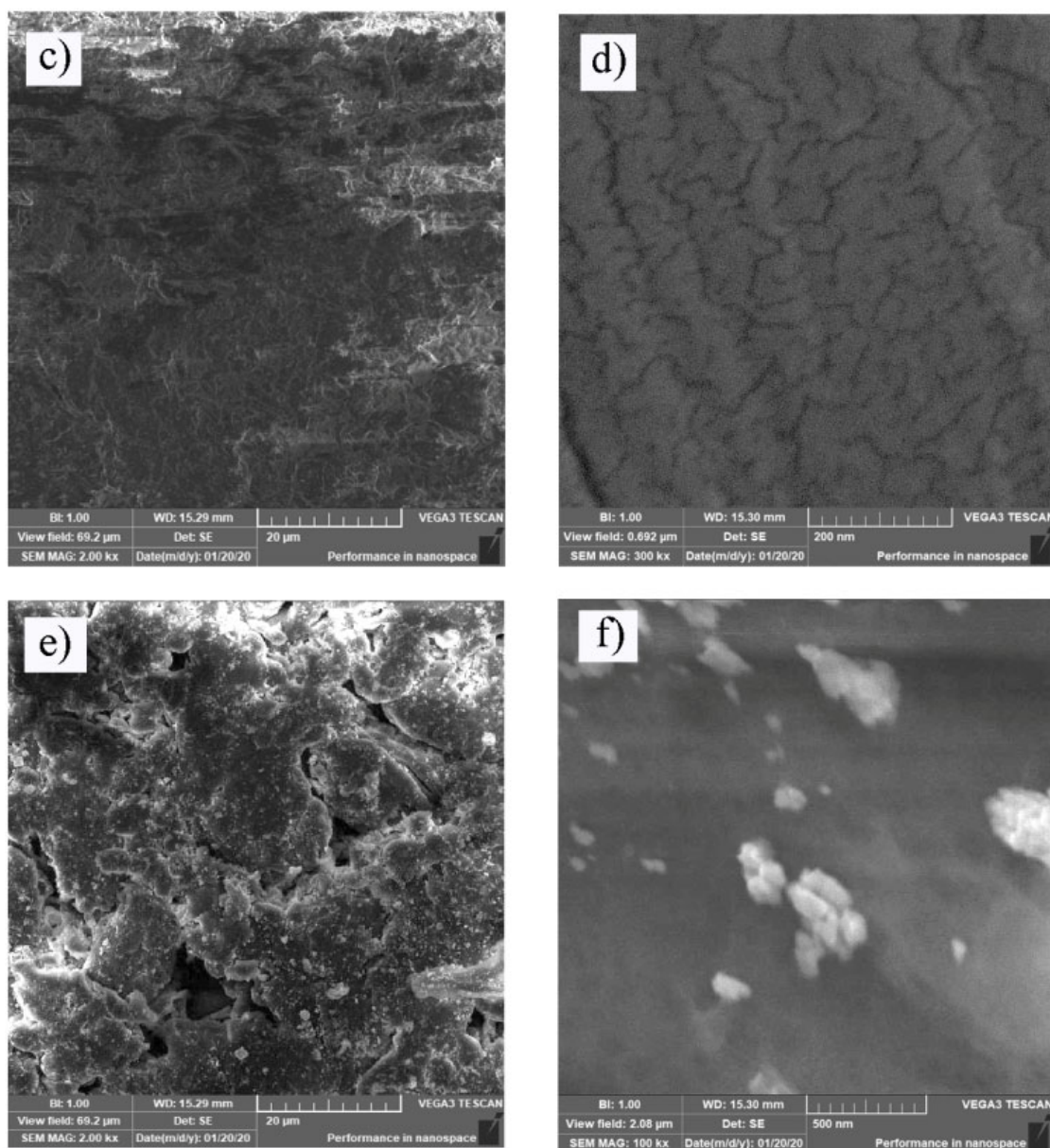


Рис. 3.5 – SEM зображення контрольного зразка целюлози (c,d) та композиту $50ZrO_2:Eu,F/450$ целюлоза (e,f)

При дослідженні люмінесцентних характеристик композитів тут ми обмежимося розглядом збуджень 393 та 465 нм. Варто зазначити, що інтенсивність свічення всіх виготовлених композитів з $ZrO_2:Eu,F$ була досить низькою за цих збуджень. Як приклад, на рис. 3.6 наведено спектри,

одержані для композиту $50\text{ZrO}_2:\text{Eu},\text{F}/450$ целюлоза за кімнатної температури.

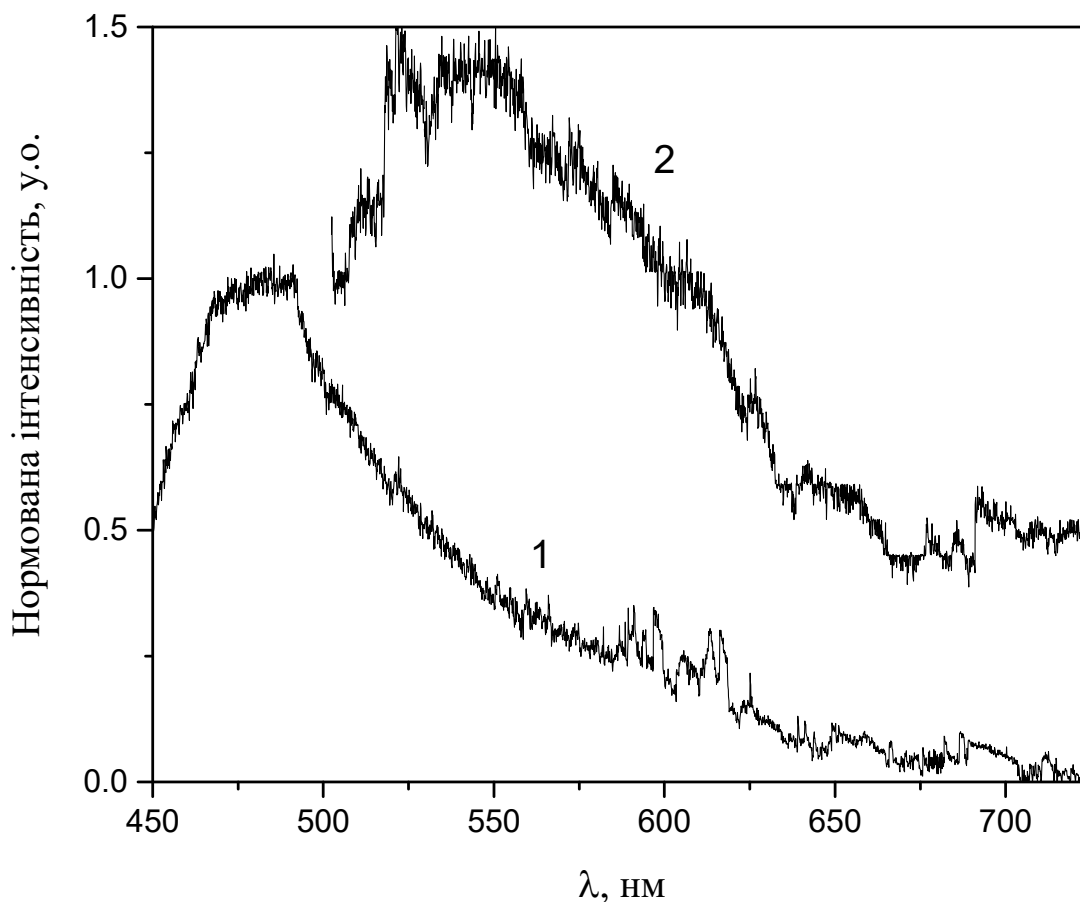


Рис. 3.6 – Спектри ФЛ композиту « $50\text{ZrO}_2:\text{Eu},\text{F}/450$ целюлоза» одержані при збудженні на 393 (1) та 465 нм (2) при $T = 300$ К.

Як бачимо, основною є широка смуга, яка пов'язана з випромінюванням матриці целюлози. Ця смуга є багатокомпонентною і при зміні довжини хвилі збудження бачимо зміну положення максимуму. При збудженні на 393 нм спостерігаються вузькі смуги в області 580 – 630 нм, які пов'язані з випромінювальними переходами в іонах європію. Інтенсивність цих смуг є порівняною з інтенсивністю свічення целюлози в цій же спектральній ділянці. На ділянці 640 – 720 є слабкі широкі смуги, які, ймовірно, також пов'язані з люмінесценцією іонів Eu^{3+} . При збудженні на 465 нм люмінесценція європію практично не спостерігається: відсутні вузькі лінії в оранжево-червоній ділянці, однак є широкі слабкі смуги при

600 та 625 нм на фоні випромінювання целюлози. Тим не менше, зі спектра люмінесценції, одержаного при $\lambda_{36} = 465$ нм в області 500 – 540 нм спостерігаються два провали, які можуть бути пов'язані з перепоглинанням випромінювання целюлози іонами Eu^{3+} внаслідок переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$. Тобто наявна передача енергії збудження від полімеру до оксидної компоненти. Нажаль перспективність композитів « $\text{ZrO}_2:\text{Eu,F}/\text{целюлоза}$ » як люмінесцентних покриттів не є високою для досліджених складів оксиду та співвідношень оксид/полімер. Кращих результатів, ймовірно, можна досягти при збільшенні кількості активаторного йона в оксиді.

3.1.3 Композити на основі $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$ та вуглецевих нанотрубок

Зважаючи на те, що при нагріванні до певних температур відбувається руйнування полімерних ланцюгів целюлози та подальша «карбонізація» було вирішено дослідити вплив вуглецевих наноструктур на люмінесцентні властивості композитів, на основі целюлози. З цією метою було виготовлено зразки, до яких входило 2 г целюлози, 200 мг оксидної компоненти – полікристалічного $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$, а один із них додатково містив 20 мг багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ). Процедура виготовлення зразків аналогічна до описаної в п. 3.1.

На рис. 3.7 наведено СЕМ зображення двох ділянок композиту целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ /БВНТ. Як бачимо з зображень, оксидні частинки неоднорідно розподілені в композитів. Зліва показано область, де розміри частинок становлять близько 200-500 нм і, ймовірно, частинки меншого розміру входять до пластин целюлози. В деяких областях відбувається агломерація оксидних частинок (рис. 3.7 праворуч), що пов'язано з присутністю в цих областях оксидних частинок розміром в кілька мікрон.

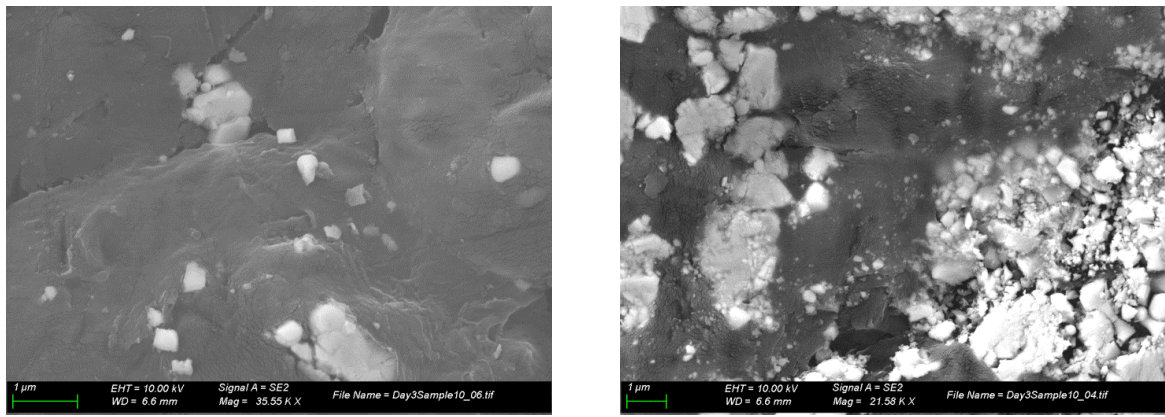


Рис. 3.7 – СЕМ зображення двох ділянок поверхні композиту целюлоза/ $\text{Vi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ /БВНТ.

На одержаних СЕМ зображеннях важко знайти вуглецеві нанотрубки навіть при суттєвому збільшенні (рис. 3.8). Вузькі довгі канали є подібними до спостережуваних у випадку целюлози з $\text{ZrO}_2:\text{F},\text{Eu}$ і пов'язані з особливостями структури біополімеру. З іншого боку, на детальному зображенні чітко видно входження наночастинок (менше 50 нм) оксиду в пластини целюлози.

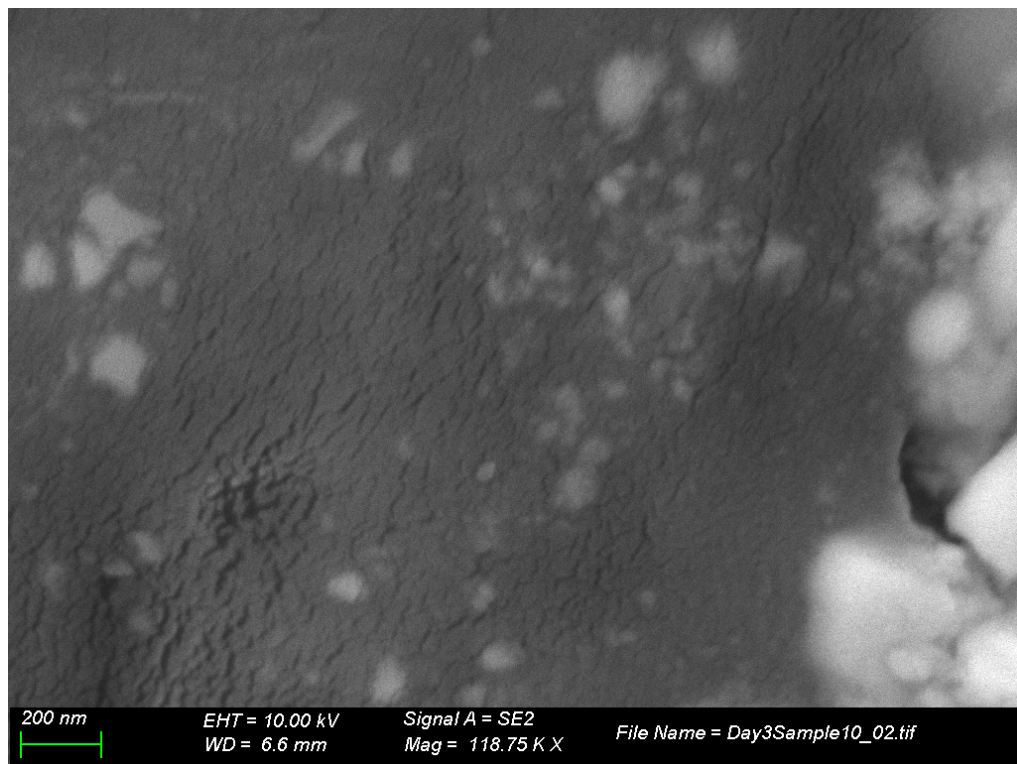


Рис. 3.8 – СЕМ зображення композиту целюлоза/ $\text{Vi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ /БВНТ

Дослідження люмінесцентних властивостей композитів целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ та целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ /БВНТ показало, що наявність вуглецевих нанотрубок трохи зменшує загальну інтенсивність люмінесценції зразка, суттєво не змінюючи спектр випромінювання. На рис. 3.9 наведено спектри люмінесценції композитів целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ та целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ /БВНТ для випадку збудження на 465 нм при кімнатній температурі.

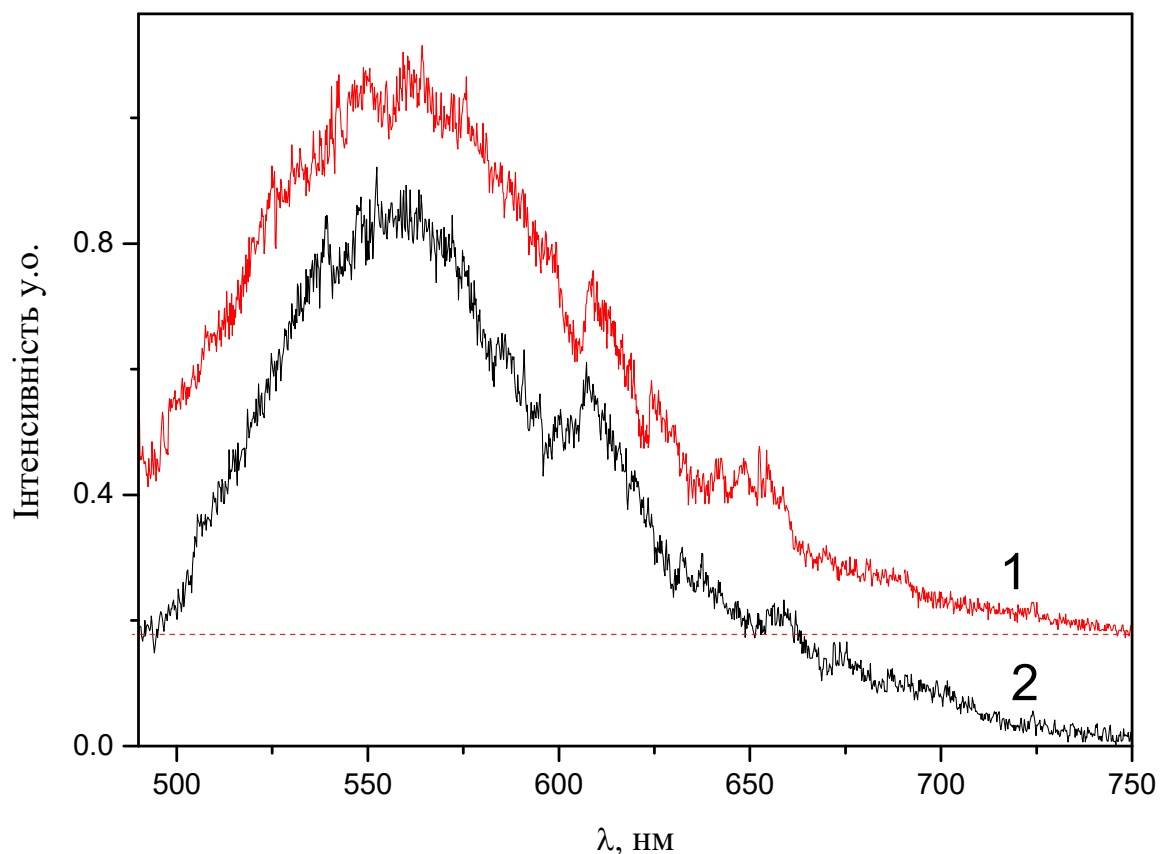


Рис. 3.9 – Спектри люмінесценції зразків целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ (1) та целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ /БВНТ (2), $\lambda_{\text{зб}} = 465$ нм, $T = 300$ К.

Як і в випадку з оксидом цирконію, основна смуга люмінесценції пов'язана з центрами випромінювання в целюлозі. Слабкі смуги, які пов'язані з випромінювальними переходами в іонах Pr^{3+} наявні при 607 та 650 нм. Мала інтенсивність пов'язана в першу чергу з низькою концентрацією празеодиму в композиті, яка, в той же час, була оптимальною з погляду люмінесцентних характеристик зразка $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$.

Розглянемо спектри збудження люмінесценції композиту целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ /БВНТ, записані при реєстрації в смугах випромінювання целюлози та празеодиму (рис. 3.10).

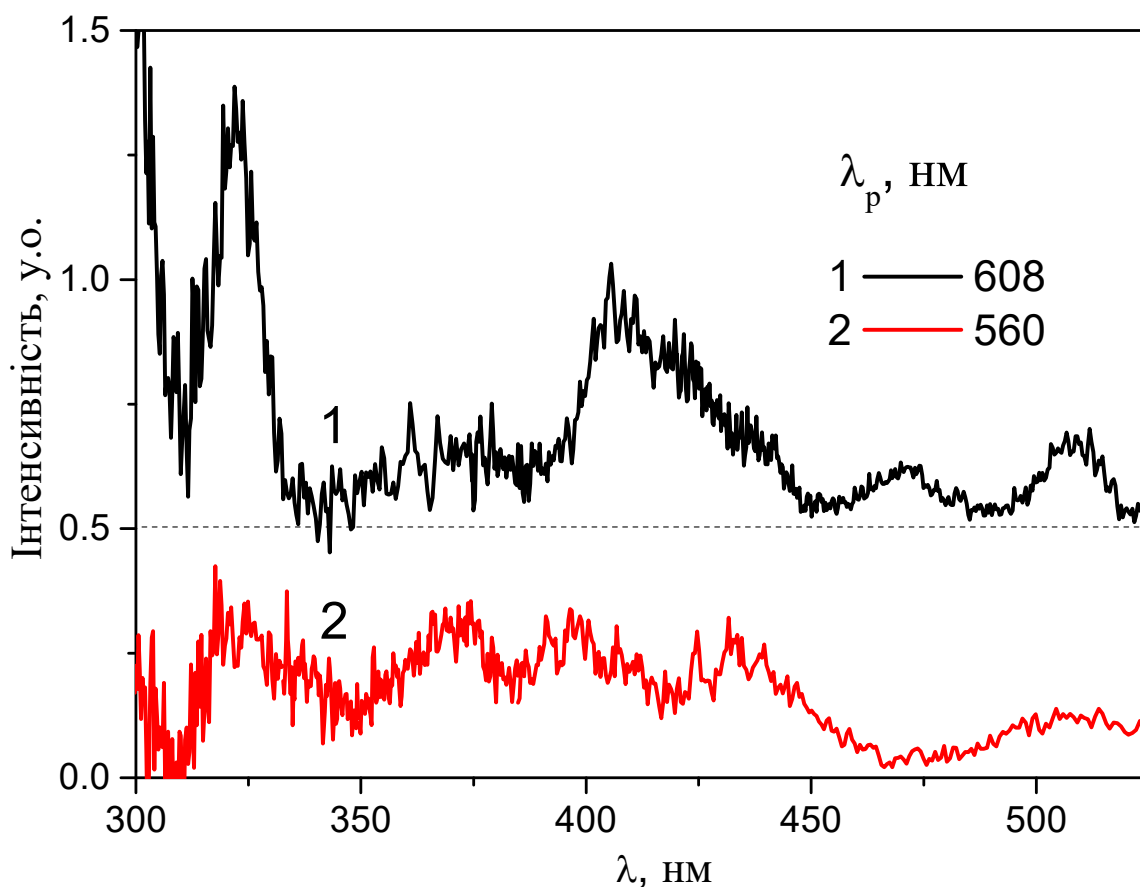


Рис. 3.10 – Спектри збудження люмінесценції для композиту целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$ /БВНТ, одержані при $T = 300$ К.

