

На правах рукописи

САВОН Александр Евгеньевич

ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ ПРИ
ВОЗБУЖДЕНИИ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ОБЛАСТИ
ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Специальность 01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2012 год

Работа выполнена на кафедре Оптики и спектроскопии Физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор,
Михайлин Виталий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор,
Махов Владимир Николаевич
(Физический институт имени П.Н. Лебедева
РАН, старший научный сотрудник)

кандидат физико-математических наук,
Заднепровский Борис Иванович
(ФГУП «ЦНИИХИМ», начальник отдела)

Ведущая организация: Институт физики твердого тела РАН,
г. Черноголовка

Защита состоится «20» июня 2012 г. в 15 . 00 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д.501.001.45 на базе Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 5 (19-й корпус НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова) в аудитории 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан «17» мая 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.501.001.45 на базе МГУ имени М.В. Ломоносова

кандидат физико-математических наук

Вохник О. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Быстрое развитие науки в области поиска темной материи и регистрации редких событий требует новых высококачественных материалов для криогенных фонон-сцинтилляционных детекторов. Специфика работы в условиях низких температур ставит задачу поиска новых сцинтилляционных кристаллов, включающую выяснение физических механизмов, определяющих эффективность передачи энергии возбуждения от матрицы к центрам люминесценции, ее преобразования в люминесценцию и, как следствие, эффективность сцинтилляционного отклика именно при низких температурах.

Кристаллы молибдатов представляют обширный класс материалов, уже имеющий применение в лазерной физике, акустооптике и химической промышленности [1]. Монокристаллы молибдатов кальция, стронция, гадолиния, свинца и др., активированные ионами неодима, используются в качестве активной среды в твердотельных лазерах. Монокристаллы молибдата кальция используются в акустооптике как фильтры, а молибдата свинца – как дефлекторы и модуляторы. Молибдаты, активированные ионами европия, являются перспективными материалами для использования в качестве красных фосфоров в светоизлучающих диодах [2] и термографии [3]. Монокристаллы молибдатов со структурным типом шеелита являются перспективными для использования в качестве активной среды в рамановских лазерах [4].

В последнее время интерес к молибдатам возрос в связи с возможностью их использования в физике высоких энергий в качестве криогенных сцинтилляторов. Наличие изотопа молибдена ^{100}Mo , для которого предсказана возможность двойного безнейтринного бета распада ($0\nu 2\beta$), является преимуществом сцинтилляционных детекторов на основе соединений молибдена. Это позволяет совместить в одном материале источник и детектор редкого события, и улучшить эффективность детектора. Достоверная регистрация двойного безнейтринного бета распада позволила бы определить массу нейтрино, что является одной из важных задач в современной экспериментальной физике [5-8].

К настоящему времени наиболее исследованными с точки зрения люминесцентных свойств являются кристаллы молибдатов со структурным типом шеелита. Изучение люминесцентных и сцинтилляционных свойств монокристаллов молибдатов с кристаллической структурой, отличной от шеелита, началось совсем

недавно, что связано, в частности, с трудностями роста данных монокристаллов необходимого оптического качества.

Еще одной трудностью для исследователей является отсутствие расчетов энергетических зон таких сложных соединений как молибдаты. Первые теоретические расчеты электронной структуры молибдатов появились лишь в конце прошлого века (для ряда молибдатов со структурой шеелита), в то время как для молибдатов, кристаллизующихся в других структурных типах, такие расчеты до последнего времени не проводились. При этом появившиеся недавно расчеты зон выполнены разными методами, и их результаты сильно отличаются, что определяет необходимость подтверждения результатов расчетов с использованием экспериментальных результатов. В дальнейшем результаты таких расчетов могут быть использованы для изучения процессов релаксации энергии в молибдатах.