На ділянці 300 – 550 нм в спектрів збудження люмінесценції целюлози спостерігаємо сукупність 5 широких смуг з максимумами при 320, 360, 390, 435 та 505 нм. Всі ці смуги можуть бути віднесені до центрів люмінесценції, які формуються на основі полімерних ланцюгів целюлози різної довжини та конфігурації. Ці ж смуги знаходять відображення і в спектрі збудження при реєстрації в смузі випромінювання Pr^{3+} . Цей факт не свідчить про збудження іонів празеодиму через целюлозну матрицю, адже на 608 нм інтенсивність свічення целюлози перевищує інтенсивність випромінювання Pr^{3+} . Тим не менш, чітко бачимо різницю при 320, 420 та

470 нм, адже смуги в цій області при реєстрації в смугах збудження випромінювання Pr^{3+} значно інтенсивніші ніж для целюлози.

В цілому, можна стверджувати, що вуглецеві нанотрубки слабо впливають на люмінесцентні властивості композитів целюлоза/ $\text{Bi}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{PO}_4$. Внаслідок малого вмісту іонів празеодиму в оксидній компоненті та оксидної компоненти по відношенню до кількості целюлози в композиті спостерігається домінування широкосмугової люмінесценції випромінювання полімеру. Такого типу композити не підійдуть для розробки джерел освітлення для споруд закритого ґрунту, однак їх можна досліджувати з погляду використання як покриття не потужних дешевих білих світлодіодів.

3.2 Комерційні джерела випромінювання для споруд закритого ґрунту

Для початку розглянемо спектри випромінювання комерційних освітлювачів та проаналізуємо їх виходячи з порівняння зі спектрами поглинання хлорофілів та спектрами ефективності фотосинтезу (ФАР). Нами було досліджено спектр випромінювання світлодіодної фітолампи для кімнатних рослин, здатної працювати в трьох режимах – синє світло, червоне світло та їх одночасне включення. На рис. 3.11 наведено одержані спектри разом зі спектрами поглинання хлорофілів та ФАР.

Якщо порівнювати спектр випромінювання фітолампи в комбінованому режимі роботи, то бачимо гарну кореляцію з спектром ефективності фотосинтезу. В той же час наявна суттєва розбіжність між спектром випромінювання лампи та спектрами поглинання хлорофілів. Дійсно, синя смуга лампи має максимум на 460 нм і добре збігається з максимумом смуги поглинання хлорофілом б (463 нм). Однак, частка цього хлорофілу у вищих рослин становить близько 30 % від загальної кількості хлорофілів, тобто положення смуги варто було б змістити ближче

до 430 нм. Більш яскрава різниця спостерігається для спектра в червоній області, де смуга випромінювання лампи ($\lambda_{\text{макс}} = 630 \text{ нм}$) потрапляє в проміжок між смугами поглинання хлорофілів *a* (663 нм) та *б* (614 нм). Саме позицію червоної смуги випромінювання фітолампи варто скоригувати для збільшення ефективності поглинання цього випромінювання рослинами.

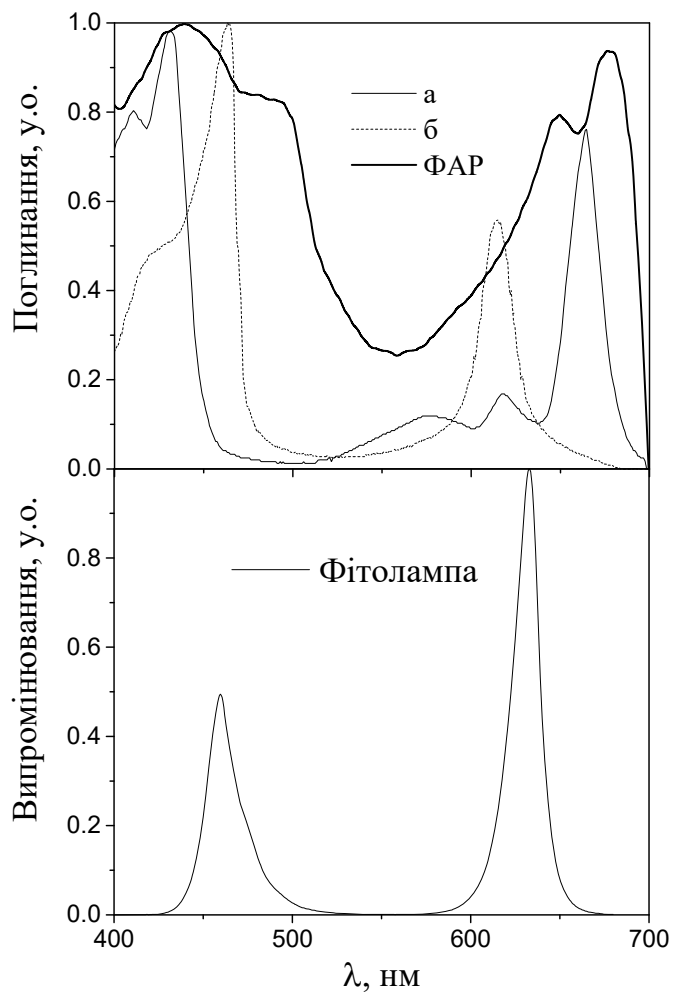


Рис. 3.11 – Спектри поглинання хлорофілів та ефективності фотосинтезу (зверху) і спектр випромінювання фітолампи (знизу).

Нами було також досліджено комерційні фітодіоди (потужністю 3 Вт) з випромінюванням в синій та червоній спектральних ділянках. Їх спектри разом з спектрами поглинання хлорофілів та ефективності фотосинтезу наведено на рис. 3.12.

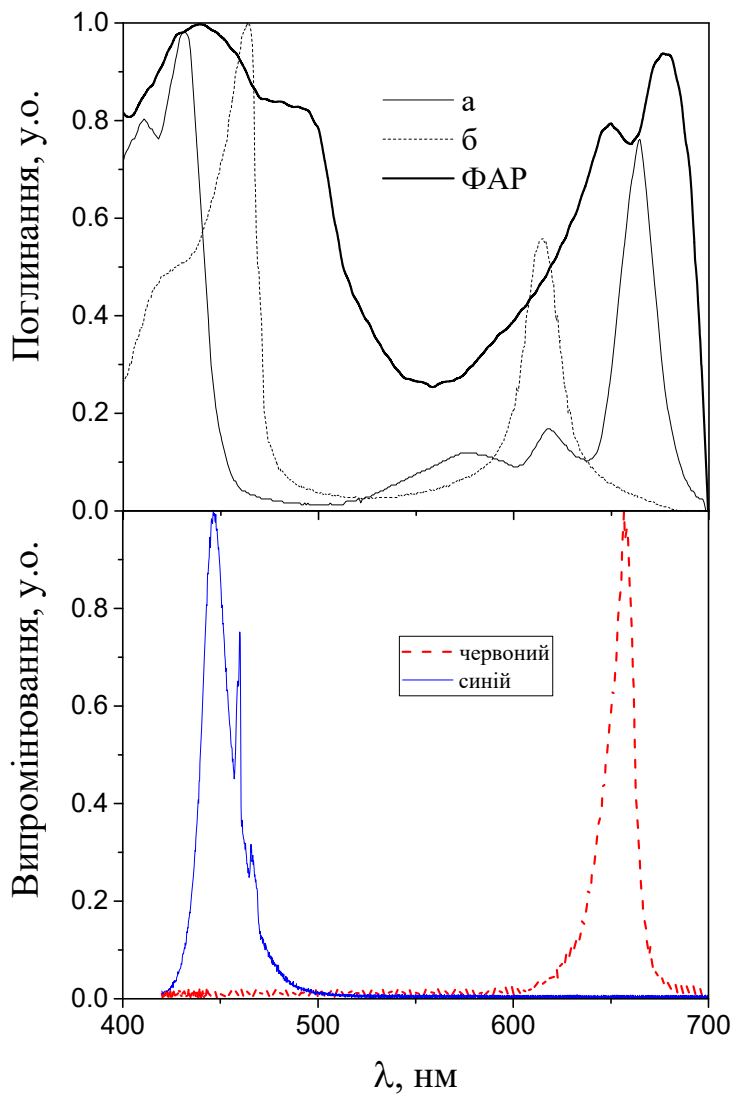


Рис. 3.12 – Спектри поглинання хлорофілів та ефективності фотосинтезу (зверху) та спектри випромінювання фіто-світлодіодів (знизу).

У випадку синього світлодіода ситуація така ж як і в вищерозглянутій фітолампі: для покращення поглинання варто змістити спектр випромінювання ближче до 430 нм. Однак, таке зміщення може ускладнити технологічний процес та збільшити вартість самого пристрою. Набагато краща ситуація з погляду кореляції між спектрами випромінювання червоного світлодіода та спектра поглинання хлорофілу а, (максимум свічення діода на 657 нм близький до максимуму поглинання хлорофілу – 664 нм). Однак, вартість червоного світлодіода є на 50 % вищою ніж для синього світлодіода цього ж виробника і це збільшення вартості пов'язане з необхідністю використання іншого напівпровідника ніж InGaN.

3.3 Спектральні характеристики модельних композитів в комбінації з світлодіодами синього світла

Як було показано вище, завдяки наявності ліній випромінювання європію та передачі енергії збудження від полімера до центрів ФЛ на основі Eu^{3+} цікавим об'єктом, з погляду спектральних характеристик, є целюлоза з інкорпорованими мікрокристалітами $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$. Дослідження пресованих зразків разом з базовим синім світлодіодом відбувалось у наступний спосіб: композит « $100\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)/450\text{целюлоза}$ » розташовувався безпосередньо за світлодіодом у вигляді пластинки товщиною близько 1 мм. За допомогою спектрального приладу (ДФС-12) вимірювався сумарний спектр випромінювання, що пройшло від базового світлодіода та виникло внаслідок поглинання і подальшої люмінесценції композиту.

На рис. 3.13 наведено спектр випромінювання синього світлодіода без покриття та з композиційним покриттям. Спектри нормовані на інтенсивність випромінювання в синій області для оцінки спектральних змін.

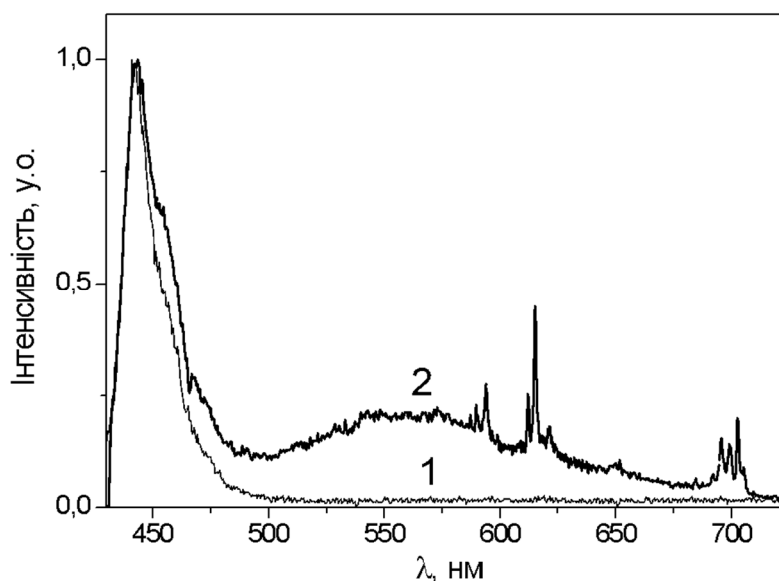


Рис. 3.13 – Нормовані спектри ФЛ світлодіода (1) та системи світлодіод+« $100\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)/450\text{целюлоза}$ » (2).

Як бачимо, використання світлодіода разом з шаром композиту дозволяє перетворити частину випромінювання базового світлодіода в зелене свічення целюлози та червоне свічення іонів Eu^{3+} . При цьому інтенсивність в синій області зменшилась приблизно в 3,5 рази. Наявність люмінесценції целюлози в даному випадку є скоріше негативним фактором з погляду узгодження спектрів випромінювання комбінованого джерела зі спектрами поглинання хлорофілів. Тому для нанесення люмінофору на поверхню синього світлодіода було використано ще один полімер – ціанокрилатний клей з активатором. В даному випадку полімер був прозорим і при нанесенні шару товщиною близько 1 мм спостерігалось зменшення пікової інтенсивності в синій області приблизно на 11 % (рис. 3.14).

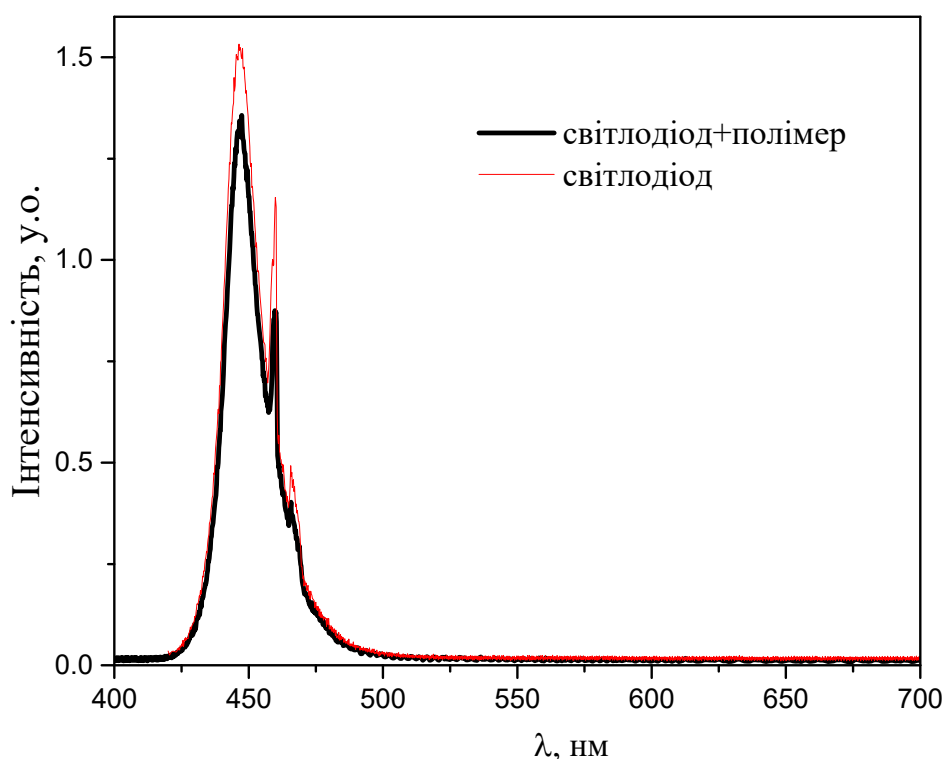


Рис. 3.14 – Спектри випромінювання синього світлодіода без та з нанесеним шаром ціанокрилату.

При цьому свічення полімера, яке б мало інтенсивність хоча б 1 % від пікової інтенсивності на 463 нм не спостерігалось. На інші світлодіоди було нанесено покриття, яке містило 20 мг оксидної компоненти –

$\text{KBi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{MoO}_4)_2$ або $\text{K}_2\text{Bi}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ – на 0,5 мл рідкої полімерної основи. Одержане покриття було матовим внаслідок розсіяння світла на частинках оксиду і досить однорідним «на око». Одержані спектри випромінювання комбінованих систем з $\text{K}_2\text{Bi}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ наведено на рис. 3.15 разом зі спектрами поглинання хлорофілів та спектрами люмінесценції вихідного порошку оксиду.

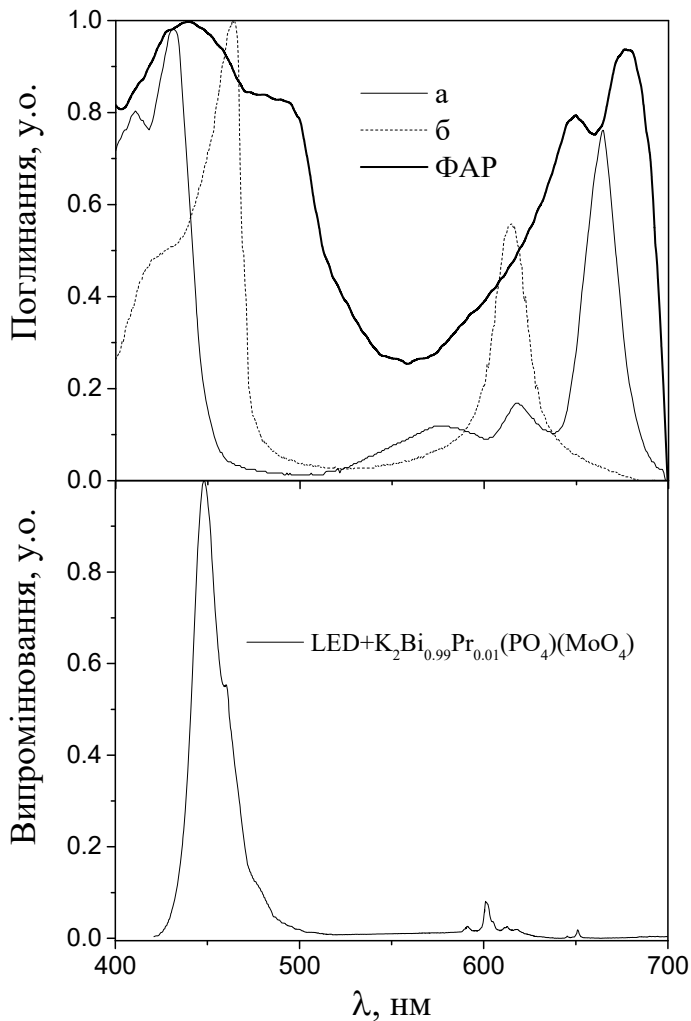


Рис. 3.15 – Спектри поглинання хлорофілів та ефективності фотосинтезу (зверху) та спектри випромінювання світлодіода без та з нанесеним шаром $\text{K}_2\text{Bi}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ в ціанокрилаті.

Як бачимо з рис. 3.15 оксидна компонента частково поглинає випромінювання синього світлодіода та перетворює в червоне випромінювання. За положенням люмінесценція оксиду гарно співпадає з червоною смугою поглинання хлорофілу б та з слабкими смугами поглинання хлорофілу а в діапазоні 590 – 620 нм. Із недоліків одержаного модельного зразка можна відзначити малу кількість перетвореного синього світла в червоне, що видно з малої інтенсивності люмінесценції

$K_2Bi_{0.99}Pr_{0.01}(PO_4)(MoO_4)$. Усунення цього недоліку може відбутись зміною методу нанесення: коли люмінофор наноситься не на поверхню лінзи світлодіода, а власне на базовий чіп. Інший недолік – мала інтенсивність смуги в околі 650 нм. Нажаль, цей недолік пов'язаний з характеристиками оксидної компоненти і, наразі, збільшити інтенсивність випромінювання в області 650 нм для даного оксиду неможливо без зміни методик синтезу та додаткової модифікації структури.

Більш цікавий випадок можна реалізувати на основі $KBi_{0.9}Pr_{0.1}(MoO_4)_2$ (рис. 3.16).

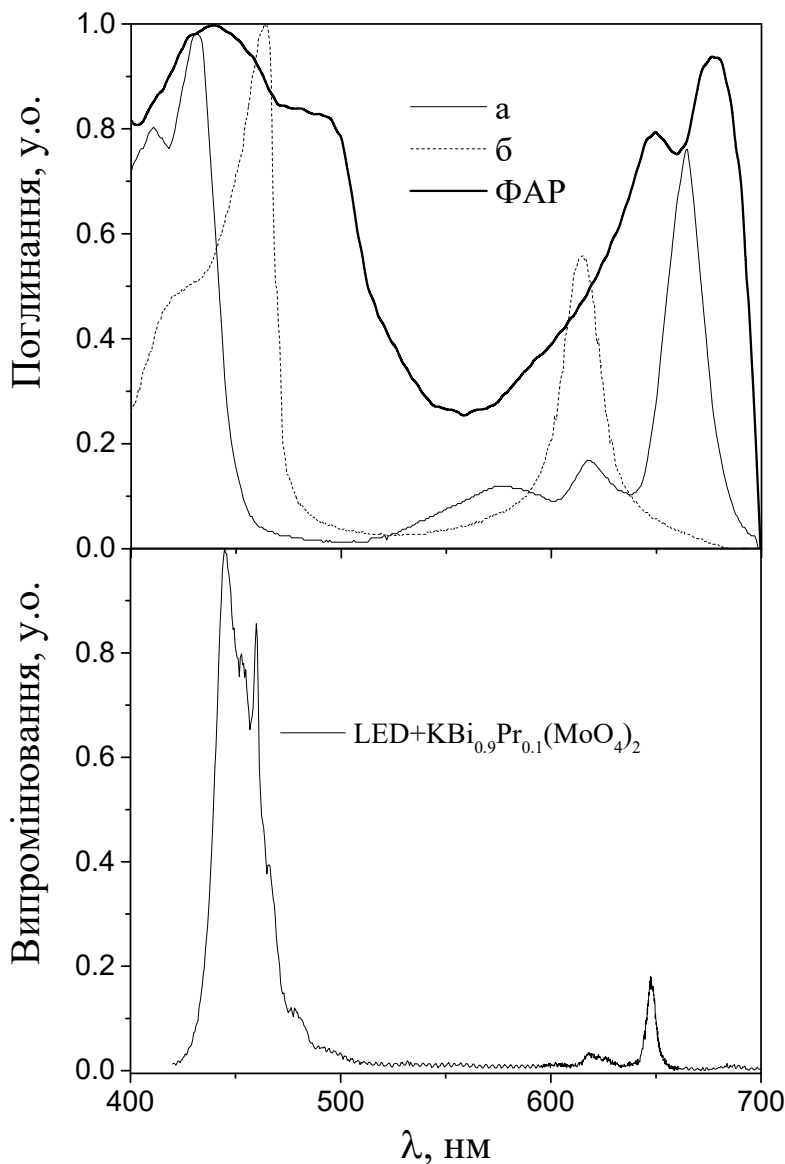


Рис. 3.16 – Спектри поглинання хлорофілів та ефективності фотосинтезу (зверху) та спектри випромінювання світлодіода без та з нанесеним шаром $KBi_{0.9}Pr_{0.1}(MoO_4)_2$ в ціанокрилаті.

Як бачимо з рис. 3.16 оксидна компонента поглинає випромінювання базового синього світлодіода та дещо модифікує його спектр. При цьому інтенсивність випромінювання в червоній області є вищою ніж для випадку $K_2Bi_{0.99}Pr_{0.01}(PO_4)(MoO_4)$. Також відзначимо кращу кореляцію між смугами випромінювання Pr^{3+} в $KBi_{0.9}Pr_{0.1}(MoO_4)_2$ зі смугами поглинання хлорофілів в червоній області. Така ситуація реалізується, в першу чергу, через різницю в найближчому оточенні іонів празеодиму в цих двох оксидах, адже випромінювальний перехід, який відповідає люмінесценції на 650 нм, є надчутливим – тобто сильно залежить від симетрії оточення іона в матриці. Знову ж таки, нанесення оксиду на базовий чіп дозволить змінити співвідношення між синім та червоним випромінюванням комбінованої системи. Крім того, зменшиться кількість використаного оксиду до кількох міліграм/чіп.

3.4 Електронна зонна будова фосфатів з домішками Європію

Нами було встановлено, що для випадку $ZrO_2:Eu,F$ стани Європію знаходяться поблизу стелі валентної зони (f стани), у верхній частині зони провідності (d стани на більше 2 eV вище ніж дно ЗП), а також посередині забороненої зони (f стани з великою парціальною густиною). Саме стани всередині забороненої зони є визначальними з погляду люмінесцентних властивостей іонів Eu^{3+} в різних матрицях. Однак, оксид цирконію не містить молекулярних аніонів, тому електронна будова більш складних оксидів з РЗЕ іонами повинна бути відмінною в певних моментах. Зауважимо, що розрахунок електронної будови кристалів з іонами РЗЕ та подальшу інтерпретацію варто проводити з обережністю, адже переважна більшість сучасних ab-initio (з перших принципів) програм не оптимізовані під «важкі» атоми з нижньої частини таблиці Менделєєва. Ще одним складним моментом є необхідність використання надкомірки для моделювання малої концентрації домішкових іонів, що суттєво збільшує

час розрахунку. Також суттєва частина часу витрачається на геометричну оптимізацію структури з дефектом (в тому числі з домішкою). Тому, як матрицю для РЗЕ іонів при розрахунках тут було використано одну з найбільш простих сполук з молекулярними аніонами – BiPO_4 . Нажаль не вдалося здійснити геометричну оптимізацію структури $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$, в той час як геометрична оптимізація та розрахунок електронної будови $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$ пройшли успішно. Результати розрахунку парціальних густин електронних станів (ПГЕС) для структури $\text{Bi}_3\text{EuP}_4\text{O}_{12}$ наведено на рис. 3.17. Розрахунок здійснено для 50 точок в зоні Брілюена для двох орієнтацій спінів.

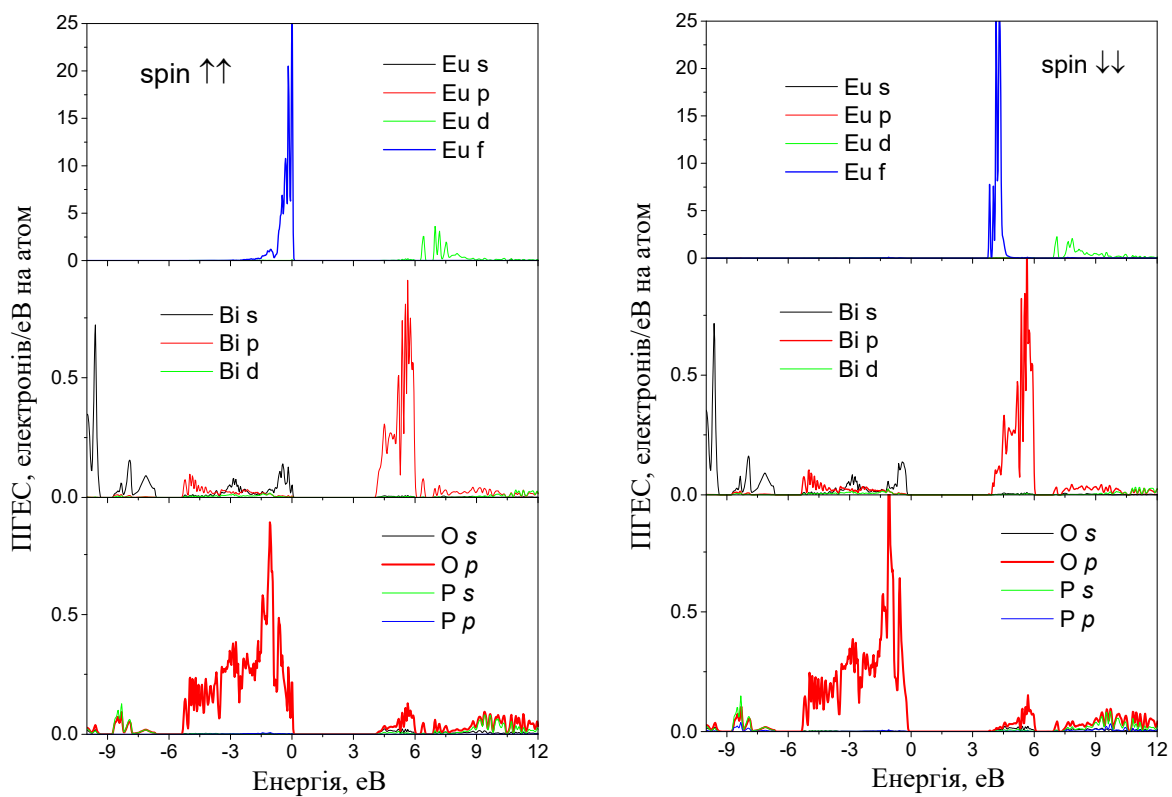


Рис. 3.17– Розподіл парціальних густин станів для кристала BiPO_4 з домішкою заміщення Eu у випадку розрахунків для двох орієнтацій спіну.

Як видно з рис. 3.17 при переході від одної до іншої конфігурації спінів суттєво змінюється лише розподіл станів Європію. Причому це стосується положення f станів: для спіну вгору ці стани лежать поблизу стелі валентної зони, в той час як для спіну вниз f стани Eu розташовані поблизу дна зони провідності.

Стосовно станів бісмуту та кисню, можна відзначити, що розподіл їх ПГЕС залишається незмінним при зміні напрямку спіну для енергій нижче - 1,5 eV та вище 4,5 eV на рис. 3.17. При цьому можна прослідкувати невелику різницю в ПГЕС цих елементів поблизу країв забороненої зони. Ця різниця якраз і пов'язана з «взаємодією» іонів європію та найближчого оточення. Тобто, в BiPO_4 іони європію формують складні центри поглинання/випромінювання, до складу яких входять оксигени найближчого оточення та найближчі бісмуту. Стосовно станів фосфору, то можна зазначити відсутність більш-менш суттєвої ПГЕС цих атомів, тобто не варто розраховувати на суттєву роль фосфору в процесах поглинання/випромінювання світла в області енергій менше 8 eV.

Ще одним цікавим випадком є сполука $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ з домішкою європію, яка була визначена як перспективний червоний люмінофор. Особливістю структури є три нееквівалентні позиції для іонів бісмуту в структурі, для кожного з яких є свій розподіл ПГЕС. Тут ми провели розрахунки електронної будови кристала $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ помістивши на позицію одного з бісмутових європій та провівши геометричну оптимізацію структури, яку можна представити як $\text{K}_{12}\text{Eu}_6\text{Bi}_{14}(\text{PO}_4)_{24}$. Досить велика кількість атомів європію в над комірниці пов'язана з дослідженнями проведеними раніше, згідно яких досить цікавим є зразок $\text{K}_3\text{Eu}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}(\text{PO}_4)_6$. Вигляд елементарної комірки наведено на рис. 3.18. При такому розподілі домішки реалізується ситуація, при якій найближчі іони європію знаходяться на відстані 4,25 Å і, в принципі, між ними може передаватись енергія збудження. Згідно кристалографічних даних, симетрія обраної позиції Eu, як і інших позицій для тривалентних катіонів в структурі, це C_1 . В найближчому оточенні європію знаходяться 9 киснів на відстанях від 2,22 до 3,03 Å. Розрахунок проводився для випадку коли спін направлено вгору.

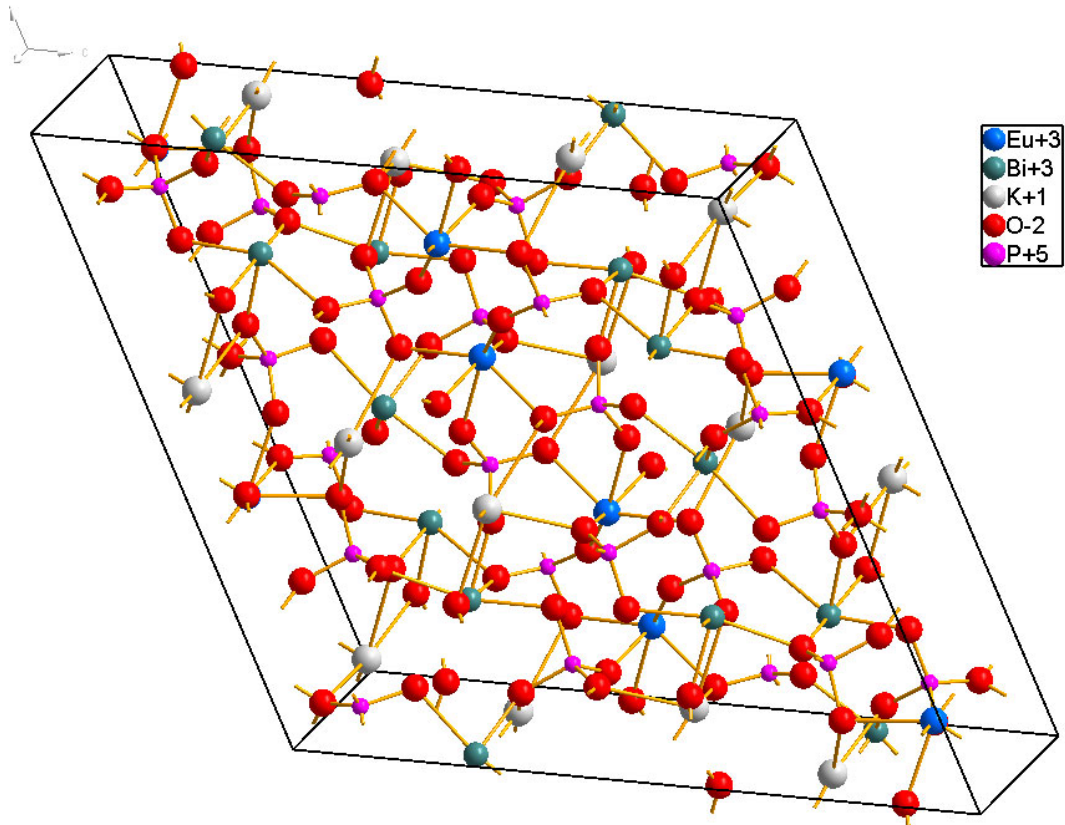


Рис. 3.18 – Елементарна комірка $K_{12}Eu_6Bi_{14}(PO_4)_{24}$, яка була використана для розрахунку електронної будови.

Розподіл парціальних густин електронних станів $K_{12}Eu_6Bi_{14}(PO_4)_{24}$ наведено на рис. 3.18 лише для станів, які мають суттєву густину в області $-10 \dots 12$ еВ і, відповідно, можуть брати участь в оптичних переходах при довжинах хвиль фотонів в діапазоні від вакуумного ультрафіолету до ближнього ІЧ. Зауважимо, що для використаного методу розрахунку, який базується на ТФЕГ, неможливо одержати точне значення ширини забороненої зони внаслідок наближень методу. Однак, неможливість встановити точне значення E_g не впливає на подальші висновки. Як бачимо з рис. 3.19, f рівні європію розташовані ближче до середини забороненої зони та мають дуже високу густину порівняно станами інших елементів в діапазоні $-10 \dots 12$ еВ. При цьому ПГЕС калію, бісмуту, кисню та фосфору нагадують ПГЕС цих елементів для $K_3Bi_5(PO_4)_6$. Тобто зона-зонні

переходи зумовлені переважно процесами в іонах бісмуту та в полідрах BiO_x (тут $x = 8$ або 9).

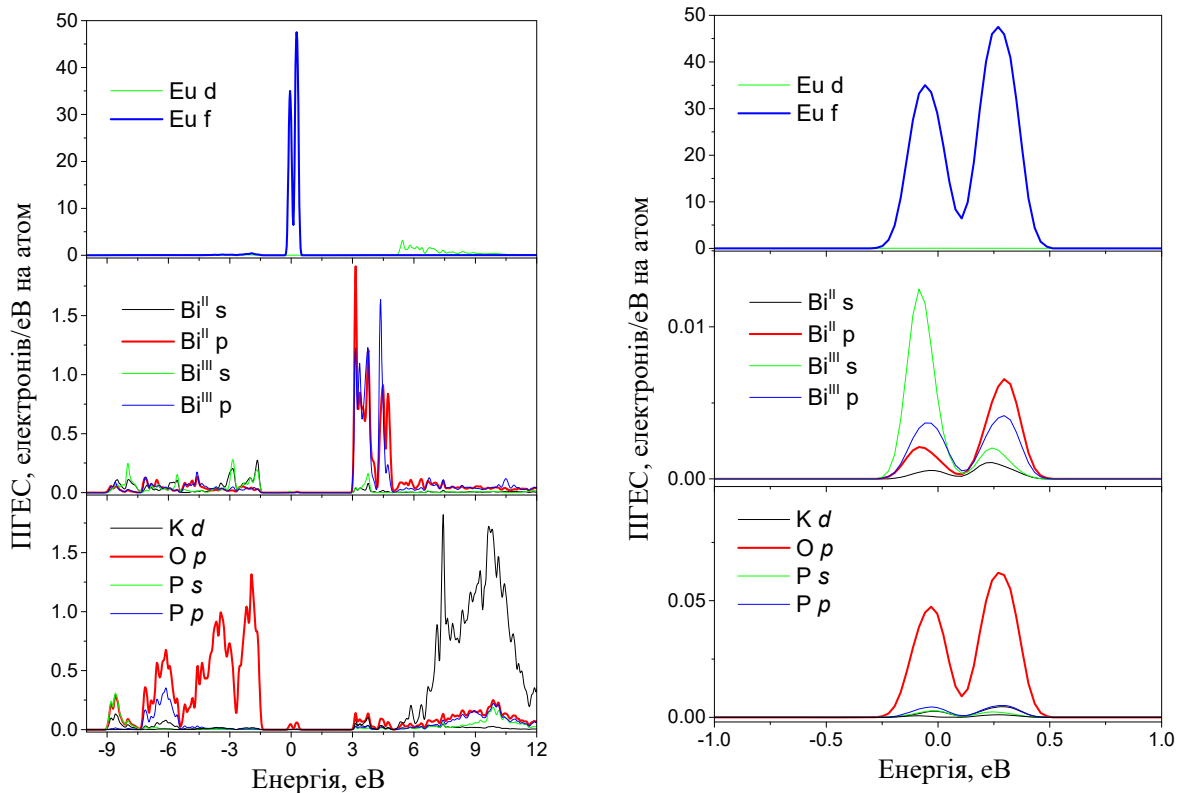


Рис. 3.19 – Розподіл ПГЕС «кристала» $\text{K}_{12}\text{Eu}_6\text{Bi}_{14}(\text{PO}_4)_{24}$.

Більш цікавою є енергетична ділянка, де присутні f стани європію. Ця область зображена в збільшеному масштабі на правій частині рис. 3.19. Як бачимо форма та положення смуг ПГЕС станів $\text{Bi } s$ і $\text{Bi } p$, а також $\text{O } p$ гарно корелюють з f станами європію. Тобто має місце «змішування» хвильових функцій Eu , Bi та O . Це дозволяє припустити можливість утворення комплексних центрів поглинання та люмінесценції, до складу яких входить не лише іон Eu^{3+} але й найближчі оксигени та бісмуту. На рис. 3.19 представлено усереднені ПГЕС тому цікаво розглянути внесок кожного із оксигенів в густину в області $-0,5 \dots 0,5$ eV. Такий внесок було оцінено шляхом знаходження площі під смугами в цій області, а одержані значення наведено в таблиці 3.2. Розглядаємо лише p -стани оксигенів, оскільки s -стани мають в цій області малу густину, а також s та p стани Bi .

Таблиця 3.2 – Найкоротші відстані Eu-O та внесок станів кисню в ПГЕС в області -0,5 ... 0,5 еВ.

Атом	відстань Eu-O, Å	стан	внесок в ПГЕС, у.о.
O3	2.22	<i>p</i>	0,045
O12	2.34	<i>p</i>	0,036
O11	2.38	<i>p</i>	0,034
O8	2.41	<i>p</i>	0,036
O4	2.48	<i>p</i>	0,029
O5	2.52	<i>p</i>	0,062
O2	2.83	<i>p</i>	0,011
O9	3.03	<i>p</i>	0,012
O1	4.24	<i>p</i>	0,006
O6	4.25	<i>p</i>	0,007
O7	4.28	<i>p</i>	0,007
O10	4.47	<i>p</i>	0,009
Bi(III)	4.23	<i>s</i>	0,002
Bi(III)	4.23	<i>p</i>	0,001
Bi(II)	4.26	<i>s</i>	0,000
Bi(II)	4.26	<i>p</i>	0,001

Як бачимо з табл. 3.2, стани бісмуту в області -0,5 ... 0,5 еВ мають надзвичайно малу густину. Між ПГЕС киснів та відстанями Eu-O наявна кореляція, за винятком кисню O5. Ця особливість пояснюється просто, адже в найближчому оточенні європію лише цей кисень присутній двічі на відстанях 2,52 і 2,64 Å, тобто середнє значення на 1 атом становитиме 0,31. З іншого боку, при збільшенні відстані Eu-O до 2,83 Å має місце зменшення ПГЕС (майже втричі) відповідних киснів в області f-станів європію. Таким чином, для $K_3Bi(PO_4)_6$ з домішкою європію утворюються складні центри люмінесценції, до складу яких входить іон Eu^{3+} та найближчі кисни, які розташовані на відстані до 2,8 Å.

3.5 Центри червоної люмінесценції в оксидних люмінофорах

Експериментальними та розрахунковими методами було досліджено понад 10 оксидних матриць, легованих іонами рідкісноземельних та/або перехідних металів, а також композити на основі целюлози. Зважаючи на низьку інтенсивність власної люмінесценції в досліджених сполуках фосфатів, молібдатів та ффато-молібдатів ми обмежимося лише розглядом центрів на основі активаторних іонів.

Для ортофосфату бісмуту, легованого європієм було одержано спектри люмінесценції та її збудження, згідно яких можна говорити про один тип центрів червоної ФЛ. Ці центри формуються на основі іонів Eu^{3+} , які займають позицію бісмуту в кристалічній структурі моноклінного BiPO_4 . Згідно результатів розрахунків електронної будови ці іони європію взаємодіють з найближчим кисневим оточенням формуючи структуру типу EuO_9 (рис. 3.20а).

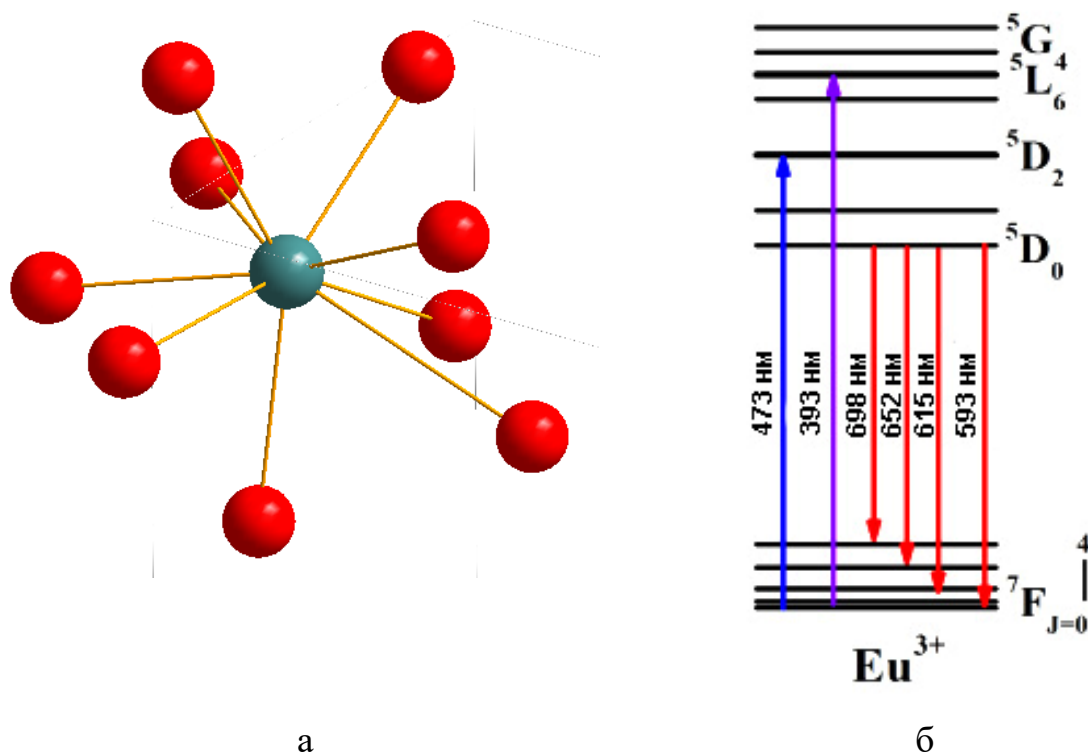


Рисунок 3.20 – Вигляд структури EuO_9 (а) та схематична діаграма рівнів іона європію в BiPO_4 (б).