В настоящей работе был проведен анализ процессов релаксации энергии и ее переноса к центрам свечения в ряде молибдатов при возбуждении синхротронным излучением (СИ) в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ). ВУФ область является наиболее информативной для исследования таких процессов в широкозонных диэлектриках. СИ является наиболее эффективным и удобным источником в этой области спектра, так как имеет интенсивный непрерывный спектр излучения, высокую степень линейной поляризации и временную структуру в субнаносекундном диапазоне. В работе исследованы молибдаты с общей формулой $MeMoO_4$ ($Me=Ca, Sr, Zn$), а также Li_2MoO_4 и $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$. Отличия в катионном составе и в симметрии кристаллической структуры исследованных молибдатов определяет разнообразие их люминесцентных и оптических свойств. Проведен анализ эффективности преобразования энергии возбуждения в кванты люминесценции в зависимости от катиона с учетом особенностей строения энергетических зон кристаллов.

Основные цели и задачи работы, изложенной в настоящей диссертации – исследование процессов излучательной и безызлучательной релаксации электронных возбуждений с учетом особенностей электронного строения энергетических зон в ряде молибдатов $MeMoO_4$ ($Me=Ca, Sr, Zn$), а также Li_2MoO_4 и $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$. Особое внимание уделяется особенностям этих процессов в условиях низких температур, что обуславливается перспективой применения данных соединений в криогенных фонон-сцинтилляционных детекторах.

Основная методика исследования – люминесцентная спектроскопия при возбуждении синхротронным излучением с энергией фотонов, соответствующей

области фундаментального поглощения исследуемых кристаллов, а также анализ экспериментальных результатов с использованием ряда теоретических моделей.

Основные результаты, полученные в диссертации

- В спектрах люминесценции молибдатов со структурным типом шеелита (катионы Ca, Sr) зарегистрирована одна широкая полоса во всем диапазоне исследованных энергий возбуждающего излучения и температуры. Сделано заключение, что люминесценция вызвана свечением автолокализованного экситона (АЛЭ) на оксианионном комплексе MoO_4^{2-} .

- В спектрах люминесценции молибдатов с катионами Zn, Li и LiZn при низких температурах зарегистрировано две перекрывающиеся полосы. Сделан вывод, что обе полосы являются собственной люминесценцией и могут быть вызваны свечением экситонов с электронной компонентой, автолокализованной на разных возбужденных триплетных термах комплекса MoO_4^{2-} .

- На основе аппроксимации пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в приближении кинетики первого порядка определены параметры ловушек. Сделан вывод, что пики ТСЛ вызваны температурным освобождением дырок, автолокализованных на ионах кислорода.

- С использованием системы кинетических уравнений, проведено моделирование температурной зависимости процессов релаксации энергии в кристалле. Проведена оценка концентрации заполненных ловушек под действием ВУФ и рентгеновского излучений в CaMoO_4 и ZnMoO_4 . Показано, что в оптически более совершенных кристаллах концентрация заполненных ловушек выше, чем в кристаллах с центрами окраски.

- На основе совместного анализа экспериментальных спектров отражения молибдатов и предоставленных результатов расчета плотности электронных состояний (DOS) молибдатов, определены ширины запрещенных зон исследованных соединений.

- Впервые показано, что электронная структура зоны проводимости оказывает существенное влияние на формирование спектров возбуждения люминесценции молибдатов.

- С использованием данных по возбуждению ТСЛ определена энергия порога создания разделенных электрон - дырочных пар. Установлено, что наблюдаемый порог соответствует электронным переходам с потолка валентной зоны на верхнюю подзону зоны проводимости (ЗП), сформированную в основном состояниями $\text{Mo } 4d$.

Энергетические потери, наблюдаемые ниже порога, связаны с безызлучательной релаксацией автолокализованной дырки (АЛД) и электрона.

Научная новизна работы

Исследование процессов, определяющих эффективность переноса энергии на центры свечения в диэлектриках, в условиях низких температур - новая задача в области физики сцинтилляторов. Большинство экспериментальных результатов, представленных в диссертационной работе, было получено впервые. Определены значения ширины запрещенной зоны молибдатов. Впервые было показано влияние структуры энергетических зон на формирование спектров возбуждения люминесценции молибдатов. Систематически изучены процессы релаксации энергии в молибдатах при энергии возбуждения, соответствующей ВУФ диапазону. Полученные результаты были использованы для оценки потенциала исследованных соединений для использования в качестве криогенных сцинтилляторов.

Практическая значимость работы определяется перспективой использования кристаллов молибдатов в фонон-сцинтилляционных детекторах редких событий. Изотоп ^{100}Mo , в высокой естественной концентрации присутствующий в рассматриваемых соединениях, является одним из наиболее вероятных источников процесса двойного безнейтринного бета-распада ($0\nu 2\beta$). Возможность совмещения в одном материале источника и детектора события является преимуществом сцинтилляционных детекторов на основе соединений молибдена, поскольку позволяет повысить эффективность регистрации события. Проведенное в работе изучение эффективности процессов переноса энергии на центры свечения при возбуждении в области энергий, соответствующих конечным этапам релаксации высокоэнергетических электронных возбуждений, позволило сделать предположение о перспективности использования исследованных молибдатов в таких детекторах. Полученные в работе результаты могут быть использованы для целенаправленного поиска новых материалов или улучшения свойств уже существующих.

Личный вклад автора

Участие в цикле экспериментальных исследований на современных установках по спектроскопии твердого тела, в том числе с использованием СИ. Создание программного обеспечения и автоматизация эксперимента на установке по спектроскопии твердого тела отдела физических проблем квантовой электроники НИИЯФ МГУ. Обработка и анализ полученных результатов. Моделирование процессов релаксации возбуждений в молибдатах.

Достоверность результатов

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается использованием современного оборудования, применением отработанных методик проведения измерений и обработки результатов, а также наличием серий взаимно-дополняющих экспериментов. Достоверность результатов моделирования обеспечивается прямым сравнением с экспериментальными результатами.

Апробация работы и публикации

По теме диссертации опубликована 21 научная работа, из них 4 – статьи в реферируемых журналах. Результаты работы были представлены на 14 российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Объем работы составляют 237 страниц текста, включающих 102 рисунка, 11 таблиц и 195 ссылок на литературу. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении кратко обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель работы, показана научная новизна работы. Приведено краткое содержание работы по главам.

Глава 1. Обзор современных исследований в области люминесценции молибдатов

В первой главе изложены основные результаты исследований в области люминесценции рассматриваемого ряда молибдатов. Приведены литературные данные по кристаллической и электронной структуре исследуемых кристаллов. Кратко изложена физика люминесценции в неорганических сцинтилляторах, рассмотрен процесс формирования светового выхода. Описан принцип работы криогенных фонон-сцинтилляционных болометров и процесс двойного безнейтринного бета-распада. Приводятся основные модели, используемые для анализа полученных экспериментальных результатов.

Основные выводы первой главы:

- Расчеты зонной структуры проводились лишь для отдельных представителей молибдатов. При этом расчеты, проведенные разными методами для SrMoO_4 , противоречат друг другу. В частности, это относится к вопросу о вкладе катионных состояний в формирование энергетических зон кристаллов. Вопрос о вкладе катионных состояний в формирование зоны проводимости представляет особый интерес, поскольку именно с переходами на катионные состояния объясняется порог создания разделенных электрон – дырочных пар. Таким образом, существенной проблемой является верификация результатов расчетов с использованием данных эксперимента.
- Собственная люминесценция молибдатов вызвана свечением автолокализованных экситонов на комплексе MoO_4^{2-} . Большинство авторов приходят к выводу, что спектр люминесценции молибдатов имеет более сложный характер и в разных работах выделяют до четырех элементарных полос люминесценции. В ряде случаев помимо собственной люминесценции наблюдалась дополнительная полоса в длинноволновой области. По природе длинноволновой полосы до сих пор не сложилось определенной точки зрения. Так, в некоторых работах низкоэнергетическая полоса люминесценции отнесена к излучению, связанному с

дефектами кристаллической структуры, в других же был сделан вывод, что обе полосы люминесценции являются собственной люминесценцией молибдатов. Центрами свечения, по-видимому, служат оксианионные комплексы, находящиеся в состояниях с разной симметрией. Более сложная структура спектра люминесценции (до четырех полос свечения) связывается с наличием одного синглетного и трех триплетных экситонов при излучательной релаксации экситона на комплексе MoO_4^{2-} . По мнению разных авторов, к снятию вырождения триплетных уровней может приводить понижение симметрии излучающего центра как вследствие проявления эффекта Яна-Теллера, так и за счет сжатия MoO_4 – комплекса кристаллическим полем вдоль одной из осей кристаллов.