Подібність іонні радіусів Bi^{3+} та Eu^{3+} , а також їх однаковий зарядний стан призводять до того, що структура оксидної матриці повинна зазнати лише незначних змін при легуванні. Відповідно симетрія оточення європію повинна бути аналогічна до симетрії оточення бісмуту в $\text{BiPO}_4 - C_1$. Однак, незважаючи на низьку симетрію оточення в спектрах $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$ інтенсивність смуг випромінювального переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ є більшою ніж інтенсивність смуг переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, що може свідчити про наявність центра інверсії. Тобто, входження європію на позицію бісмуту локально змінює структуру з більш симетричним розташуванням оксигенів. Схематичне представлення енергетичних рівнів та основні поглинальні і випромінювальні переходи для іонів Eu^{3+} в ортофосфаті бісмуту наведено на рис. 3.20.

Більш цікавим як з погляду фізики так і з погляду застосування є випадок легування празеодимом – $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$. На основі результатів рентгенофазових досліджень було встановлено зміну структурної модифікації BiPO_4 до менш симетричної при легуванні празеодимом. Відомо, що ця зміна відбувається шляхом повороту тетраєдрів PO_4 . В цілому, оточення празеодиму в структурі BiPO_4 є подібним до наведеного на рис. 3.20а випадку. Стосовно процесів збудження та люмінесценції можна зазначити наступне. При низьких концентраціях празеодиму (менше 0,5 мол. %) ці іони можна розглядати як відокремлені один від іншого. Схематична енергетична діаграма такого іона Pr^{3+} наведена на рис 3.21. Збудження в видимій області відбувається виключно за рахунок переходів в іонах празеодиму на з основного рівня ${}^3\text{H}_4$ на збуджені рівні ${}^3\text{P}_{J=0,1,2}$, смуги яких лежать в межах 425-500 нм. Після збудження може відбутись безвипромінювальна релаксація на рівень ${}^3\text{P}_0$, з якого далі відбуваються випромінювальні переходи на рівні ${}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{F}_2$ та ${}^3\text{F}_4$ або багатофононна релаксація на рівень ${}^1\text{D}_2$ з подальшим випромінюванням. При цьому перехід між рівнями ${}^3\text{P}_0$ та ${}^3\text{F}_2$ належить до надчутливих: інтенсивність переходу сильно залежить від симетрії оточення іона Pr^{3+} . За

своїм положенням смуги цього переходу гарно корелюють зі смугами поглинання хлорофілу а. Нажаль, для іонів Pr^{3+} в матриці BiPO_4 інтенсивність цієї смуги є невеликою як для найменших так і для найбільших концентрацій активаторних іонів.

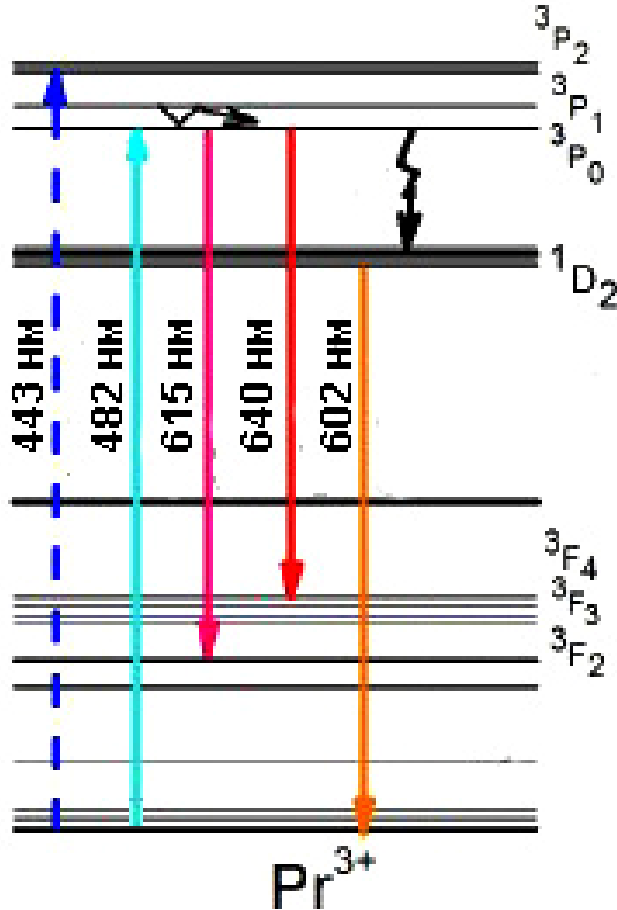


Рис. 3.21 – Схематична енергетична діаграма іона Pr^{3+} .

Відсутність збільшення інтенсивності смуг переходу $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ при зростанні вмісту празеодиму та зменшенні симетрії BiPO_4 можна віднести до так званих кросс-релаксаційних переходів. Ці переходи відповідають за безвипромінювальну передачу енергії між іонами внаслідок особливостей енергетичних рівнів. У випадку празеодиму, енергетична відстань між рівнями 3P_0 і 3H_6 є близькою до енергетичної відстані між рівнями 3H_4 і 1D_2 . Тому, коли два іони празеодиму знаходяться поруч і один із них є збудженим на рівень 3P_0 , а інший є не збудженим (рівень 3H_4), то електрон в першому іоні може безвипромінювальню перейти на рівень 3H_6 , а відповідна енергія перейде до другого іона і переведе електрон з основного

рівня на рівень 1D_2 . Після цього з рівня 1D_2 може відбутись як випромінювальна так і безвипромінювальна релаксація іона Pr^{3+} .

В процесах збудження, передачі енергії та випромінювання важливу роль відіграють фонони матриці. Саме енергія можливих коливань ґратки матриці напряду визначає кількість фононів необхідних для здійснення безвипромінювального багатофононного переходу зі збудженого рівня i , відповідно, ймовірність такого явища. У випадку фосфатів присутні коливання в групах PO_4^{3-} з енергією близько 1200 см^{-1} , в той час як для молібдатів значення енергій фононів, пов'язаних з групами MoO_4^{2-} , не перевищує 900 см^{-1} . Тобто, в молібдатах з празеодимом безвипромінювальні багатофононні процеси повинні бути менш ймовірними. Це в свою чергу призведе до більшої інтенсивності смуг переходів ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ і ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ та зменшення інтенсивності смуг переходу ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ при переході від фосфатів до молібдатів. Якщо проаналізувати наші дані, щодо спектрально-люмінесцентних властивостей і порівняти зразки фосфатів та молібдатів з празеодимом, то побачимо підтвердження сказаного вище (рис. 3.22). В $BiPO_4$ та $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, легуваних Pr^{3+} інтенсивність смуги люмінесценції в області 650 нм (${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$) значно менша ніж смуги в діапазоні $580\text{-}630\text{ нм}$ (${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ та ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$). В той час як відносна інтенсивність зазначених смуг для молібдатів (криві 3 і 4 на рис. 3.22) суттєво інша.

В цілому можна зробити висновок, що в оксидних матрицях з «важкими» елементами в центрі молекулярного аніона (молібдати, ніобати, вольфрамати, станати) можна досягти кращих спектральних характеристик випромінювання іонів празеодиму з погляду кореляції зі спектрами ефективності фотосинтезу. При легуванні європієм та празеодимом на позиції бісмуту або ітрію має місце незначне спотворення симетрії найближчого оточення, яке може вести як до зменшення так і до зростання загальної симетрії кристала. Центри люмінесценції в таких речовинах формуються на основі центрального іона – активатора та

оксигенів найближчого оточення, при чому «змішування» хвильових функцій домішки та оксигенів суттєво залежить від відстані Eu-O для сполук з європієм. Згідно розрахунків для $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$, перекриття хвильових функцій активатора та оксигенів різко зменшується на відстані $\approx 2,5 \text{ \AA}$.

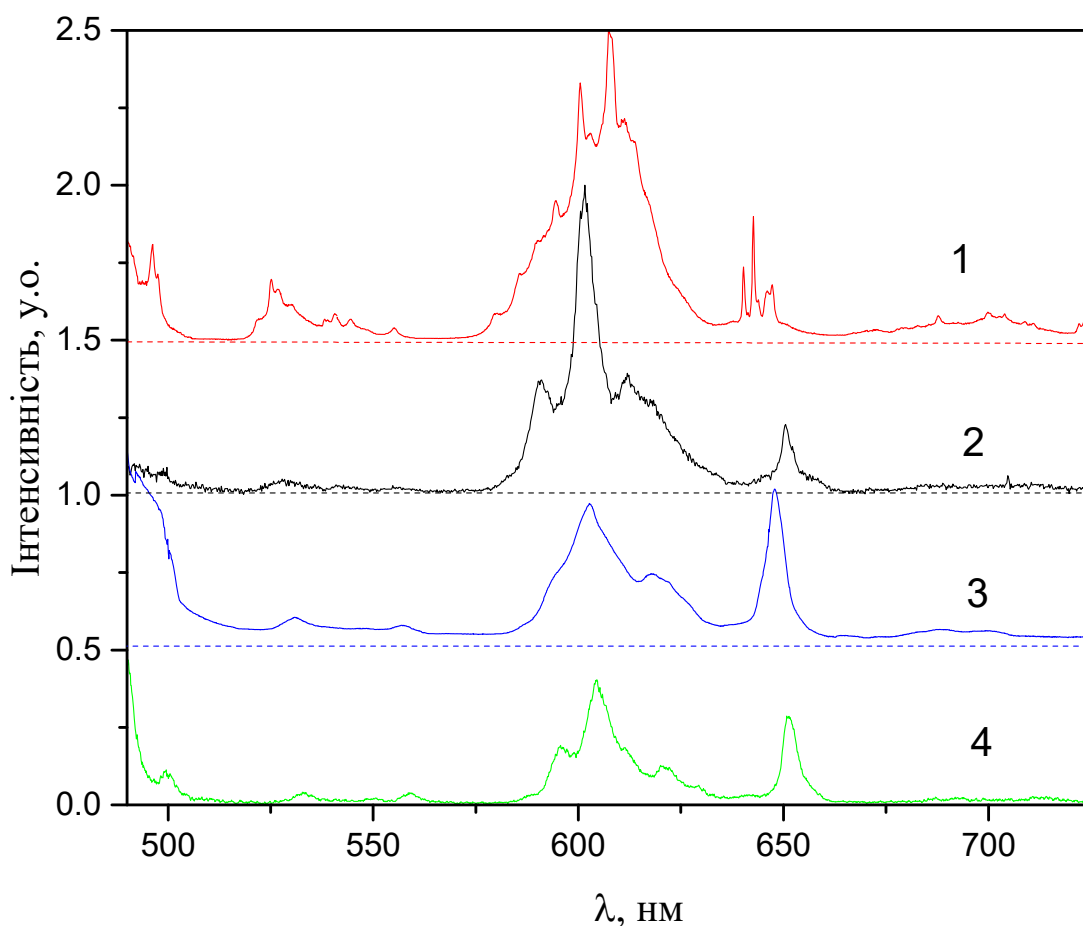


Рис. 3.22 – Нормовані спектри випромінювання легованих 1 мол. % Pr^{3+} оксидів BiPO_4 (1), $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ (2), $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ (3) та $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. Рівень нульової інтенсивності для спектрів 1-3 подано штриховими лініями.

Одним із цікавих матеріалів, які було досліджено в роботі є $\text{K}_2\text{Sc}_2\text{P}_2\text{MoO}_{12}:\text{Eu}$, з детальним аналізом люмінесцентних властивостей якого можна ознайомитись в роботі [440]. Особливістю структури є те, що скандій має малий іонний радіус в порівнянні з іонними радіусами іонів РЗЕ. Тому, в структурі реалізуються два типи центрів люмінесценції –

один на основі іонів європію Eu^{3+} на позиції скандію Sc^{3+} , а інший – це Eu^{3+} на позиції K^+ . Тобто в обох випадках є неузгодженість іонних радіусів, а в випадку позиції калію – ще й зарядового стану. Це знайшло відображення в люмінесцентних властивостях сполуки. Схематично центри та механізми люмінесценції, які реалізуються в $\text{K}_2\text{Sc}_2\text{P}_2\text{MoO}_{12}:\text{Eu}$ наведено на рис. 3.23. У випадку центрів з Eu на позиції скандію досягаються кращі випромінювальні характеристики цієї сполуки як червоного люмінофора для застосування в світлодіодах білого світла.

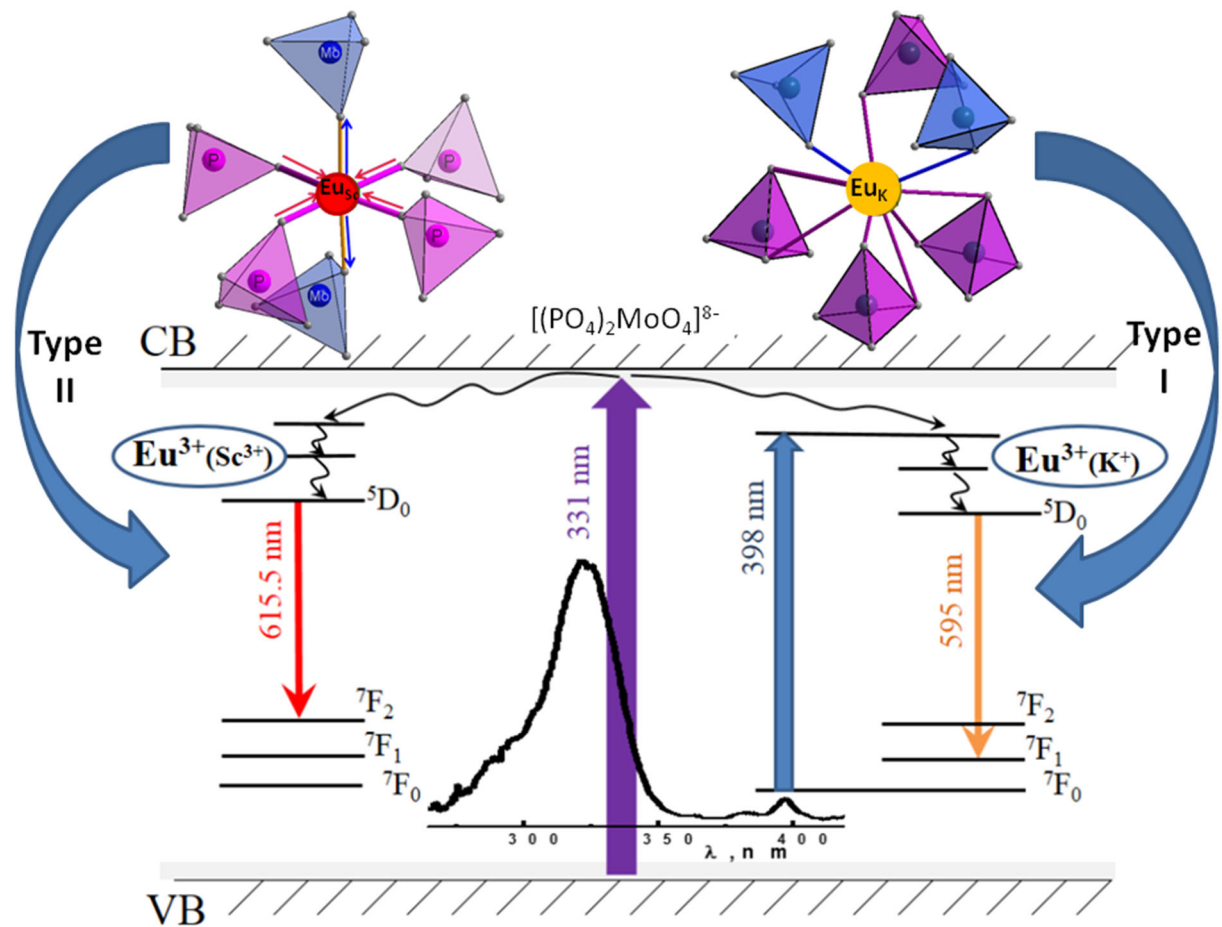


Рис. 3.23 – Центри та механізми люмінесценції в $\text{K}_2\text{Sc}_2\text{P}_2\text{MoO}_{12}:\text{Eu}$

Висновки до розділу 3

Композити на основі целюлози та оксидів $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{ZrO}_2:\text{F},\text{Eu}$ та BiPO_4 виявляють люмінесценцію, яка пов'язана як з матрицею так і з іонами рідкісноземельних елементів в оксидній компоненті.

Сучасні комерційні світлодіодні фітолампи погано узгоджуються зі спектрами поглинання хлорофілів в червоній спектральній ділянці. В той же час на ринку є червоні світлодіоди, смуги випромінювання яких добре корелюють зі смугою поглинання хлорофілу а, однак вартість таких діодів на понад 50 % вища ніж аналогічних синіх світлодіодів потужністю 3 Вт.

Тестування зразків композитів та оксидних компонент як покриттів синіх світлодіодів показало, що є перетворення частини випромінювання в червоне світло. У випадку композитів значна частина випромінювання припадає на зелений діапазон у зв'язку зі свіченням центрів в целюлозі. Для оксидів в полімері смуги випромінювання лежать виключно в червоній спектральній області, а найкращої кореляції зі спектрами поглинання хлорофілу а досягнуто для оксиду - $\text{KVi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}(\text{MoO}_4)_2$.

Найбільш цікавими серед досліджених сполук з погляду застосування в теплицях та оранжереях є молібдати, які леговано празеодимом у кількості в межах від 0,5 до 10 мол %. В цих речовинах менша ймовірність безвипромінювальних багатофонових переходів ніж для фосфатів.

ВИСНОВКИ

Одержані результати розв'язують важливу наукову проблему, яка полягає у з'ясуванні механізмів власної люмінесценції ряду оксидних сполук різних класів - вольфраматів, молібдатів, фосфатів та хроматів. За результатами проведених досліджень встановлено склад та структуру центрів люмінесцентного свічення, з'ясовано роль електронних станів катіонів, оксианіонних груп та найбільш розповсюджених типів дефектів в процесах оптичного поглинання, люмінесценції та безвипромінювальної релаксації енергії збудження широкої сукупності технологічно перспективних оксидних сполук.

1) Запропоновано нову концепцію тлумачення результатів розрахунків електронної структури та експериментальних даних із люмінесцентної спектроскопії кристалів молібдатів $AMoO_4$ (Ca, Sr, Zn, Pb) та Li_2MoO_4 , яка пояснює механізми збудження власної люмінесценції цих сполук в енергетичній області фундаментального поглинання. Згідно концепції, збудження власної люмінесценції сполук в зазначеній області відбувається за зона-зонним механізмом, за посередництвом генетично зв'язаних електронів та дірок, які зв'язуються в екситони на тих же самих молібдатних групах MoO_4^{2-} , де і відбулося збудження.

2) Відокремлені носії заряду в кристалах $SrMoO_4$, $CaMoO_4$ та $ZnMoO_4$ генеруються при енергіях збудження, що відповідають зона-зонним переходам із стелі валентної зони у верхню підзону зони провідності. На відміну від інших молібдатів $AMoO_4$, особливістю структури електронних зон кристала $PbMoO_4$ є суттєвий внесок катіонних станів Pb $6s$ та $6p$ поблизу, відповідно, стелі валентної зони та дна зони провідності, що підвищує рухливість дірок в цій сполуці у порівнянні з іншими молібдатами.

3) За результатами теоретичних розрахунків електронної структури та експериментальних досліджень із оптичної та люмінесцентної

спектроскопії з'ясовано роль найбільш розповсюджених точкових дефектів у формуванні механізмів свічення основних спектральних компонентів власної люмінесценції кристалів $ZnMoO_4$, $PbMoO_4$ і Li_2MoO_4 . Встановлено, що компоненти люмінесценції $ZnMoO_4$ в синьо-зеленій спектральній області формуються випромінювальними переходами між електронними станами регулярних молібдатних груп, а компонент в червоній області - переходами в молібдатних групах, які розташовані поблизу кисневих вакансій. З'ясовано, що основний (зелений) компонент люмінесценції кристала $PbMoO_4$ утворюється випромінювальними переходами із збуджених триплетних станів $^3T_{1,2}$ в основний стан 1A_1 регулярних молібдатних груп, тоді як короткохвильовий (фіолетовий) компонент свічення кристалу обумовлений випромінювальними переходами $^1T_{1,2} \rightarrow ^1A_1$ в молібдатних групах, які зазнають впливу певних дефектів ґратки. Встановлено, що основні (синьо-зелені) спектральні компоненти люмінесценції кристала Li_2MoO_4 пов'язані з випромінювальними переходами в молібдатних групах, тоді як додаткові (фіолетові) компоненти формуються випромінювальними переходами з вищих за енергіями збуджених станів таких груп.

4) Розроблено та апробовано нову методіку аналізу результатів розрахунків перехідних рівнів дефектів, яка дозволяє оцінити енергетичну глибину пасток носіїв заряду в оксидних кристалах для широкої сукупності дефектів – натуральних вакансій, ізо- та аліовалентних домішок та їх комбінацій. За допомогою розробленої методіки з'ясовано, що натуральні дефекти V_O , V_{Li} та $(V_O + 2V_{Li})$ утворюють глибокі пастки носіїв заряду в Li_2MoO_4 , ізовалентні домішки заміщення Na_{Li} , K_{Li} та W_{Mo} є мілкими, а аліовалентні домішки F_O , NO , Ts_{Mo} , Nb_{Mo} , Zn_{Li} та міжвузлові дефекти $(MoO_3)_i$ і Zn_i – глибокими центрами захоплення носіїв заряду в цій сполуці.

5) Смуга дефектного поглинання кристала Li_2MoO_4 в області 360 - 380 нм пов'язана з існуванням кисневих вакансій – вона формується переходами в дефіцитних за киснем молібдатних групах MoO_3 .

6) Зміщення (на $\sim 0,35$ еВ в бік менших енергій) основних смуг в спектрах свічення та збудження власної люмінесценції кристала CdMoO_3F_2 відносно відповідних смуг CdMoO_4 може бути наслідком меншої (на $\sim 0,4$ еВ) ширини енергетичної щілини оксифлуоромолібдату відносно відповідного значення E_g молібдату кадмію.