- Лишь единичные работы посвящены изучению спектров возбуждения молибдатов, измеренных в области фундаментального поглощения. При этом анализ таких спектров представляет особый интерес, так как они несут информацию об особенностях переноса энергии на центры свечения на конечных этапах релаксации высокоэнергетических возбуждений, и является важным для оценки потенциала использования кристаллов в качестве сцинтилляторов.
- Наиболее исследованным на момент начала работы над диссертацией, являлся молибдат кальция CaMoO_4 . Именно этот монокристалл оценивается в ряде работ как наиболее перспективный для использования в экспериментах по поиску редких событий [9]. Однако существенным недостатком CaMoO_4 является наличие у катиона изотопа ^{48}Ca , который является источником радиоактивного распада, что создает неустраняемый фон при регистрации. На роль криогенных детекторов претендуют и другие соединения молибдатов, по большей части которых литературные данные на момент написания диссертационной работы ограничиваются незначительным количеством публикаций.

Глава 2. Техника и методика эксперимента

Во второй главе приведены описания экспериментальных установок, на которых были выполнены основные измерения. Измерение спектров возбуждения люминесценции и оптического отражения в области энергий 4-40 эВ, спектров свечения люминесценции в области энергий 2-4 эВ, а также кривых и спектров ТСЛ молибдатов проводилось на установке Superlumi (DESY, Гамбург, Германия) [10].

Измерения также проводились на лабораторной установке отдела физических проблем квантовой электроники НИИЯФ МГУ на основе спектрографа LOT-Oriel MS-

257. Установка предназначена для исследования спектральных и кинетических характеристик люминесценции кристаллофосфоров при возбуждении УФ-излучением и позволяет регистрировать спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов в диапазоне температур 80-350 К, получать кинетику затухания люминесценции от микросекундного (> 1 мкс) диапазона, имеет возможность регистрации спектров пропускания, а также кривых и спектров ТСЛ образцов.

Изложены принципы работы программного обеспечения, разработанного автором для автоматизации эксперимента на данной лабораторной установке. Было написано в общей сложности четыре программы. Две на языке программирования C++: программа MyThermoTools для работы с термоконтроллером и программа MyRegOfEx для работы с первичным монохроматором и люминатором. Третья программа – программа автоматической регистрации сигнала CCD-матрицы спектрографа на языке Basic Andor, которая работает в паре с одной из двух выше упомянутых. И четвертая программа SpectreProcessing на языке программирования C#, предназначенная для обработки серий спектров люминесценции, измеренных при различных длинах волн возбуждения или при различных температурах.

Во второй главе также приведены характеристики исследованных образцов. В работе в общей сложности исследованы восемь кристаллов: два монокристалла молибдата цинка ($ZnMoO_4$ №1 выращен в Москве в ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, $ZnMoO_4$ №2 - в ИНХ СО РАН, Новосибирск), три монокристалла молибдата кальция, молибдат стронция (все ИОФ им. А.М. Прохорова РАН), монокристаллы молибдата лития (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва) и литий-цинка (ИНХ СО РАН, Новосибирск). Все монокристаллы выращены с использованием различных модификаций метода Чохральского.

Отметим, что температурный диапазон исследований в настоящей работе ограничен температурой 4.2 К, тогда как использование сцинтилляторов предполагается при температурах порядка нескольких десятков мК. Однако, как показывают исследования температурной зависимости светового выхода различных сцинтилляторов (CaF_2 , $CaWO_4$), величина, полученная для температуры 4.2 К не изменяется (в пределах ошибки измерений) при дальнейшем понижении температуры до нескольких десятков мК (рабочая температура криогенных фонон-сцинтилляционных детекторов) [11, 12].

Глава 3. Исследование люминесцентных свойств молибдатов

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования люминесцентных свойств рассматриваемого ряда молибдатов. Рассмотрена эволюция люминесценции молибдатов с понижением температуры от 300 К до 10 К. Установлена природа центров люминесценции, проанализированы возможные причины наблюдения сложной структуры спектров люминесценции для ряда молибдатов с кристаллической решеткой, отличной от шеелита. Проведены исследования ТСЛ молибдатов. Обсуждаются природа ловушек и причины температурных изменений люминесцентных свойств.

У молибдатов со структурным типом шеелита была зарегистрирована одна элементарная полоса люминесценции, которая описывается функцией Гаусса, независимо от энергии возбуждающего излучения во всем исследованном температурном диапазоне. Времена затухания наблюдаемой люминесценции в исследуемых образцах превышают период следования импульсов возбуждающего излучения (200 нс) и соответствуют микросекундному диапазону. Сделано заключение, что люминесценция вызвана свечением АЛЭ на оксианионном комплексе MoO_4^{2-} . Положение максимума люминесценции и ее ширина на полувысоте (FWHM) для исследуемого ряда молибдатов приведены в таблице 1.

С понижением температуры интенсивность люминесценции всех исследованных образцов значительно увеличивается, при этом уменьшается FWHM. Такое поведение типично для материалов с собственной люминесценцией [13]. Сужение спектра сопровождается смещением максимума интенсивности в низкоэнергетическую область. При понижении температуры от 300 К до 10 К данное смещение составляет порядка 0.1 эВ и обуславливается уменьшением колебательной энергии излучающих оксианионных комплексов в кристаллической решетке [14].

В спектрах люминесценции молибдатов с кристаллической решеткой, отличной от шеелита, при низких температурах наблюдались две сильно перекрывающиеся полосы. Дополнительная высокоэнергетическая полоса наиболее различима в спектре люминесценции молибдата цинка, образец №2.

Таблица 1 – Положение максимума собственной люминесценции и FWHM для ряда молибдатов при возбуждении в области фундаментального поглощения

Кристалл	T, К	$E_{\text{макс люм}}$, эВ	FWHM, эВ
CaMoO ₄ №1	300	2.27	0.77
	10	2.18	0.62
SrMoO ₄	300	2.32	0.79
	10	2.26	0.59
ZnMoO ₄ №2	300	2.20	0.80
	10	1.93, 2.45	0.58, 0.60
Li ₂ MoO ₄	10	2.12, 2.71	0.58, 0.50
Li ₂ Zn ₂ (MoO ₄) ₃	300	2.0	0.81
	10	1.98, 2.47	0.57, 0.57

На рис.1 представлены спектры люминесценции монокристалла ZnMoO₄ №2 при разных энергиях возбуждения при T = 7 К. Во вставке к рис. 1 показан спектр люминесценции при T=300 К, представляющий собой одну элементарную широкую полосу с максимумом интенсивности при 2.2 эВ.