7) Вперше розраховано електронну зонну структуру кристалів фосфатів $M^I M^{III} P_2 O_7$ та $M^I Ti_2 (PO_4)_3$ ($M^I = \text{Li, Na, K}$; $M^{III} = \text{Al, In, Ti}$). За результатами розрахунків з'ясовано, що короткохвильові компоненти люмінесценції цих сполук у фіолетовій спектральній області (300 – 330 нм) формуються випромінювальними переходами за участю станів фосфатних груп. Короткохвильовий (максимум при 500 нм) та довгохвильовий (максимум при 750 нм) компоненти люмінесценції кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ формуються центрами випромінювання, до складу яких входять іони Ti^{4+} та Ti^{3+} відповідно. Спектри збудження обох компонентів люмінесценції кристалів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ формуються зона-зонними переходами з переносом заряду $O p \rightarrow \text{Ti } d$.

8) Шляхом аналізу розрахунків електронної структури та експериментальних даних із люмінесцентної спектроскопії вперше з'ясовано механізми формування спектральних компонентів власної люмінесценції серії складних вісмут-вмісних оксидних сполук з різними оксианіонними групами. Встановлено, що компоненти люмінесценції кристалів BiPO_4 , $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ та $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, що мають максимуми в синій та фіолетовій областях спектру, формуються випромінювальними переходами $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в іонах Bi^{3+} . Червоні компоненти люмінесценції $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ та $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ формуються випромінювальними переходами в молібдатних групах кристалів. Червоний компонент люмінесценції кристала $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ є свіченням домішкових центрів

MoO_4 , що утворюються в кристалі внаслідок існування неконтрольованих домішок молібдену. Смуги збудження люмінесценції кристалів $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$ та $\text{K}_2\text{Vi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ нижче 4,8 еВ формуються внутрішньоцентровими переходами між станами іонів Vi^{3+} , тоді як смуги збудження цієї люмінесценції в області 4,8 - 7 еВ формуються зона-зонними переходами за участю станів фосфатних груп.

9) В легованих кристалах $\text{K}_2\text{Vi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu}$, $\text{K}_2\text{Vi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Tb}$ і $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}$ з концентрацією домішок $C_{\text{PЗЕ}} = 1\%$ реалізується механізм ефективною передачі енергії збудження від центрів, пов'язаних і іонами Vi^{3+} до центрів свічення PЗЕ^{3+} . Спектри збудження люмінесценції кристалів вісмут-вмісних фосфатів $\text{K}_3\text{Vi}_4\text{Eu}(\text{PO}_4)_6$ і $\text{K}_3\text{Vi}_{2,5}\text{Eu}_{2,5}(\text{PO}_4)_6$, а також фосфато-молібдату калію-європію $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ формуються зона-зонними переходами з переносом заряду $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Auffray E. et al. Luminescence rise time in self-activated PbWO_4 and Ce-doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ scintillation crystals. *Journal of Luminescence* 178 (2016): 54-60.
2. Kim M. J., Park H., Kim H. J. Characterization of PbWO_4 crystals for high-energy physics experiments. *Journal of the Korean Physical Society* 69.6 (2016): 1130-1134.
3. Zhang Cuiling, et al. Radiative/Nonradiative Recombination Affected by Defects and Electron–Phonon Coupling in CdWO_4 Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C* 120.22 (2016): 12218-12225.
4. Liu Xiaoyan, et al. $\text{ZnWO}_4/\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal photonic crystal scintillator: efficient phosphors in radiation detection. *RSC Advances* 5.101 (2015): 82748-82755.
5. Itoh M., Fujita M. Optical properties of scheelite and rasilite PbWO_4 crystals. *Physical Review B* 62.19 (2000): 12825.
6. Kamenskikh I. A., et al. Anisotropy of optical properties of scheelite tungstates in the fundamental absorption region. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 470.1-2 (2001): 270-273.
7. Laguta V. V., et al. Photoinduced Pb^+ center in PbWO_4 : electron spin resonance and thermally stimulated luminescence study. *Physical Review B* 64.16 (2001): 165102.
8. Nagirnyi, V., et al. Luminescence study of pure and Fe- or Mo-doped ZnWO_4 crystals. *Radiation measurements* 38.4-6 (2004): 519-522.
9. Nagirnyi V., et al. Separation of excitonic and electron–hole processes in metal tungstates. *Journal of luminescence* 102 (2003): 597-603.
10. Sarkar Jotyapriya, et al. Multicolour tuning and perfect white emission from novel $\text{PbWO}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Ho}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$ nanophosphor. *Materials Research Bulletin* 112 (2019): 314-322.

11. Zhang Cuimiao, et al. Fabrication, characterization, and luminescence properties of highly uniform $\text{PbWO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{and Sm}$) hierarchical microspheres. *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017): 33-38.
12. Meert K. W., et al. Investigation of the quenching mechanisms of Tb^{3+} doped scheelites. *Journal of Luminescence* 173 (2016): 263-273.
13. Ran Weiguang, et al. Luminescence properties and energy transfer of $\text{CdWO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) phosphors for white LEDs. *Ceramics International* 41.3 (2015): 4301-4307.
14. Rahulan K. M., et al. Luminescence and nonlinear optical properties of Er^{3+} -doped ZnWO_4 nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 386 (2020): 112128.
15. Grigorieva V. D., et al. Bolometric molybdate crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique. *Journal of Crystal Growth* 523 (2019): 125144.
16. Zhang Jianyu, et al. Bridgman growth and temperature dependent photoluminescence properties of ZnMoO_4 crystals by modification with $\text{Zn}^{2+}, \text{Mo}^{6+}, \text{Ca}^{2+}$ and W^{6+} ions. *Optical Materials* 95 (2019): 109205.
17. Spassky D., et al. Excitation density effects in luminescence properties of CaMoO_4 and ZnMoO_4 . *Optical Materials* 90 (2019): 7-13.
18. Mikhailik V. B., Kraus H. Cryogenic scintillators in searches for extremely rare events. *Journal of Physics D: Applied Physics* 39.6 (2006): 1181.
19. Armengaud E., et al. Development and underground test of radiopure ZnMoO_4 scintillating bolometers for the LUMINEU $0\nu 2\beta$ project. *Journal of Instrumentation* 10.05 (2015): P05007.
20. Barabash A. S., et al. Enriched $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$ scintillating bolometers to search for $0\nu 2\beta$ decay of ^{100}Mo with the LUMINEU experiment. *The European Physical Journal C* 74.10 (2014): 3133.
21. Chernyak D. M., et al. Optical, luminescence and thermal properties of radiopure ZnMoO_4 crystals used in scintillating bolometers for double beta

- decay search. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 729 (2013): 856-863.
22. Beeman J. W., et al. Performances of a large mass ZnMoO_4 scintillating bolometer for a next generation $0\nu 2\beta$ experiment. *The European Physical Journal C* 72.9 (2012): 2142.
23. Gironi L., et al. Performance of ZnMoO_4 crystal as cryogenic scintillating bolometer to search for double beta decay of molybdenum. *Journal of Instrumentation* 5.11 (2010): P11007.
24. Nagornaya L. L., et al. Tungstate and molybdate scintillators to search for dark matter and double beta decay. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 56.4 (2009): 2513-2518.
25. Barinova O. P., et al. First test of crystal as a cryogenic scintillating bolometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 613 (2010): 54–57.
26. Bekker T. B., et al. Aboveground test of an advanced Li_2MoO_4 scintillating bolometer to search for neutrinoless double beta decay of ^{100}Mo . *Astroparticle Physics* 72 (2016): 38–45.
27. Buşe G., et al. First scintillating bolometer tests of a CLYMENE R&D on Li_2MoO_4 scintillators towards a large-scale double-beta decay experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 891 (2018): 87–91.
28. Cardani L., et al. Development of a Li_2MoO_4 scintillating bolometer for low background physics. *Journal of Instrumentation* 8 (2013): P10002–P10002.
29. Shlegel V. N. et al. Recent progress in oxide scintillation crystals development by low-thermal gradient Czochralski technique for particle physics experiments. *Journal of Instrumentation* 12 (2017): C08011–C08011.

30. Stelian C., et al. Numerical modeling of Czochralski growth of Li_2MoO_4 crystals for heat-scintillation cryogenic bolometers. *Journal of Crystal Growth* 492 (2018): 6–12.
31. Velázquez M., et al. Exploratory growth in the Li_2MoO_4 - MoO_3 system for the next crystal generation of heat-scintillation cryogenic bolometers. *Solid State Sciences* 65 (2017): 41–51.
32. Spassky D. A., et al. Molybdate cryogenic scintillators for rare events search experiments. *Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies* / eds. M. Korzhik and A. Gektin. Springer Proceedings in Physics 200, 2016. P.242-258.
33. Mikhailik V. B., et al. Temperature dependence of scintillation properties of SrMoO_4 . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 792 (2015): 1-5.
34. Becerro A. I., et al. Revealing the substitution mechanism in $\text{Eu}^{3+}:\text{CaMoO}_4$ and $\text{Eu}^{3+},\text{Na}^+:\text{CaMoO}_4$ phosphors. *Journal of Materials Chemistry C* 6.47 (2018): 12830-12840.
35. Gupta S. K., et al. Energy transfer dynamics and luminescence properties of Eu^{3+} in CaMoO_4 and SrMoO_4 . *Dalton Transactions* 44.43 (2015): 18957-18969.
36. Buryi M., et al. Electron self-trapped at molybdenum complex in lead molybdate: An EPR and TSL comparative study. *Journal of Luminescence* 192 (2017): 767-774.
37. Buryi M., et al. Charge trapping processes and energy transfer studied in lead molybdate by EPR and TSL. *Journal of Luminescence* 205 (2019): 457-466.
38. Minowa M., et al. Measurement of the property of cooled lead molybdate as a scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 320.3 (1992): 500-503.

39. Danevich F. A., et al. Feasibility study of PbWO_4 and PbMoO_4 crystal scintillators for cryogenic rare events experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 622.3 (2010): 608-613.
40. Chesler R. B., Pinnow D. A., Benson W. W. Suitability of PbMoO_4 for Nd:YAG intracavity acoustooptic modulation. *Applied optics* 10.11 (1971): 2562-2562.
41. Vyas A., Joshi C. P., Moharil S. V. NIR emitting phosphors based on PbMoO_4 for modification of solar spectrum. *Journal of Luminescence* 196 (2018): 259-263.
42. Aghamalyan N. R., et al. Room-temperature near infrared emission and green up-conversion in $\text{PbMoO}_4:\text{Er}^{3+}$ crystals. *Optical Materials* 32.9 (2010): 1046-1049.
43. Pushpendra K., Ravi K., Rimple K., Boddu S. N. Upconversion luminescence properties of $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ln}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$) nanomaterials synthesized at room temperature. *Ceramics International* 46.11 (2020): 18614-18622.
44. Gan Yu, et al. Effects of Gd^{3+} codoping on the enhancement of the luminescent properties of a $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors. *Journal of Alloys and Compounds* 784 (2019): 1003-1010.
45. Xu Zhixin, et al. Generalized synthesis of $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$ nano/microcrystals ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ and Y): The effects of lanthanide contraction, structure, and down/up-conversion luminescence. *Journal of Alloys and Compounds* 830 (2020): 154676.
46. Voda M., et al. Spectroscopic properties of rare earths in $\text{K}_5\text{Bi}_{1-x}(\text{RE})_x(\text{MoO}_4)_4$ crystals. *Journal of alloys and compounds* 275 (1998): 214-218.
47. Yan Bing, Jian-Hua Wu. $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{NaY}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ submicrometer phosphors: Hydrothermal synthesis assisted by room

- temperature-solid state reaction, microstructure and photoluminescence. *Materials Chemistry and Physics* 116.1 (2009): 67-71.
48. Cascales C., et al. The optical spectroscopy of lanthanides R^{3+} in $ABi(XO_4)_2$ ($A = Li, Na$; $X = Mo, W$) and $LiYb(MoO_4)_2$ multifunctional single crystals: Relationship with the structural local disorder. *Optical Materials* 27.11 (2005): 1672-1680.
49. Dorenbos P., et al. 4f–5d spectroscopy of Ce^{3+} in $CaBPO_5$, $LiCaPO_4$ and Li_2CaSiO_4 . *Journal of Physics: Condensed Matter* 15.3 (2003): 511.
50. Nakamura T., et al. High-frequency EPR investigation of X-ray storage $SrBPO_5:Eu$ phosphor. *Journal of luminescence* 102 (2003): 369-372.
51. Mansuy C., Nedelec J.-M., Mahiou R. Molecular design of inorganic scintillators: from alkoxides to scintillating materials. *Journal of materials Chemistry* 14.21 (2004): 3274-3280.
52. Nakashima K., et al. Thermoluminescence mechanism of dysprosium-doped β -tricalcium phosphate phosphor. *Journal of luminescence* 111.1-2 (2005): 113-120.
53. Gabelica-Robert M., Tarte P. New pyrophosphates $M^I M^{III} P_2 O_7$. *Journal of the Solid State Chemistry* 3 (1983): 475-478.
54. Sreena T. S., et al. Influence of morphology on luminescence properties of xenotime-type phosphors $NaYP_2O_7:Eu^{3+}$ synthesized via solid state and citrate-gel routes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29.9 (2018): 7458-7467.
55. Horchani K., et al. Luminescence properties of $CsPrP_4O_{12}$ and $RbPrP_4O_{12}$. *Journal of luminescence* 94 (2001): 69-72.
56. Finke B., et al. Optical properties of potassium rare earth orthophosphates of the type $K_3RE(PO_4)_2$. *Journal of luminescence* 60 (1994): 975-978.
57. Moine B., Bizarri G. Why the quest of new rare earth doped phosphors deserves to go on. *Optical Materials* 28.1-2 (2006): 58-63.

58. Zhang Suyin, Yanlin Huang, Hyo Jin Seo. Luminescence properties and structure of Eu^{2+} doped KMgPO_4 phosphor. *Optical materials* 32.11 (2010): 1545-1548.
59. Srivastava A. M., et al. Unusual luminescence of octahedrally coordinated divalent europium ion in $\text{Cs}_2\text{M}^{2+}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}$). *Journal of luminescence* 129.9 (2009): 919-925.
60. Senden T., Meijerink A. The d-f luminescence of Eu^{2+} , Ce^{3+} and Yb^{2+} ions in $\text{Cs}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$). *Journal of Luminescence* 177 (2016): 254-260.
61. Ju Guifang, et al. Tb^{3+} induced orange persistent luminescence in $\text{Cs}_2\text{CaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$: The role of the auxiliary codopant. *Materials Research Bulletin* 93 (2017): 223-229.
62. Wisniewski D., et al. $\text{Rb}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}$ and $\text{Cs}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}$ – new promising scintillator materials. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography* 38.3-5 (2003): 275-282.
63. Bantien F., Albers P., Huber G. Optical transitions in titanium-doped YAG. *Journal of luminescence* 36.6 (1987): 363-367.
64. Kaczmarek S., et al. Blue fluorescence of Ti^{3+} ions in Ti^{3+} -doped, gamma-irradiated $\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3:\text{LaAlO}_3$ crystals. *Nukleonika* 48.1 (2003): 35-40.
65. Mikhailik V. B., et al. Luminescence studies of Ti-doped Al_2O_3 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation. *Applied Physics Letters* 86.10 (2005): 101909.
66. Liu G. K., et al. Self-radiation-induced anisotropic structure damage in ^{244}Cm -doped orthophosphate LuPO_4 . *MRS Online Proceedings Library Archive* 506 (1997): 921.
67. Rao K. J., Sobha K. C., Kumar S. Infrared and Raman spectroscopic studies of glasses with NASICON-type chemistry. *Journal of Chemical Sciences* 113.5-6 (2001): 497-514.

68. Cybinska J., Lorbeer C., Mudring A.-V. Ionic liquid assisted microwave synthesis route towards color-tunable luminescence of lanthanide-doped BiPO₄. *Journal of Luminescence* 170 (2016): 641-647.
69. Yang Errui, et al. A green route to hexagonal and monoclinic BiPO₄:Ln³⁺ (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy) nanocrystallites for tailoring luminescent performance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16.4 (2016): 3547-3556.
70. Arunkumar P., et al. Structure-property relations in hexagonal and monoclinic BiPO₄:Eu³⁺ nanoparticles synthesized by polyol-mediated method. *RSC advances* 2.4 (2012): 1477-1485.
71. Naidu B. S., et al. BiPO₄: a better host for doping lanthanide ions. *Dalton Transactions* 41.11 (2012): 3194-3203.
72. Zhao Minglei, et al. Preparation and polymorph-sensitive luminescence properties of BiPO₄:Eu, Part I: room-temperature reaction followed by a heat treatment. *Crystal Engineering Communications* 13.20 (2011): 6251-6257.
73. Zhao Minglei, et al. Is BiPO₄ a better luminescent host? Case study on doping and annealing effects. *Inorganic chemistry* 52.2 (2013): 807-815.
74. Roming M., Feldmann C. Synthesis and characterization of nanoscaled BiPO₄ and BiPO₄:Tb. *Journal of Materials Science* 44.5 (2009): 1412-1415.
75. He Xianghong, et al. Synthesis and luminescence characteristics of K₂Bi(PO₄)(MO₄):Eu³⁺ (M = Mo, W) red-emitting phosphor for white LEDs. *Journal of alloys and compounds* 492.1-2 (2010): 452-455.
76. Huber G., et al. Electric dipole transition cross sections and effective site symmetry of Eu³⁺ in pseudocentric K₅Eu(MoO₄)₄. *Journal of Luminescence* 16.3 (1978): 353-360.
77. Wu Z. Q., et al. Polarized spectral properties of Tm³⁺:K₅Bi(MoO₄)₄ crystal. *Optical Materials* 34.1 (2011): 287-291.
78. Voda M., et al. Laser properties of Nd³⁺ in K₅Nd(MoO₄)₄ stoichiometric disordered crystal. *Optical Materials* 16.1-2 (2001): 227-231.

79. Canibano H., et al. Spectroscopic properties of new Yb^{3+} -doped $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ crystals. *Journal of luminescence* 102 (2003): 318-326.
80. Guo Huifang, et al. A high color purity red-emission phosphor based on Sm^{3+} and Eu^{3+} co-doped $\text{Ba}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$. *Materials Research Bulletin* 126 (2020): 110836.
81. Sahu M. K., Mula J. White light emitting thermally stable bismuth phosphate phosphor $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ for solid-state lighting applications. *Journal of the American Ceramic Society* 102.10 (2019): 6087-6099.
82. Reshak A. H., Auluck S., Kityk I. V. Linear and nonlinear optical susceptibilities for a novel borate oxide BaBiBO_4 : Theory and experiment. *Journal of Solid State Chemistry* 181.4 (2008): 789-795.
83. Reshak A. H., Auluck S., Kityk I. V. Experimental and theoretical investigations of the first and second order optical susceptibilities of BiB_3O_6 single crystal. *Applied Physics A* 91.3 (2008): 451-457.
84. Kaneyoshi M., Nakazawa E. Luminescence of $\text{YPO}_4:\text{Zr}$ and $\text{YPO}_4:\text{Zr},\text{Mn}$ under vacuum ultraviolet excitation. *Journal of The Electrochemical Society* 152.6 (2005): H80.
85. Wu Chunfang, Yuhua Wang. Study of excitation spectra of $\text{ZrP}_2\text{O}_7:\text{Tb}$ in vacuum ultraviolet region. *Materials Letters* 61.28 (2007): 5037-5039.
86. Zhang Zhi-Jun, et al. Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of rare earth (RE) (RE= Eu, Tb, Dy, Sm, Tm)-doped $\text{K}_2\text{GdZr}(\text{PO}_4)_3$ phosphate. *Solid state sciences* 11.2 (2009): 549-555.
87. Shi Liang, Hyo Jin Seo. Tunable white-light emission in single-phased $\text{K}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ phosphor. *Optics Express* 19.8 (2011): 7147-7152.
88. Liang Wei, Yuhua Wang. Energy transfer between Pr^{3+} and Mn^{2+} in $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3:\text{Pr},\text{Mn}$ phosphor. *Materials Chemistry and Physics* 127.1-2 (2011): 170-173.
89. Van der Waals J. H., Van der Poel W. A. J. A. Characterization of the luminescent triplet state of the $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ crystal and some related systems by

- EPR and optical spectroscopy at 1.2 K. *Journal of Luminescence* 31 (1984): 123-125.
90. Chance W. M., Loye H.-C. Synthesis, structure, and optical properties of a series of quaternary oxides $K_2Ba(MO_4)_2$ ($M = Cr, Mo, W$). *Solid state sciences* 28 (2014): 90-94.
91. Білий М. У. та ін.. Експериментальні та теоретичні дослідження енергетичної зонної структури кристалів K_2XO_4 ($X = S, Cr$). *Український фізичний журнал* 42.1 (1998): 472-477.
92. Nedelko S. G., Chukova O. V. On the alkaline sulphate and alkaline chromate luminescence spectra structure as studied under photo and X ray excitation." *Radiation protection dosimetry* 65.1-4 (1996): 147-150.
93. Dalhoeven G. A. M., Blasse. G. On the luminescence of the chromate (CrO_4^{2-}) complex. *Chemical Physics Letters* 76.1 (1980): 27-29.
94. Belyi M. U., Nedel'ko S. G., Chukova O. V. Luminescent properties of chromates of alkali metals. *Journal of Applied Spectroscopy* 62.3 (1995): 604-611.
95. Nedelko S. G., Podshyvaijlov M. M., Smolyar N. P., Sheludko V. I. Electron-vibration interactions in impure "molecular-anion-defect" luminescence centers in ionic and heterodesmic crystals. *Journal of Applied Spectroscopy* 55 (1991): 1150–1155.
96. Glinka Yu. D. Structure of luminescence spectra for molecular anions CrO_4^{2-} , adsorbed on the surface of dispersed silicon dioxide. *Journal of Applied Spectroscopy* 57.3-4 (1992): 744-751.
97. Jung Chanil, et al. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology* 106 (2013): 63-71.
98. Tarutani N., et al. Fabrication of hierarchically porous monolithic layered double hydroxide composites with tunable microcages for effective oxyanion adsorption. *RSC Advances* 5.70 (2015): 57187-57192.