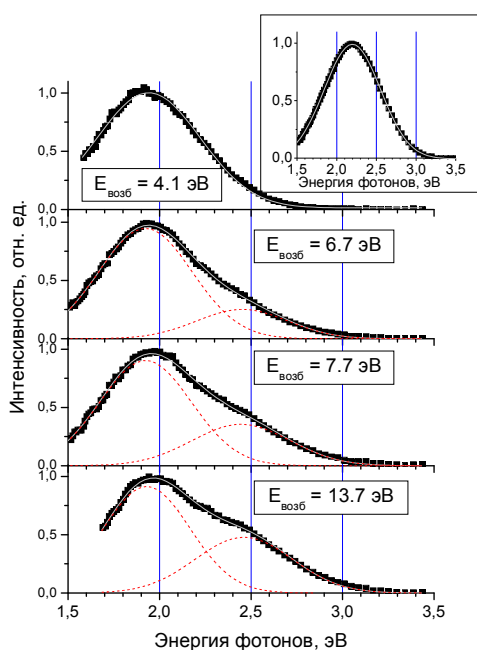


Рис. 1. Люминесценция ZnMoO₄ №2 при разных энергиях возбуждения и ее разложение на элементарные полосы (функции Гаусса), T=7 К. Во вставке спектр люминесценции ZnMoO₄ №2 при E_{возб}=4.1 эВ, T=300 К (квадраты) и ее аппроксимация единичным гауссианом (линия)

С охлаждением образца до T = 7 К спектр люминесценции становится неэлементарным, состоящим из двух перекрывающихся полос: высокоэнергетической с максимумом при 2.45 эВ и FWHM 0.6 эВ и низкоэнергетической с максимумом при 1.93 эВ и FWHM 0.58 эВ. Относительный вклад полос зависит от энергии возбуждения. Высокоэнергетическая полоса становится более интенсивной с увеличением энергии возбуждения до 8 эВ, и ее вклад в спектр люминесценции (площадь под кривой) достигает значений 60% относительно вклада низкоэнергетической полосы.

Температурная зависимость интенсивности люминесценции показала, что высокоэнергетическая полоса наблюдается только при T < 55 К (см. рис. 2).

Аппроксимация формулой Мотта позволяет получить энергию активации температурного тушения данной полосы 15 мэВ. Тушение сопровождается соответствующим ростом интенсивности низкоэнергетической полосы, что

свидетельствует о перераспределении энергии возбуждения между центрами свечения в $ZnMoO_4$ (см. вставку на рис. 2). Спектры возбуждения обеих полос люминесценции $ZnMoO_4$ практически совпадают в области энергий выше 9 эВ, что указывает на одинаковый тип переноса энергии от разделенных электрон-дырочных пар на центры свечения. Высказывается ряд предположений о природе данных полос. Наиболее вероятным предполагается, что обе полосы люминесценции вызваны свечением АЛЭ с электронной компонентой, локализованной на разных триплетных состояниях MoO_4 комплекса. Расщепление триплетных уровней в молибдатах обычно объясняется эффектом Яна-Теллера [15]. Однако нельзя исключать влияния кристаллического поля на расщепление этих триплетных уровней, так как MoO_4 -комплексы в структуре $ZnMoO_4$ существенно искажены.

Дополнительная высокоэнергетическая полоса в спектре люминесценции наблюдалась при низких температурах также у молибдатов лития и лития-цинка, кристаллическая структура которых также характеризуется наличием искаженных MoO_4 -тетраэдров. Это наблюдение свидетельствует в пользу того, что сложная структура в молибдатах с кристаллической структурой, отличной от шеелита, связана с расщеплением возбужденного состояния за счет воздействия кристаллического поля искаженных MoO_4 - комплексов.

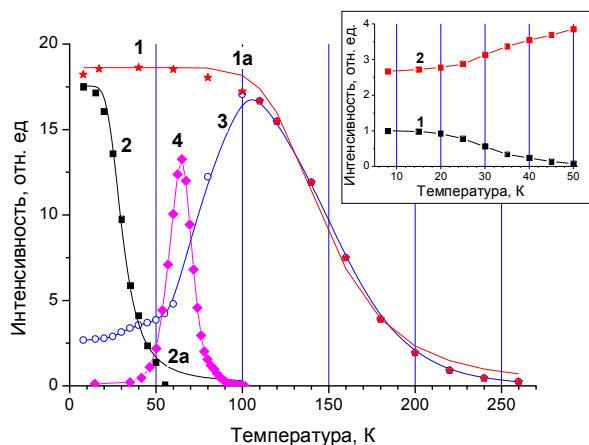


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности низкоэнергетической полосы люминесценции $ZnMoO_4$ при $E_{возб}=4.1$ эВ (1) и $E_{возб}=11$ эВ (3) и высокоэнергетической полосы при $E_{возб}=11$ эВ (2). Кривые 1а и 2а – аппроксимация кривых 1 и 2 с помощью формулы Мотта. Кривая 4 - ТСЛ. Во вставке: температурная зависимость высокоэнергетической (1) и низкоэнергетической (2) полос люминесценции при $E_{возб}=11$ эВ при реальном соотношении интенсивностей полос