99. Fasoli M., et al. Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet scintillators using Ga^{3+} doping. *Physical Review B* 84.8 (2011): 081102.
100. Biswas K., Du Mao-Hua, Singh D. J. Electronic structure, energy transport, and optical properties of halide scintillators. *Proceedings of SPIE* 8507 (2012): 850705-1.
101. Singh D. J., Jellison G. E., Boatner L. A. Electronic structure of Pb- and non-Pb-based phosphate scintillators. *Physical Review B* 74.15 (2006): 155126.
102. Åberg D., Sadigh B., Erhart P. Electronic structure of LaBr_3 from quasiparticle self-consistent GW calculations. *Physical Review B* 85.12 (2012): 125134.
103. Van Ginhoven R. M., et al. Trapping of holes and excitons in scintillators: CsI and LaX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). *IEEE Transactions on Nuclear Science* 57.4 (2010): 2303-2308.
104. Wang Zhiguo, et al. Computer simulation of electron thermalization in CsI and CsI(Tl). *Journal of Applied Physics* 110.6 (2011): 064903.
105. McIlwain M. E., Gao D., Thompson N. First principle quantum description of the energetics associated with LaBr_3 , LaCl_3 , and Ce doped scintillators. *2007 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*. Vol. 4. IEEE, 2007. P.2460-2465.
106. Zhang Gaigong, et al. Shallow impurity level calculations in semiconductors using ab initio methods. *Physical review letters* 110.16 (2013): 166404.
107. Setyawan W. et al. Comparative study of nonproportionality and electronic band structures features in scintillator materials. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 56.5 (2009): 2989-2996.
108. Lecoq P. New approaches to improve timing resolution in scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 59.5 (2012): 2313-2318.

109. Li Qi, et al. Host structure dependence of light yield and proportionality in scintillators in terms of hot and thermalized carrier transport. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* 6.8 (2012): 346-348.
110. Li Qi, et al. Search for improved-performance scintillator candidates among the electronic structures of mixed halides. *Proceedings of SPIE* 9213 (2014): 92130M1-7.
111. Vasil'ev A. N., Gektin A. V. Multiscale approach to estimation of scintillation characteristics. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 61.1 (2013): 235-245.
112. Antonyak O. T., et al. Defect luminescence in CaF₂ nanoparticles. *Journal of Luminescence* 167 (2015): 249-253.
113. Evarestov R. A., et al. First-principles LCAO calculations on 5d transition metal oxides: electronic and phonon properties. *Integrated Ferroelectrics* 108.1 (2009): 1-10.
114. Du Mao-Hua. Using DFT methods to study activators in optical materials. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 5.1 (2015): R3007.
115. Van Ginhoven R. M., Schultz P. A. Off-center Tl and Na dopant centers in CsI. *Journal of Physics: Condensed Matter* 25.49 (2013): 495504.
116. Li Qi, Williams R. T., Åberg D. First principles calculations and experiment predictions for iodine vacancy centers in SrI₂. *Physica Status Solidi (b)* 250.2 (2013): 233-243.
117. Biswas K., Du Mao-Hua. Energy transport and scintillation of cerium-doped elpasolite Cs₂LiYCl₆: Hybrid density functional calculations. *Physical Review B* 86.1 (2012): 014102.
118. Kumar P., Vedeshwar A. G. DFT calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of scintillator materials BaCl₂ and BaBr₂. *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.10 (2015): 105301.
119. Chaudhry A., et al. First-principles study of luminescence in Eu²⁺-doped inorganic scintillators. *Physical Review B* 89.15 (2014): 155105.

120. Yedukondalu N., et al. Electronic structure, optical properties, and bonding in alkaline-earth halofluoride scintillators: BaClF, BaBrF, and BaIF. *Physical Review B* 83.16 (2011): 165117.
121. Erhart P., Åberg D., Lordi V. Extrinsic point defects in aluminum antimonide. *Physical Review B* 81.19 (2010): 195216.
122. Åberg D., et al. Origin of resolution enhancement by co-doping of scintillators: Insight from electronic structure calculations. *Applied Physics Letters* 104.21 (2014): 211908.
123. Erhart P., et al. Quasiparticle spectra, absorption spectra, and excitonic properties of NaI and SrI₂ from many-body perturbation theory. *Physical Review B* 89.7 (2014): 075132.
124. Gavartin J. L., Sushko P. V., Shluger A. L. Modeling charge self-trapping in wide-gap dielectrics: Localization problem in local density functionals. *Physical review B* 67.3 (2003): 035108.
125. Vasil'ev A. N., et al. Theoretical investigations on the high light yield of the LuI₃:Ce scintillator. *Journal of Luminescence* 129.12 (2009): 1555-1559.
126. Mysovsky A., Radzhabov E. The Refinement of Self-Trapped Excitons Structure in CaF₂ and SrF₂ Crystals: An Ab Initio Study. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 57.3 (2010): 1200-1203.
127. Wen Jun, et al. A theoretical study on the structural and energy spectral properties of Ce³⁺ ions doped in various fluoride compounds. *The Journal of Physical Chemistry C* 116.38 (2012): 20513-20521.
128. Barandiarán Z., Seijo L. Intervalence charge transfer luminescence: Interplay between anomalous and 5d – 4f emissions in Yb-doped fluorite-type crystals. *The Journal of Chemical Physics* 141.23 (2014): 234704.
129. Seijo L., Barandiarán Z. Blue absorption and red emission of Bi²⁺ in solids: strongly spin–orbit coupled 6p levels in low symmetry fields. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.32 (2014): 17305-17314.

130. Pascual J. L., Barandiarán Z., Seijo L. Ab initio theoretical study of the $4f^8$ and $4f^75d$ manifolds of Tb^{3+} -doped BaF_2 cubic sites. *Journal of luminescence* 145 (2014): 808-817.
131. Krosnicki M., et al. Ab initio theoretical study on the $4f^2$ and $4f5d$ electronic manifolds of cubic defects in $CaF_2:Pr^{3+}$. *The Journal of Physical Chemistry A* 118.2 (2014): 358-368.
132. Pascual J. L., et al. Large anomalies due to insufficiency of Madelung embedding in ab initio calculations of $4f - 5d$ and $4f - 6s$ excitations of lanthanides in ionic crystals: The $BaF_2:Ce^{3+}$ crystal. *Physical Review B* 74.10 (2006): 104105.
133. Muñoz-García, Belén A., Seijo L. Structural, electronic, and spectroscopic effects of Ga codoping on Ce-doped yttrium aluminum garnet: first-principles study. *Physical Review B* 82.18 (2010): 184118.
134. Zhang Y., Holzwarth N. A. W., Williams R. T. Electronic band structures of the scheelite materials $CaMoO_4$, $CaWO_4$, $PbMoO_4$, and $PbWO_4$. *Physical Review B* 57.20 (1998): 12738.
135. Abraham Y., Holzwarth N. A. W., Williams R. T. Electronic structure and optical properties of $CdMoO_4$ and $CdWO_4$. *Physical Review B* 62.3 (2000): 1733.
136. Itoh M., Fujita N., Inabe Y. X-ray photoelectron spectroscopy and electronic structures of scheelite-and wolframite-type tungstate crystals. *Journal of the Physical Society of Japan* 75.8 (2006): 084705-084705.
137. Kalinko A., Kuzmin A., Evarestov R. A. Ab initio study of the electronic and atomic structure of the wolframite-type $ZnWO_4$. *Solid State Communications* 149.11-12 (2009): 425-428.
138. Dey S., et al. Metal-to-metal charge transfer in AWO_4 (A= Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) compounds with the wolframite structure. *Inorganic chemistry* 53.9 (2014): 4394-4399.

139. Gracia Lourdes, et al. Presence of excited electronic state in CaWO_4 crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation. *Journal of Applied Physics* 110.4 (2011): 043501.
140. Lacomba-Perales R., et al. A combined high-pressure experimental and theoretical study of the electronic band-structure of scheelite-type AWO_4 (A= Ca, Sr, Ba, Pb) compounds. *Journal of Applied Physics* 110.4 (2011): 043703.
141. Kim Dong Wook, et al. Electronic band structures and photovoltaic properties of MWO_4 (M= Zn, Mg, Ca, Sr) compounds. *Journal of Solid State Chemistry* 184.8 (2011): 2103-2107.
142. Brik M. G., Nagirnyi V., Kirm M. First-principles calculations of the structural, electronic and elastic properties of ZnWO_4 and CdWO_4 single crystals at the ambient and elevated pressure. *Materials Chemistry and Physics* 137.3 (2013): 977-983.
143. Khyzhun O. Y., et al. Electronic properties of ZnWO_4 based on ab initio FP-LAPW band-structure calculations and X-ray spectroscopy data. *Materials Chemistry and Physics* 140.2-3 (2013): 588-595.
144. Meena B. S., et al. Compton profiles and electronic structure of monoclinic zinc and cadmium tungstates. *Radiation Physics and Chemistry* 117 (2015): 93-101.
145. Abraham, Y. B., et al. Electronic structure of oxygen-related defects in PbWO_4 and CaMoO_4 crystals. *Physical Review B* 64.24 (2001): 245109.
146. Shao Zexu, et al. First-principles study on electronic structure and absorption spectra for the CaWO_4 crystal with oxygen vacancy. *Computational materials science* 43.4 (2008): 1018-1021.
147. Longo V. M., et al. Hierarchical assembly of CaMoO_4 nano-octahedrons and their photoluminescence properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 115.13 (2011): 5207-5219.

148. Shao Zexu, et al. Computer study of intrinsic defects in CaWO_4 . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 266.5 (2008): 797-801.
149. Wang Xi'en, et al. First-principles study of electronic structures of CdMoO_4 crystal containing F-type color centers. *Physica Status Solidi (b)* 245.1 (2008): 132-135.
150. Zhou Xiuwen, et al. Electronic structure and optical properties of CdWO_4 with oxygen vacancy studied from first principles. *Solid state communications* 150.1-2 (2010): 5-8.
151. Zhou Xiuwen, et al. First-principles study of cadmium vacancy in CdWO_4 crystal. *Solid state sciences* 11.12 (2009): 2071-2074.
152. Jönsson H. J. M., et al. Inverse pressure-induced Mott transition in TiPO_4 . *Physical Review B* 99.24 (2019): 245132.
153. Shen Yaoguo, et al. A langbeinite-type yttrium phosphate $\text{LiCs}_2\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3$. *Inorganic Chemistry* 57.21 (2018): 13087-13091.
154. Chen Zhaohui, et al. $\text{ALiZnP}_2\text{O}_7$ (A= Rb, Cs): Two mixed alkali zinc pyrophosphates featuring a $[\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{20}]_{14}$ – anionic skeleton. *Inorganic chemistry* 57.17 (2018): 10568-10575.
155. Li Lin, et al. Three new phosphates with isolated P_2O_7 units: noncentrosymmetric $\text{Cs}_2\text{Ba}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ and centrosymmetric $\text{Cs}_2\text{BaP}_2\text{O}_7$ and $\text{LiCsBaP}_2\text{O}_7$. *Dalton Transactions* 45.9 (2016): 3936-3942.
156. Gryaznov D., et al. Hybrid Density Functional Theory Study of NASICON-type $\text{Na}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1 - 4$). *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (2020): 11861-11870.
157. Sgroi M. F., et al. Doping LiMnPO_4 with Cobalt and Nickel: A First Principle Study. *Batteries* 3.2 (2017): 11.
158. Kosa M., Aurbach D., Major D. T. First-principles evaluation of the inherent stabilities of pure Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co,) and mixed binary $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}'_{1-y}\text{PO}_4$ (M' = Mn, Co) olivine phosphates. *Materials Chemistry and Physics* 174 (2016): 54-58.

159. Araujo B. R., et al. Insights in the electronic structure and redox reaction energy in LiFePO_4 battery material from an accurate Tran-Blaha modified Becke Johnson potential. *Journal of Applied Physics* 118.12 (2015): 125107.
160. Tello A. C. M., et al. Microwave-Driven Hexagonal-to-Monoclinic Transition in BiPO_4 : An In-Depth Experimental Investigation and First-Principles Study. *Inorganic Chemistry* (2020).
161. Yu Hongwei, et al. $\text{M}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (M = K, Rb): structural engineering of pyrophosphates for nonlinear optical applications. *Chemistry of Materials* 29.4 (2017): 1845-1855.
162. Broer R., Nieuwpoort W. C. Broken orbital-symmetry and the description of hole states in the tetrahedral $[\text{CrO}_4]^-$ anion. I. Introductory considerations and calculations on oxygen 1s hole states. *Chemical Physics* 54.3 (1981): 291-303.
163. Böhm M. C., Schmidt P. C., Sen K. D. Molecular orbital electronegativities of transition metal fragments: A MO approach based on the transition operator method. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 87.1 (1982): 43-52.
164. Seidu I., Krykunov M., Ziegler T. Applications of time-dependent and time-independent density functional theory to electronic transitions in tetrahedral d^0 metal oxides. *Journal of chemical theory and computation* 11.9 (2015): 4041-4053.
165. Borysiuk V., et al. Computational Studies of Adsorption of Toxic Molecules and Anions on the Surface of Doped and Functionalized Carbon Nanotubes. *International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials* / eds. O. Fesenko, L. Yatsenko. Springer Proceedings in Physics 222, 2019. P.305-340.
166. Hizhnyi Yu., et al. Ab initio computational study of chromate molecular anion adsorption on the surfaces of pristine and B-or N-doped carbon nanotubes and graphene. *Nanoscale research letters* 12.1 (2017): 1-9.

167. Hizhnyi Yu., et al. Removal of oxoanions of M^{VI} ($M^{VI} = Cr, Mo, W$) metals by carbon nanostructures: Insights into mechanisms from DFT calculations. *International Journal of Quantum Chemistry* 118.20 (2018): e25715.
168. Borysiuk V., Nedilko S., Hizhnyi Yu., Shyichuk A.. Doped CNTs for Removal and Monitoring of Li, Na, K, Zn, Cd, Hg Chromate Molecular Complexes: a DFT Computational Study. *Journal of nano- and electronic physics* 10 (2018) 05042-7.
169. URL:
https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software (дата звернення: 07.02.2021).
170. Немошкаленко В.В., Кучеренко Ю.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. Киев : Наукова думка, 1986. 296 с.
171. Moreau J. M., et al. Structural characterization of $PbWO_4$ and related new phase $Pb_7W_8O_{(32-x)}$. *Journal of alloys and compounds* 238.1-2 (1996): 46-48.
172. Fujita T., Kawada I., Kato K. Raspite from Broken Hill. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 33.1 (1977): 162-164.
173. Daturi M., et al. Crystallographic and catalytic studies of a new solid solution $CdMo_xW_{1-x}O_4$. *Journal de chimie physique* 93 (1996): 2043-2053.
174. Filipenko O. S., Pobedimskaya E. A., Belov N. V. Crystal structure of $ZnWO_4$. *Kristallografiya* 13 (1968): 127-129.
175. Reichelt W., et al. Mischkristallbildung im System $CuMoO_4/ZnMoO_4$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 626.9 (2000): 2020-2027.
176. Söhnle T., et al. Zum System Zn/Mo/OI Phasenbestand und Eigenschaften der ternären Zinkmolybdate; Struktur von $Zn_3Mo_2O_9$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 622.7 (1996): 1274-1280.

177. Gürmen E., Daniels E., King J. S. Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and BaWO_4 by neutron diffraction. *The journal of chemical physics* 55.3 (1971): 1093-1097.
178. Leciejewicz J. A neutron crystallographic investigation of lead molybdenum oxide, PbMoO_4 . *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 121.2-4 (1965): 158-164.
179. Mentzen B. F., et al. The crystal structures of PbO . PbXO_4 ($X = \text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}$) at 5K by neutron powder profile refinement. *Materials research bulletin* 19.5 (1984): 549-554.
180. Kolitsch U. The crystal structures of phenacite-type $\text{Li}_2(\text{MoO}_4)$, and scheelite-type $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{LiNd}(\text{MoO}_4)_2$. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 216.8 (2001): 449-454.
181. Daturi M., et al. Vibrational and XRD study of the system CdWO_4 – CdMoO_4 . *The Journal of Physical Chemistry B* 101.22 (1997): 4358-4369.
182. Zhang H. J., et al. Luminescence of the cadmium oxyfluoromolybdate, CdMoO_3F_2 . *Solid state communications* 85.12 (1993): 1031-1034.
183. Alkemper J., Paulus H., Fuess H. Crystal structure of aluminum sodium pyrophosphate, NaAlP_2O_7 . *Zeitschrift für Kristallographie* 209.7 (1994).
184. Nam N. G. H., Calvo C. Crystal structure of $\text{KA1P}_2\text{O}_7$. *Canadian Journal of Chemistry* 51: 2613-2620.
185. Tran Q. D., Hamdoune S., Le Page Y. Synthèse et structure cristalline de LiInP_2O_7 . *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 43.2 (1987): 201-202.
186. Leclaire A., et al. Two forms of sodium titanium (III) diphosphate: α - NaTiP_2O_7 closely related to β -cristobalite and β - NaTiP_2O_7 isotypic with NaFeP_2O_7 . *Journal of Solid State Chemistry* 77.2 (1988): 299-305.
187. Rodrigo J. L., Carrasco P., Alamo J. Thermal expansion of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ studied by rietveld method from X-ray diffraction data. *Materials Research Bulletin* 24.5 (1989): 611-618.

188. Waśkowska A., et al. Low-temperature and high-pressure structural behaviour of NaBi (MoO₄)₂ — an X-ray diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry* 178.7 (2005): 2218-2224.
189. Le Page Y., Strobel P. I. Structure of lithium yttrium bismolybdate (VI). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 36.8 (1980): 1919-1920.
190. Klevtsova R. F. Crystal structure of NaFe(MoO₄)₂. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 221.6 (1975): 1322-1325.
191. Zatonvsky I. V., et al. New complex phosphates Cs₃M^{II}Bi(P₂O₇)₂ (M^{II} – Ca, Sr and Pb): synthesis, characterization, crystal and electronic structure. *Dalton Transactions* 47.7 (2018): 2274-2284.
192. Masse R., Durif A. Etude structurale de la forme haute température du monophosphate de bismuth BiPO₄. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre* 300.17 (1985): 849-851.
193. Terebilenko K. V., et al. Phase relations in the system K₂MoO₄–KPO₃–MoO₃–Bi₂O₃: A new phosphate K₃Bi₅(PO₄)₆. *Journal of Solid State Chemistry* 180.12 (2007): 3351-3359.
194. Zatonvsky I. V., et al. Synthesis, characterization and crystal structure of K₂Bi(PO₄)(MoO₄). *Journal of Solid State Chemistry* 179.11 (2006): 3550-3555.
195. Zatonvsky I. V., et al. K₂Bi(PO₄)(WO₄) with a layered anionic substructure. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 62.9 (2006): i193-i195.
196. Lazoryak B. I., Efremov V. A. On the structure of palmierite-like K₅Nd(MoO₄)₄, K₅Bi(MoO₄)₄, Rb₅Gd(MoO₄)₄. *Kristallografiya* 31.2 (1986): 237-243.
197. Huang C. H., et al. Pyrophosphates of tetravalent elements and a Mössbauer study of SnP₂O₇. *Canadian Journal of Chemistry* 53.1 (1975): 79-91.

198. Šljukić M., et al. The crystal structure of $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$. *Zeitschrift für Kristallography* 130 (1968) 148-161.
199. Chornii V., et al. Synthesis, crystal structure, luminescence and electronic band structure of $\text{K}_2\text{BiZr}(\text{PO}_4)_3$ phosphate compound. *Solid State Phenomena*. Vol. 230. (2015) 55-61.
200. Schmidt M. W., et al. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of computational chemistry* 14.11 (1993): 1347-1363.
201. Chang H., et al. Electronic Structure of Mn Acceptor Impurity Incorporated SrTiO_3 Using Embedded Cluster Method. *Journal of Materials Synthesis and Processing* 6.5 (1998): 323-328.
202. Blaha P., et al. Wien2k. An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties (2001). ISBN 3-9501031-1-2
203. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B* 45.23 (1992): 13244.
204. Blöchl P. E., Jepsen O., Andersen O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* 49.23 (1994): 16223.
205. Ambrosch-Draxl C., Sofo J. O. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer physics communications* 175.1 (2006): 1-14.
206. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М. : Физматгиз, 1959. 468 с.
207. Payne M. C., et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics* 64.4 (1992): 1045.
208. Laasonen K., et al. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Physical Review B* 43.8 (1991): 6796.
209. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
210. Pfrommer B. G., et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *Journal of Computational Physics* 131.1 (1997): 233-240.

211. Hizhnyi Yu.A., et al. Effect of annealing in zinc vapors on charge trapping properties of ZnSe, ZnSe(Te) and ZnSe(Al) scintillation crystals: Revealing the mechanisms by DFT computational studies. *Optical Materials* 97 (2019): 109402.
212. Hizhnyi Yu. A., et al. Optical Properties and Electronic Structure of Te- and Al-doped ZnSe Crystals. *The 2018 Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2018)*, 8-13 July 2018, Bydgoszcz, Poland. Book of Abstracts, p. 31
213. Hizhnyi Yu. A., et al. Electronic Structure and Luminescence Spectroscopy of Te- and Al-doped ZnSe Crystals. *VIII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-8)*, 2-4 October 2018, Uzhhorod, Ukraine. Book of Abstracts, p. 72
214. Van de Walle C. G., Laks. D. B. Theory of defects, impurities, and doping in ZnSe. *Journal of luminescence* 52.1-4 (1992): 1-8.
215. Laks D. B., et al. Native defects and self-compensation in ZnSe. *Physical Review B* 45.19 (1992): 10965.
216. Kohan A. F., et al. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B* 61.22 (2000): 15019.
217. Chakrabarty A., Patterson C. H. Defect-trapped electrons and ferromagnetic exchange in ZnO. *Physical Review B* 84.5 (2011): 054441.
218. Yin W.-J., et al. Comparative study of defect transition energy calculation methods: The case of oxygen vacancy in In₂O₃ and ZnO. *Physical Review B* 86.4 (2012): 045211.
219. Frisch M. J., et al. Gaussian 09, Revision d. 01. *Gaussian, Inc., Wallingford CT* 201 (2009).
220. Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics* 90.2 (1989): 1007-1023.

221. Peterson K. A., et al. Energy-consistent relativistic pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 4d elements Y–Pd. *The Journal of chemical physics* 126.12 (2007): 124101.
222. Figgen D., et al. Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements Hf - Pt. *The Journal of chemical physics* 130.16 (2009): 164108.
223. Dapprich S., et al. A new ONIOM implementation in Gaussian 98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 461 (1999): 1-21.
224. Boys S. F, Bernardi F. J. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics* 19.4 (1970): 553-566.
225. Kubelka P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. *Journal of the Optical Society of America* 38.5 (1948): 448-457.
226. Hizhnyi Yu. A., Nedilko S. G., Nikolaenko T. N. Theoretical investigation of the luminescence centres in PbWO₄ and CdWO₄ crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 537.1-2 (2005): 36-39.
227. Nedilko S. G., Hizhnyi Yu. A., Nikolaenko T. N. Calculations of the electronic transition energies in the system of luminescence centers of lead, cadmium and zinc tungstate crystals. *Physica Status Solidi (c)* 2.1 (2005): 481-484.
228. Hizhnyi Yu. A., Nedilko S. G. The electronic structure of tungstate crystals AWO₄ (A = Zn, Cd, Pb). *6-th International Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science (SPO-2005)*. Oct. 27-30, 2005, Kyiv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 50

229. Nikolaenko T. N., Hyzhnyi Yu. A., Nedilko S. G. Electronic structure and luminescence properties of $ZnWO_4$ and $CdWO_4$ crystals. *V International Young Scientists Conference "Problems of Optics and High Technology Material Science (SPO'2004)*. Oct. 28-31 2004, Kyiv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 150
230. Hyzhnyi Yu., Nedilko S., Nikolaenko T. Electronic structures of luminescence centers in pure and defective scintillation crystals AWO_4 ($A = Pb, Cd, Zn$). *Moldavian Journal of the Physical Sciences* 5.1 (2006): 15-19.
231. Hyzhnyi Yu.A., Nedilko S.G., Nikolaenko T.N. Molecular aspect in investigation of the electronic structure of tungstate crystals. *XVII International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals*. Sep. 20 – 26, 2005, Beregove, Crimea, Ukraine. Book of Abstracts, p. 106
232. Kushnirenko I. Ya, et al. Characteristics of low-temperature luminescence of cadmium tungstate single crystal. *Journal of Applied Spectroscopy* 56.2 (1992): 160-164.
233. Nagirnyi V., et al. Energy transfer in $ZnWO_4$ and $CdWO_4$ scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 486.1-2 (2002): 395-398.
234. Hyzhnyi Yu. A., Nikolaenko T. N., Nedilko S. G. Theoretical investigation of tungstate crystals with point defects. *Physica Status Solidi c* 4.3 (2007): 1217-1221.
235. Nikolaenko T. N., Hyzhnyi Yu. A., Nedilko S. G. Excited states of the luminescence centers in tungstate crystals. *16th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC-07)*. 17- 22 June 2007, Segovia, Spain. Book of abstracts, p. 143
236. Hyzhnyi Yu. A., Nikolaenko T. N., Nedilko S.G. Theoretical investigation of point defects in tungstate crystals. *10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM-2006)*. July 10-14, 2006, Milano, Italy. Book of Abstracts, p. 285

237. Nikolaenko T. N., Hizhnyi Yu. A., Nedilko S.G. Modeling of ZnWO_4 crystal lattice vibrations by electronic structure calculations. *7th International Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science" (SPO-2006)*. Oct. 26-29, 2006, Kyiv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 87
238. Nikolaenko T. N., Hizhnyi Yu. A., Nedilko S. G. Excited states of the luminescence centers in tungstate crystals. *Journal of luminescence* 128.5-6 (2008): 807-810.
239. Hizhnyi Yu., Nedilko S., Nikolaenko T., Chornii V. Role of impurities in processes of intrinsic emission of AWO_4 ($A = \text{Pb, Ca, Cd, Zn}$) crystals: theoretical studies. *11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM)*. 12-16 July 2010, Pecz, Hungary. Book of Abstracts, p. A64
240. Nikolaenko T., Hizhnyi Yu., Nedilko S. Theoretical modeling of the luminescence spectra of ZnWO_4 crystals with point defects. *7th International Conference on Luminescent detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2009)*. July 12-17, 2009, Krakow, Poland. Book of abstracts, p. 129
241. Nikolaenko T., Hizhnyi Yu., Nedilko S. Effect of point defects on luminescence excitation in AWO_4 ($A = \text{Zn, Cd}$) crystals. *10-th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO 2009*. October 22-25, 2009, Kyiv, Ukraine. Scientific works, p. 122
242. Kolobanov V. N., et al. Optical properties of cadmium and zinc tungstate single crystals. *Proceedings of the 5th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications*, Moscow State Univ., Moscow, 2000, p. 648-652.
243. Nikolaenko T. N., Hizhnyi Yu. A., Nedilko S. G. Theoretical investigation of the optical and luminescence properties of ZnWO_4 and CdWO_4 . *Proceedings of International Conference SCINT 2005, Alushta, Ukraine, September, 19-23, 2005*, Editors A. Gektin, B. Grinyov, ISC, Kharkov, 2006, p. 40-43.

244. Liu Y., et al. Analysis of Raman spectra of ZnWO_4 single crystals. *Journal of applied physics* 64.9 (1988): 4651-4653.
245. Mikhailik V. B., et al. Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations. *Journal of applied physics* 97.8 (2005): 083523.
246. Mikhailik V. B., et al. Optical and luminescence studies of ZnMoO_4 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 562.1 (2006): 513-516.
247. Батенчук М.М. Красный компонент свечения в CdWO_4 и ZnWO_4 . *Физическая электроника* 30 (1985): 111-114.
248. Hizhnyi Yu. A., Nedilko S. G. Ab-initio investigation of luminescence centres in tungstate crystals. *Proceedings of International Conference SCINT 2005, Alushta, Ukraine, September, 19-23, 2005*. Editors A. Gektin, B. Grinyov, ISC, Kharkov, Ukraine, 2006, p. 358-361
249. Kolobanov V. N., et al. Optical and luminescent properties of anisotropic tungstate crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 486.1-2 (2002): 496-503.
250. Spassky D. A., et al. Electronic structure and luminescence mechanisms in ZnMoO_4 crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23.36 (2011): 365501.
251. Savon A.E., et al. Energy transfer to the luminescence centers in CaMoO_4 and SrMoO_4 single crystals at low temperatures. *IV International Workshop "Physical aspects of the luminescence of complex oxide dielectrics"*. 3-8 October 2011, Partenit, Ukraine. Book of Abstracts, p. 421
252. Hizhnyi Yu., Nedilko S. Electronic structure, optical properties and mechanisms of luminescence of ZnMoO_4 , $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)$ and $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ molybdate crystals. *International Scientific Workshop "Oxide Materials for*

Electronic Engineering (OMEE - 2009). June 22-26, 2009, Lviv, Ukraine.
Book of abstracts, p. 83.

253. Hizhnyi Y., et al. Spectroscopic properties of self-activated molybdate crystals. *18th International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*. 20-27 September 2007 Beregove, Ukraine. Book of abstracts, p. 96
254. Hizhnyi Y., et al. Electronic structure and spectroscopic properties of self-activated molybdate crystals. *International Conference "Functional Materials"*. 01-06 October 2007, Partenit, Crimea, Ukraine. Book of abstracts, p. 384
255. Kebabcioglu R., Müller A. SCCM MO calculations on the ions WX_2^{-4} , MoX_2^{-4} and VX_3^{-4} ($X = O, S, Se$). *Chemical Physics Letters* 8.1 (1971): 59-62.
256. Jitsuhiro S., et al. Theoretical study on the ground and excited states of the chromate anion CrO_4^{2-} . *The Journal of chemical physics* 101.2 (1994): 1029-1036.
257. Spassky D., et al. Luminescence investigation of zinc molybdate single crystals. *Physica Status Solidi (a)* 206.7 (2009): 1579-1583.
258. Nikl M., et al. Excitonic emission of scheelite tungstates AWO_4 ($A = Pb, Ca, Ba, Sr$). *Journal of luminescence* 87 (2000): 1136-1139.
259. Mikhailik V. B., et al. Radiative decay of self-trapped excitons in $CaMoO_4$ and $MgMoO_4$ crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.46 (2005): 7209.
260. Васильев А. Н., Михайлин В. В. Введение в спектроскопию твердого тела. М.: Издательство МГУ, 1987. 192 с.
261. Spasskii D. A., et al. Luminescence peculiarities and optical properties of $MgMoO_4$ and $MgMoO_4: Yb$ crystals. *Optics and Spectroscopy* 106.4 (2009): 556-563.

262. Spassky D. A., et al. Excitation energy transfer to luminescence centers in $M^{II}MoO_4$ ($M^{II} = Ca, Sr, Zn, Pb$) and Li_2MoO_4 . *Journal of Luminescence* 186 (2017): 229-237.
263. Hizhnyi Yu., et al. Mechanisms of the excitation energy transfer in A_nXO_4 crystals ($A = Li, Ca, Sr, Zn, Cd, Pb$; $X = Mo, W$; $n = 1, 2$). *9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015)*. 20-25 September, 2015 Tartu, Estonia. Book of Abstracts, p. Mo-O-2
264. Hizhnyi Yu., et al. Mechanisms of the excitation energy transfer in molybdates $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Zn, Cd, Pb$). *The 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (V IWASOM)* 19-24 July 2015 Gdańsk, Poland. Book of Abstracts, p. 58
265. Hizhnyi Yu., et al. Excitation energy transfer mechanisms in $M^{II}MoO_4$ molybdate crystals. *XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals*. September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine. Book of Abstracts, p. 82
266. Hizhnyi Yu., et al. Mechanisms of the excitation energy transfer in molybdate crystals. *The 16th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science (SPO 2015)*. 22-25 October 2015, Kyiv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 46-47
267. Xu Chao, et al. Luminescence properties of hierarchical $CaMoO_4$ microspheres derived by ionic liquid-assisted process. *Journal of Luminescence* 129.5 (2009): 474-477.
268. Spassky D., et al. Emission centers in $ZnMoO_4$: influence of growth conditions and decay characteristics. *Optical Materials* 59 (2016): 66-69.
269. Dujardin C., et al. Luminescence properties and scintillation mechanisms of cerium- and praseodymium-doped lutetium orthoaluminate. *Journal of Physics: Condensed Matter* 9.24 (1997): 5229.
270. Nikl M. Energy transfer phenomena in the luminescence of wide band-gap scintillators. *Physica Status Solidi (a)* 202.2 (2005): 201-206.

271. Mürk V., et al. A study of electron excitations in and single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* 9.1 (1997): 249.
272. Israeli M., Kristianpoller N. UV excitation spectra of thermoluminescence in KCl and NaCl. *Solid State Communications* 9.20 (1971): 1749-1753.
273. Kristianpoller N. UV excitation spectra of thermoluminescence in quartz. *Solid state communications* 48.7 (1983): 621-623.
274. Mürk V., Namozov B., Yaroshevich N. Complex oxides: Electron excitations and their relaxation. *Radiation measurements* 24.4 (1995): 371-374.
275. Volnyanskii M. D., et al. Charge transport in PbMoO₄ crystals. *Physics of the Solid State* 46 (2004): 2012-2014.
276. Ziman J. M. Electrons and Phonons. The Theory of Transport Phenomena in Solids. Oxford University Press. London, 1960. 566 p.
277. Hizhnyi Yu., et al. Origin of luminescence in ZnMoO₄ crystals: Insights from spectroscopic studies and electronic structure calculations. *Journal of Luminescence* 211 (2019): 127-137.
278. Hizhnyi Y., et al. Role of defects in luminescence of ZnMoO₄ crystals. *Joint Conference Phosphor Safari and the 6th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (PS-IWASOM)*. 9-14 July, 2017, Gdansk, Poland. Book of Abstracts, p. 127
279. Hizhnyi Yu., et al. Luminescence Mechanisms in ZnMoO₄ Scintillation Crystals. *XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXIII ISSSMC)*. 20 - 25 September, 2017, Kyiv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 57
280. Spassky D. A., et al. Low temperature luminescence of ZnMoO₄ single crystals grown by low temperature gradient Czochralski technique. *Optical Materials* 34.11 (2012): 1804-1810.
281. Ivleva L. I., et al. Growth and properties of ZnMoO₄ single crystals. *Crystallography Reports* 53.6 (2008): 1087-1090.

282. Hizhnyi Yu. A., Nedilko. S. G. Investigation of the luminescent properties of pure and defect lead tungstate crystals by electronic structure calculations. *Journal of luminescence* 102 (2003): 688-693.
283. Spassky D. A., et al. Trap centers in molybdates. *Optical Materials* 35.12 (2013): 2465-2472.
284. Nedilko S., et al. Luminescence spectroscopy and electronic structure of the PbMoO_4 and Pb_2MoO_5 single crystals. *Optical materials* 36.10 (2014): 1754-1759.
285. Volnyanskaya I. P., et al. Electron paramagnetic resonance and partial density of states of copper impurity ions in Pb_2MoO_5 crystals. *Physics of the Solid State* 57.7 (2015): 1399-1406.
286. Hizhnyi Yu., et al. Electronic structure and luminescence properties of Cu-doped Pb_2MoO_5 crystals. *9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015)*. 20-25 September, 2015 Tartu, Estonia. Book of Abstracts, P. We-P-7
287. Hizhnyi Yu., et al. Spectroscopy, electronic structure and luminescence origin of PbMoO_4 and Pb_2MoO_5 crystals. *International Conference "Functional Materials" (ICFM-2013)*. 29 September – 05 October 2013, Partenit, Crimea, Ukraine, Abstracts, p. 342
288. Kajitani T., Itoh M. Time-resolved composite nature of the self-trapped exciton luminescence in PbMoO_4 . *Physica Status Solidi c* 8.1 (2011): 108-111.
289. Groenink J. A., Blasse G. Some new observations on the luminescence of PbMoO_4 and PbWO_4 . *Journal of Solid State Chemistry* 32.1 (1980): 9-20.
290. Bernhardt H. Investigations of the orange luminescence of PbMoO_4 crystals. *Physica Status Solidi. A, Applied Research* 91.2 (1985): 643-648.
291. Spassky D. A., et al. Optical and luminescent properties of the lead and barium molybdates. *Radiation Measurements* 38.4-6 (2004): 607-610.

292. Tyagi M., Desai D. G., Sabharwal S. C. New observations on the luminescence of lead molybdate crystals. *Journal of luminescence* 128.1 (2008): 22-26.
293. Folkerts H. F., Zuidema J., Blasse G. The luminescence of Pb^{2+} in lead compounds with one-dimensional chains. *Solid state communications* 99.9 (1996): 655-658.
294. Van Loo W. Luminescence of lead molybdate and lead tungstate. I. Experimental. *Physica Status Solidi (a)* 27.2 (1975): 565-574.
295. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия: общие вопросы спектроскопии. ЛИБРОКОМ. Москва, 2017. 236 с.
296. Itoh M. Luminescence study of self-trapped excitons in CdMoO_4 . *Journal of luminescence* 132.3 (2012): 645-651.
297. Takano S., et al. Growth of high-quality single crystals of lead molybdate. *Journal of Crystal Growth* 24 (1974): 437-440.
298. Fujita M., et al. Exciton transition and electronic structure of PbMoO_4 crystals studied by polarized light. *Physica Status Solidi (b)* 247.2 (2010): 405-410.
299. Chukova O., Nedilko S. Study of RE-impurity effects on exciton luminescence of PbWO_4 single crystals grown by Czochralski method. *Optical Materials* 35.9 (2013): 1735-1740.
300. Hizhnyi Yu. A., et al. Electronic structure and optical properties of Li_2MoO_4 and ZnMoO_4 crystals. *XIII International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"*, 24-27 October 2017, Kyiv, Ukraine. Proceedings, p. 109-110
301. Hizhnyi Yu., et al. Mechanisms of luminescence and excitation energy transfer in Li_2MoO_4 scintillation crystals: insights from complex experimental and computational studies. *The 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8)*. 9-14 June 2019, Wroclaw, Poland, Book of Abstracts, p. O-9

302. Hizhnyi Yu., et al. Revealing the role of defects in the luminescence processes in Li_2MoO_4 crystals by complex experimental and computational studies. *XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*. 25-30 August 2019, Odesa, Ukraine, Book of Abstracts, p. 76
303. Hizhnyi Yu., Nedilko S., Tupitsyna I. Revealing the role of defects in scintillation processes by theoretical studies of the electronic structure. *International school-seminar for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications"*. 5-8 September 2018, Kharkiv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 4-6
304. Hizhnyi Yu. A., et al. Influence of point defects on the electronic structure and luminescence properties of Li_2MoO_4 crystals. *10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation*. 9-14 August 2018, Prague, Czech Republic. Book of Abstracts, p. 113
305. Chen Peng, et al. Bridgman growth and luminescence properties of Li_2MoO_4 single crystal. *Materials Letters* 215 (2018): 225-228.
306. Kim Hong Joo, et al. Search for New Molybdenum-Based Crystal Scintillators for the Neutrino-Less Double Beta Decay Search Experiment. *Crystal Research and Technology* 54.11 (2019): 1900079.
307. Hermanowicz K., et al. Optical properties of chromium (III) in trigonal $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ and monoclinic $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ hosts. *Journal of luminescence* 92.1-2 (2000): 151-159.
308. Hizhnyi Yu., et al. Spectroscopic studies of polycrystalline $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}$ compound as new material for micro-and nano-sized cryogenic fluorescence thermometer. *Sensor Letters* 8.3 (2010): 425-430.
309. Chen Y., et al. Communicating Two States in Perovskite Revealed by Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy. *Scientific reports* 8.1 (2018): 1-7.

310. Stanculescu A., et al. Investigation of emission properties of doped aromatic derivative organic semiconductor crystals. *Journal of crystal growth* 310.7-9 (2008): 1765-1771.
311. Barinova O., et al. Solid solution $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ crystal growth and characterization. *Journal of Crystal Growth* 468 (2017): 365-368.
312. Chen Peng, et al. Crystal defects of Li_2MoO_4 scintillators grown by Bridgman method. *Journal of Crystal Growth* 500 (2018): 80-84.
313. Barinova O., et al. Properties of Li_2MoO_4 single crystals grown by Czochralski technique. *Journal of crystal growth* 401 (2014): 853-856.
314. Barinova O. P., et al. Growth of Li_2MoO_4 crystals from activated water solutions. *Glass and Ceramics* 72.11-12 (2016): 425-429.
315. Chirila M. M., et al. Identification of trapping sites for OH^- molecular ions in CdWO_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61.11 (2000): 1871-1876.
316. Howarth A. J., et al. Efficient extraction of sulfate from water using a Zr-metal-organic framework. *Dalton Transactions* 45.1 (2016): 93-97.
317. Park S., Vogt T. Luminescent phosphors, based on rare earth substituted oxyfluorides in the $\text{A}(1)_{3-x}\text{A}(2)_x\text{MO}_4\text{F}$ family with $\text{A}(1)/\text{A}(2) = \text{Sr, Ca, Ba}$ and $\text{M} = \text{Al, Ga}$. *Journal of luminescence* 129.9 (2009): 952-957.
318. Hizhnyi Yu. A., et al. Structure of the fluorine states in cadmium molybdate host studied by the electronic band structure calculations of CdMoO_4 , $\text{CdMoO}_4\text{:F}$ and CdMoO_3F_2 crystals. *Computational Materials Science* 87 (2014): 12-18.
319. Hizhnyi Yu., et al. Electronic structures of CdMoO_4 , $\text{CdMoO}_4\text{:F}$ and CdMoO_3F_2 crystals. *The European Materials Research Society Spring Meeting 2013 (EMRS Spring 2013), Symposium T: Advances and enhanced functionalities of anion-controlled new inorganic materials. 27 – 31 May 2013, Strasbourg, France, Book of Abstracts, p. 12*

320. Sun H., et al. Origin of the improved photo-catalytic activity of F-doped ZnWO₄: A quantum mechanical study. *Journal of Solid State Chemistry* 183.12 (2010): 3052-3057.
321. Itoh M., Kajitani T. Decay kinetics of the triplet luminescence from self-trapped excitons in CdMoO₄ and ZnWO₄. *Physica Status Solidi (b)* 248.2 (2011): 422-425.
322. Kotlov A., et al. Excited states of molybdenum oxyanion in scheelite and wolframite structures. *Radiation measurements* 42.4-5 (2007): 767-770.
323. Mikhailik V. B., et al. Studies of electronic excitations in MgMoO₄, CaMoO₄ and CdMoO₄ crystals using VUV synchrotron radiation. *Physica Status Solidi (b)* 242.2 (2005): R17-R19.
324. Blasse G., et al. Ba₂WO₃F₄, a new fluorotungstate with high luminescence efficiency. *Journal of luminescence* 29.4 (1984): 497-499.
325. Hizhnyi Yu., et al. Electronic structure and optical properties of ABP₂O₇ double phosphates. *Radiation measurements* 42.4-5 (2007): 719-722.
326. Bojko V., et al. Electronic structure and optical properties of ABP₂O₇ double phosphates. *6th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR-2006)*. June 19-23, 2006, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 34
327. Hizhnyi Yu. A., et al. The electronic structure and optical properties of ABP₂O₇ (A= Na, Li) double phosphates. *Optical Materials* 30.5 (2008): 687-689.
328. Hizhnyi Yu., et al. Electronic structure and optical properties of Ti-doped phosphate crystals. *Materials Science and Engineering: B* 144.1-3 (2007): 7-10.
329. Nedilko S., et al. Electronic structure and optical properties of NaTi₂(PO₄)₃ phosphate materials. *2nd International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM-2008)*. July 13-17, 2008, Gdansk, Poland. Book of Abstracts, p. 2-P-8

330. Sidike A., Kusachi I., Yamashita N. Yellow fluorescence from baghdadite and synthetic $\text{Ca}_3(\text{Zr,Ti})\text{Si}_2\text{O}_9$. *Physics and Chemistry of Minerals* 32.10 (2006): 665-669.
331. Wong W. C., et al. Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons. *Physical Review B* 51.9 (1995): 5682.
332. Karpov I. I., Grechushnikov B. N., Bagdasarov Kh. S.. Investigation of luminescence in yttrium-aluminium garnet crystals with titanium impurity by the method of polarized luminescence. *Kristallografiya* 23.6 (1978): 1216-1221.
333. Nedilko S., et al. Luminescent monitoring of metal dititanium triphosphates as promising materials for radioactive waste confinement. *Journal of nuclear materials* 385.2 (2009): 479-484.
334. Zatonovsky I. V., et al. Partial Substitution of Potassium with Sodium in the $\text{K}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ Langbeinite-Type Framework: Synthesis and Crystalline Structure of $\text{K}_{1.75}\text{Na}_{0.25}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$. *ChemistryOpen* 7.7 (2018): 504.
335. Belli P., et al. Development of enriched $^{106}\text{CdWO}_4$ crystal scintillators to search for double β -decay processes in ^{106}Cd . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 615.3 (2010): 301-306.
336. Hizhnyi Yu., Nedilko S., Nikolaenko T. VUV-excited luminescence of Bi^{3+} -doped CdWO_4 single crystals. *Photon Science 2011. HASYLAB Annual Report*, p. 1789. URL: https://photon-science.desy.de/annual_report/files/2011/20111789.pdf (дата звернення: 03.09.2020).
337. Hizhnyi Yu., Nedilko S., Nikolaenko T. Effect of Cr and Ni impurities on the luminescence processes in ZnWO_4 and CdWO_4 crystals. *The 11th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications SCINT 2011*. 11 - 16 September 2011, Giessen, Germany. Program and Abstracts, p. P2.2

338. Mazurak Zb., Blasse G., Liebertz J. The luminescence of the scheelite $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry* 68.1 (1987): 181-184.
339. Wiegel M., Blasse G. The luminescence properties of octahedral and tetrahedral molybdate complexes. *Journal of Solid State Chemistry* 99.2 (1992): 388-394.
340. Hizhnyi Yu., et al. Electronic Structure and Luminescence Spectroscopy of $\text{M}'\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}' = \text{Li, Na, K}$), $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ Molybdates. *Solid State Phenomena*. 200 (2013): 114-122.
341. Hizhnyi Yu., et al. Electronic Structure and Luminescence Mechanisms in $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$ Molybdates. *2012 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE 2012)*. 3 - 7 September 2012, Lviv, Ukraine. Proceedings, p. 135-136
342. Tang P., Holzwarth N. A. W. Electronic structure of FePO_4 , LiFePO_4 , and related materials. *Physical Review B* 68.16 (2003): 165107.
343. Timmermans C. W. M., Blasse G. The luminescence of some oxidic bismuth and lead compounds. *Journal of Solid State Chemistry* 52.3 (1984): 222-232.
344. Xue Fei, et al. Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of BiPO_4 nano-cocoons and nanorods with different phases. *Journal of Solid State Chemistry* 182.6 (2009): 1396-1400.
345. Wang Y., Li R. K. d-d Transitions of Fe^{3+} ions in Fe-doped $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystal. *Optical Materials* 32.10 (2010): 1313-1316.
346. Pott G. T., McNicol B. D. The phosphorescence of Fe^{3+} ions in oxide host lattices. Zero-phonon transitions in $\text{Fe}^{3+}/\text{LiAl}_5\text{O}_8$. *Chemical Physics Letters* 12.1 (1971): 62-64.
347. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (b)* 15.2 (1966): 627-637.

348. Davis E. A., Mott. N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine* 22.179 (1970): 0903-0922.
349. Hizhnyi, Yu. A., et al. Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals BiPO_4 , $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ and $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$. *Journal of alloys and compounds* 614 (2014): 420-435.
350. Hizhnyi Yu., et al. Origin of intrinsic luminescence of bi-containing polycrystalline powders. *The 10th International Conference "Electronic processes in organic and inorganic materials" (ICEPOM-10)*. 23-27 May 2016, Ternopil, Ukraine. Book of Abstracts, p. 67
351. Chornii V., et al. Influence of the impure fluorine ions on the electronic structure and optical properties of cadmium molybdate compounds. *The European Materials Research Society Spring Meeting (EMRS 2014), Symposium E: Defect-induced effects in nanomaterials*. 26-30 May 2014, Lille, France. Book of Abstracts, p. 27
352. Hizhnyi Yu., et al. Spectroscopy, electronic structure and luminescence origin of Bi-containing oxide crystals. *17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL 2014)*. 13-18 July 2014, Wroclaw, Poland. Book of Abstracts, p. P-14
353. Hizhnyi Yu., et al. Electronic structure and origin of luminescence in Bi-containing phosphates and molybdates. *XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions*. 16 – 20 September, 2013, Kazan, Russia, Book of Abstracts, p. 110
354. Hizhnyi Yu., et al. Luminescence spectroscopy, electronic structure and origin of luminescence in Bi-containing phosphates and molybdates. *XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*. 22 – 29 September, 2013, Beregove, Crimea, Ukraine, Book of Abstracts, p. 129

355. Hizhnyi Yu., et al. Electronic structure, luminescence spectroscopy and origin of luminescence in Bi-containing phosphates and molybdates. *4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (4th IWASOM)*. 14 – 19 July 2013, Gdansk, Poland, Book of Abstracts, p. 57
356. Hizhnyi Yu., et al. Electronic structure and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals. *The 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing radiation (LUMDETR 2012)*. 10-14 September 2012, Halle, Germany. Book of Abstracts, p. O-Thu-18
357. Hizhnyi Yu A. Origin of intrinsic luminescence in oxide crystals containing Bi cations and XO₄ (X= P, Mo, W) molecular anionic groups. *Functional materials* 22.4 (2015): 440-445.
358. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М. Наука, 1966. 398 с.
359. Van Loo W. Luminescence decay of lead molybdate and lead tungstate – A descriptive model. *Journal of Luminescence* 10.4 (1975): 221-235.
360. Guan M., et al. A host crystal for the rare-earth ion dopants: synthesis of pure and Ln-doped urchinlike BiPO₄ structure and its photoluminescence. *Crystal Growth and Design* 8.8 (2008): 2694-2697.
361. Moncorge R., Boulon G., Denis J.-P. Fluorescence properties of bismuth-doped LaPO₄. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12.6 (1979): 1165.
362. Wang D., Wang Yu. Luminescence properties of LaPO₄:Tb³⁺,Me³⁺ (Me = Gd, Bi, Ce) under VUV excitation. *Materials Research Bulletin* 42.12 (2007): 2163-2169.
363. Nedilko S., et al. Luminescence spectroscopy and electronic structure of Eu³⁺-doped Bi-containing oxide compounds. *Functional materials* (2013).
364. Hizhnyi Yu., Chornii V., Terebilenko K., Nedilko S. VUV spectroscopy and electronic structure of Eu³⁺-doped Bi-containing molybdates. *17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*. Sep. 5-10, 2010, Annecy, France. Book of Abstracts, p. 56

365. Hizhnyi Yu.A., et al. Luminescence of $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ Crystals doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} and Er^{3+} ions. *First International Conference on Luminescence of Lanthanides (ICLL 2010)*. 5-9 September 2010, Odesa, Ukraine. Book of Abstracts, p. 121
366. Hizhnyi Yu., et al. Luminescence spectroscopy of Ln-doped Bi-containing phosphates and molybdates. *Radiation Measurements* 90 (2016): 314-318.
367. Souza E. R., et al. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. *Journal of luminescence* 130.2 (2010): 283-291.
368. Dorenbos P. Lanthanide charge transfer energies and related luminescence, charge carrier trapping, and redox phenomena. *Journal of alloys and compounds* 488.2 (2009): 568-573.
369. Chornii V., et al. Luminescence properties of the langbeinite-type $K_2X^{III}Zr(PO_4)_3$ ($X^{III} = Tm, Er, Bi$) crystals. *The 15th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science (SPO 2014)*. 23-26 October 2014, Kyiv, Ukraine. Scientific works, Part I, p. 87-88
370. Hizhnyi Yu., et al. Electronic structure and VUV spectroscopy of $KZr_2(PO_4)_3$, $KBiZr(PO_4)_3$ and ZrP_2O_7 crystals. *The third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM-2011)*. 17–22 July 2011, Gdańsk, Poland. Book of Abstracts, p. 47
371. Hizhnyi Yu., et al. Luminescence spectroscopy and electronic structure of $KZr_2(PO_4)_3$, $KBiZr(PO_4)_3$ and ZrP_2O_7 crystals. *XX International School-Seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*. 20-27 September 2011, Beregove, Crimea, Ukraine. Book of Abstracts, p. 92
372. Hizhnyi, Yu, et al. Luminescence spectroscopy and electronic structure of ZrP_2O_7 and $KZr_2(PO_4)_3$ crystals. *Radiation measurements* 56 (2013): 397-401.

373. Nedilko S., et al. Possibility of application of ZrP_2O_7 and $KZr_2(PO_4)_3$ intrinsic luminescence for monitoring of γ -irradiation. *Sensor Letters* 11.10 (2013): 1937-1944.
374. Nedilko S., et al. Spectroscopy of alkaline-zirconium phosphates as materials for luminescent monitoring of radioactive waste. *European Material Research Society Spring Meeting (EMRS), Symposium N: Nuclear materials IV*. Jun 7-11, 2010, Strasbourg, France. Abstracts, p. 2
375. Hizhnyi Yu. Luminescence spectroscopy and electronic structure of Zr- and Bi-containing phosphate crystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics* 17.1 (2016): 32-38.
376. 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. *Журнал Прикладной Спектроскопии* 55.5 (1991): 838-844.
377. Неділько С.Г. Спектрально-люмінесцентні прояви комплексних молекулярних центрів випромінювання в неорганічних діелектричних кристалах. *Доповіді НАН України. Фізика*, 3 (1999): 83-90.
378. Cazorla C. The role of density functional theory methods in the prediction of nanostructured gas-adsorbent materials. *Coordination Chemistry Reviews* 300 (2015): 142-163.
379. Borysiuk V., Nedilko S., Hizhnyi Yu., Shyichuk A. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on carbon nanostructures surface: a DFT study. *III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and Sorption Processes and Technologies”*. 12-14 December 2017, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts, p. 61
380. Hizhnyi Yu., Borysiuk V., Nedilko S., Shyichuk A. Theoretical modeling of transition metals tetroxoanions adsorption on N(B)-doped single-walled carbon nanotubes and graphene. *19th Conference on Dynamical Processes in*

Excited States of Solids (DPC'16). 17-22 July 2016, Paris, France. Book of Abstracts, p. 132

381. Borysiuk V., Hizhnyi Yu., Nedilko S., Shyichuk A. Computational studies of the XO_4^{2-} -molecular oxyanions adsorption characteristics on the surface of pristine and N(B)-doped SWCNTs and graphene. *The 17th International Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science" (SPO 2016)*. 27-30 October 2016, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts, p. 194
382. Hizhnyi Yu., et al. Interaction of K_2CrO_4 Oxide Nanoparticles with Carbon Nanostructures. *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. 22-24 Apr. 2020, Kyiv, Ukraine. Proceedings, p. 263-267.
383. Borysiuk V., Nedilko S., Hizhnyi Yu. Mechanisms Of CrO_4^{2-} Anions Adsorption On The Surface Of Carbon Nanostructures: A DFT Approach. *XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*. 25-30 August 2019, Odesa, Ukraine. Book of Abstracts, p. 173
384. Borysiuk V., Nedilko S., Hizhnyi Yu. Mechanisms of CrO_4^{2-} anions and K_2CrO_4 quantum dots adsorption on the surface of carbon nanostructures. *7th International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019)*. 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 467
385. Bai Lu, Zhen Zhou. Computational study of B-or N-doped single-walled carbon nanotubes as NH_3 and NO_2 sensors. *Carbon* 45.10 (2007): 2105-2110.
386. Talla J. A. First principles modeling of boron-doped carbon nanotube sensors. *Physica B: Condensed Matter* 407.6 (2012): 966-970.
387. Zhou Zh., et al. Doping effects of B and N on hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes through density functional calculations. *Carbon* 44.5 (2006): 939-947.

388. Hizhnyi Yu., et al. Computational studies of boron-and nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes as potential sensor materials of hydrogen halide molecules HX (X = F, Cl, Br). *International Journal of Quantum Chemistry* 115.20 (2015): 1475-1482.
389. Hizhnyi Yu., Nedilko S., Borysiuk V. Studies of sensing and storage capabilities of B(N)-doped carbon nanostructures by electronic structure calculations. *4th International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016)*. 24-27 August 2016, Lviv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 533
390. Hizhnyi Yu., Borysiuk V., Nedilko S., Shyichuk A. Improvement of sensing and storage capabilities of carbon nanostructures by boron and nitrogen doping. *7th International Scientific and Technical Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (SEMST-7)*. 30 May - 3 June 2016, Odessa, Ukraine. Book of Abstracts, p. 30
391. Hizhnyi Yu., Nedilko S., Borysiuk V., Shyichuk A. Computational study of CrO_4^{2-} molecular anion adsorption on the surfaces of pristine and B(N)-doped carbon nanotubes and graphene. *XII International Conference "Electronics and Applied Physics"*. 19-22 October 2016, Kyiv, Ukraine. Proceedings, p. 69-70
392. Hizhnyi Yu., Borysiuk V., Nedilko S., Shyichuk A. Theoretical prediction of storage capability of carbon nanostructures with respect to Cr(VI) molecular anions. *3rd Ukrainian-French School-Seminar "Carbon Nanomaterials: Structure and Properties"*. 25 - 27 September, 2017, Kyiv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 14
393. Borysiuk V., Nedilko S.G., Hizhnyi Yu., Shyichuk A. Computational and Experimental Studies of Adsorption of CrO_4^{2-} Molecular Anions on the Surface of Carbon Nanostructures. *2018 IEEE 8th International Conference on "Nanomaterials: Applications and Properties"*. 9-14 Sep. 2018, Zatoka, Ukraine. Book of Proceedings vol. 4, p. 04NCEE18-1.

394. Hay P. J., Wadt W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg. *Journal of Chemical Physics* 82 (1985): 270-83.
395. Pouloupoulou V. G., et al. The $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}-\text{CrO}_4^{2-}-\text{HCrO}_4^-$ system revisited. *Polyhedron* 16.3 (1997): 521-524.
396. Borysiuk V.I., Nedilko S.G., Hizhnyi Yu.A., Shyichuk A.A. DFT computational studies of Cr(VI) molecular anions adsorption on the surface of carbon nanostructures in aqueous solution. *The 18th International Young Scientists Conference “Optics and High Technology Material Science” (SPO 2017)*. 26-29 October 2017, Kyiv, Ukraine. Book of abstracts, p. 199
397. Борисюк В. І. Вплив адсорбованих атомів, молекул і їх кластерів на електронну структуру, провідність та оптичні властивості вуглецевих нанотрубок. Дис. на здоб. наук. ступ. к.ф.-м.н.: 01.04.05. КНУ ім. Т. Шевченка. Київ, 2019. 208 с.
398. Borysiuk V., Nedilko S., Hizhnyi Yu. Computational studies of adsorption characteristics of $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_4^{2-}$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) molecular anions on carbon nanostructures. *V-th International Conference “Modern Problems of Condensed Matter”*. 3-6 October 2018, Kyiv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 12
399. Hizhnyi Yu., Nedilko S., Borysiuk V., Shyichuk A. DFT computational studies of carbon nanostructures as potential sensors of oxoanions of M(VI) ($\text{M(VI)} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) metals. *8th International Scientific and Technical Conference “Sensor Electronics and Microsystem Technologies (SEMST-8)*. 28 May – 1 June 2018, Odesa, Ukraine. Book of Abstracts, p. 12
400. Borysiuk V., Hizhnyi Yu., Nedilko S., Shyichuk A. Functionalization of N(B)-doped single-walled carbon nanotubes and graphene by the XO_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cr}, \text{MO}, \text{W}$) oxyanions. *VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2016”*. 6-10 June 2016, Kharkiv, Ukraine. Book of Abstracts, p. 134

401. Xu H., Wang Y. Crystallization sequence and microstructure evolution of Synroc samples crystallized from $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ melts. *Journal of Nuclear Materials* 279.1 (2000): 100-106.
402. Crannell B. S., et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Management* 20.2-3 (2000): 135-148.
403. Ewing R. C., Lutze W. High-level nuclear waste immobilization with ceramics. *Ceramics international* 17.5 (1991): 287-293.
404. Zhang, Y., et al. Zirconolite-rich titanate ceramics for immobilisation of actinides—Waste form/HIP can interactions and chemical durability. *Journal of nuclear materials* 395.1-3 (2009): 69-74.
405. Chourasia R., et al. Crystal chemistry of immobilization of fast breeder reactor (FBR) simulated waste in sodium zirconium phosphate (NZN) ceramic matrix. *Annals of Nuclear Energy* 37.2 (2010): 103-112.
406. Scheetz B. E., et al. Sodium zirconium phosphate (NZN) as a host structure for nuclear waste immobilization: a review. *Waste Management* 14.6 (1994): 489-505.
407. Shrivastava O. P., Chourasia R., Kumar N. Crystal chemistry of immobilization of trivalent Cr and Al on ceramic matrix of sodium zirconyl phosphates. *Annals of Nuclear Energy* 35.6 (2008): 1147-1158.
408. Kumar S. P., et al. Encapsulation of heterovalent ions of two simulated high-level nuclear wastes and crystallization into single-phase NZN-based wastefoms. *Radiochemistry* 53.4 (2011): 421.
409. Ogorodnyk I. V., et al. Equilibrium langbeinite-related phosphates $\text{Cs}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Ln = Sm – Lu) in the melted systems $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LnF}_3-\text{ZrF}_4$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 63.6 (2007): 819-827.
410. Rai V. N., et al. Effect of gamma ray irradiation on optical properties of Nd doped phosphate glass. *Journal of luminescence* 130.4 (2010): 582-586.

411. Zhang G., et al. A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging. *Nature materials* 8.9 (2009): 747-751.
412. Lee J., Kotov N. A. Thermometer design at the nanoscale. *Nano Today* 2.1 (2007): 48-51.
413. Gomès S., Assy A., Chapuis P.-O. Scanning thermal microscopy: A review. *physica status solidi (a)* 212.3 (2015): 477-494.
414. Aigouy L. et al. Near-field scattered by a single nanoslit in a metal film. *Applied optics* 46.36 (2007): 8573-8577.
415. Aigouy L., et al. Strong near-field optical localization on an array of gold nanodisks. *Journal of Applied Physics* 110.4 (2011): 044308.
416. Grachev V. G., et al. Macroscopic and microscopic defects and nonlinear optical properties of KH_2PO_4 crystals with embedded TiO_2 nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 112.1 (2012): 014315.
417. Pritula I. M., et al. Some characteristic features of formation of composite material based on KDP single crystal with incorporated $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles. *Crystal Research and Technology* 49.5 (2014): 345-352.
418. Hizhnyi Yu., et al. Spectroscopic characterization of sensor materials for cryogenic fluorescence. *European Material Research Society Spring Meeting (EMRS), Symposium A: From embedded sensors to sensorial materials*. Jun 7-11, 2010, Strasbourg, France. Abstracts, p. 4
419. Hizhnyi Yu., et al. New materials for micro- and nano-sized cryogenic fluorescence thermometers based on the Cr^{3+} -doped $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ and NaAlP_2O_7 compounds. *2009 E-MRS Spring Meeting, Symposium L: Bio & Chem Sensors and Transducers: from Materials to Systems*. 8-12 June 2009, Strasbourg, France. Abstracts, p. 26
420. Hizhnyi Yu., et al. Synthesis, characterization and testing of Cr(III)-doped aluminum oxide/molybdate nanocomposites as luminescent probes for scanning thermal microscopy. *Physica Status Solidi (c)* 12.12 (2015): 1306-1312.

421. Hizhnyi Yu., et al. Synthesis, characterization and testing of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}/\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}$ nanocomposites as fluorescent particles for scanning near-field optical microscope. *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*. 21-25 September, 2015, Kyiv, Ukraine, Book of Abstracts, p. 88
422. Chornii V., et al. New materials for luminescent scanning near-Field microscopy. *Functional Materials* (2013).
423. Chornii V., et al. VUV excited luminescence of RE-doped $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ (RE = Eu, Ce, Tb) powdered crystals. *8th International Conference on F-elements*. 26-31 August 2012, Udine, Italy. Proceedings, p. OPT-180
424. Nedilko S. G., et al. Synthesis and utilization of $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles as fluorescent near-field optical sensors. *Physica Status Solidi (c)* 12.3 (2015): 282-286.
425. Спосіб видалення токсичних сполук хрому (VI) із водного середовища : пат. 137523 Україна : № u 2019 03773 ; заявл. 12.04.2019 ; опубл. 25.10.2019, Бюл. № 20/2019.
426. Reha Y., Orbak İ., Karatepe N. Factors Affecting the Adsorption of Chromium (VI) on Activated Carbon. *Journal of Environmental Science and Health A* 41 (2006): 1967-1980.
427. Chanil J., et al. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology* 106 (2013): 63–71.
428. Eichhorn S. J. Cellulose nanowhiskers: Promising materials for advanced applications. *Soft Matter*. 7 (2011): 303-307.
429. Kulterer M. R., et al. Functional polysaccharide composite nanoparticles from cellulose acetate and potential applications. *Advanced Functional Materials* 22 (2012): 1749-1753.

430. Nikolajaski M., et al. Amino-functionalized cellulose nanoparticles: Preparation, characterization, and interactions with living cells. *Macromolecular Bioscience* 12 (2012): 920-927.
431. Klemm D., et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005): 3358-3393.
432. Klemm D., et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011): 5438–5466.
433. Lin N., et al. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional materials: A review. *Nanoscale* 4 (2012): 3274–3294.
434. Zhou Y., et al. Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates *Scientific Reports* 3 (2013): 1536.
435. Sharma P. R. and Varma A.J. Functionalized celluloses and their nanoparticles: Morphology, thermal properties, and solubility studies. *Carbohydrate Polymers*. 104 (2014): 135–142.
436. Shi Z., et al. Nanocellulose electroconductive composites. *Nanoscale* 5 (2013): 3194–3201.
437. Гликман С.А. и Сомова А.И. Химия и технология производных целлюлозы, *Верхневолжское книжное издательство*, 1964. – 169 с.
438. Zugenmaier P. Crystalline cellulose and derivatives: characterization and structures. *Springer, Heidelberg*: 2008 – 285 p.
439. Kovalenko V. I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. *Rus. Chem. Rev.* 79 (2010): 231-242.
440. Terebilenko K.V., et al. Structural and optical properties of langbeinite-related red-emitting $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2:Eu$ phosphors. *RSC Advances* 10 (2020): 25763-25772