Температурная зависимость низкоэнергетической полосы люминесценции $ZnMoO_4$ может быть аппроксимирована формулой Мотта, когда энергия возбуждающего излучения соответствует области первого пика возбуждения (рис. 2, кривая 1а). Энергия активации процесса внутрицентрального тушения, полученная из аппроксимации, составляет 96 мэВ. С увеличением энергии возбуждающего излучения интенсивность низкоэнергетической полосы люминесценции молибдата цинка значительно уменьшается при $T < 100$ К (рис. 2, кривая 3).

Данный эффект связан с присутствием в кристалле дополнительного безызлучательного канала релаксации энергии при низких температурах. Таким каналом может являться захват носителей заряда на ловушках. При последующем нагревании кристалла захваченные электроны и дырки освобождаются и дают вклад в пик ТСЛ, который коррелирует с изменением интенсивности люминесценции (рис. 2, кривые 3 и 4).

ТСЛ наблюдалась у всех исследуемых кристаллов, кроме молибдата лития-цинка. Наиболее детальное исследование кривых ТСЛ было проведено для кристаллов молибдата цинка, кальция и стронция. Крайне слабый сигнал ТСЛ у молибдата лития не позволил провести подробный анализ природы ловушек в этом кристалле.

Профиль пиков ТСЛ был аппроксимирован с использованием модели, предполагающей, что свободные носители заряда с большей вероятностью связываются в экситон, чем попадают на ловушку (т.н. кинетика первого порядка) [16]. В таблице 2 приведены параметры аппроксимации пиков ТСЛ молибдатов.

Полученные значения частотных факторов необычно малы. Известно, что частотный фактор ловушки не должен превышать частоту оптических фононов 10^{14} c^{-1} , и обычно частотные факторы ловушек составляют 10^{11} - 10^{13} c^{-1} [17, 18]. Однако в литературе малые значения частотных факторов ловушек уже наблюдались ранее для вольфрамата свинца ($\approx 10^3 \text{ c}^{-1}$) [19] и вольфрамата кадмия ($\approx 10^4 \text{ c}^{-1}$) [20]. Вольфраматы обладают многими общими люминесцентными свойствами с молибдатами, в частности природа собственной люминесценции у них одинакова. По аналогии с результатами работ по вольфраматам может быть сделан вывод, что и в исследованных молибдатах ловушками являются кислородные узлы кристаллической решетки. Таким образом, при низких температурах происходит автолокализация дырок на ионах кислорода.

В пользу того, что ловушками является регулярная структура кристаллов, а не дефекты или же примеси, свидетельствует зависимость интенсивности пиков ТСЛ от оптического качества образцов. Для образцов ZnMoO_4 и CaMoO_4 было обнаружено, что в оптически более совершенных кристаллах наблюдается более интенсивная ТСЛ.

Таблица 2. Параметры ловушек в ряде молибдатов, полученные из аппроксимации пиков ТСЛ в приближении кинетики первого порядка

Кристалл	$E_{\text{возб}}$, эВ	Глубина ловушки, мэВ	Температура максимума пика, К	Частотный фактор ловушек, с^{-1}
ZnMoO_4	13.8	40, 67	60, 73	34, 777
CaMoO_4	13.8	158, 181	155, 196	1138, 236
SrMoO_4	13.8	22, 33	27, 33	1420, 3580
Li_2MoO_4	10.8		35	

Была изучена относительная интенсивность люминесценции кристаллов при различных энергиях возбуждения. На рис. 3а показана диаграмма интенсивности люминесценции исследованного ряда молибдатов, измеренной в одинаковых условиях при $T=10\text{ К}$ в первом пике возбуждения.

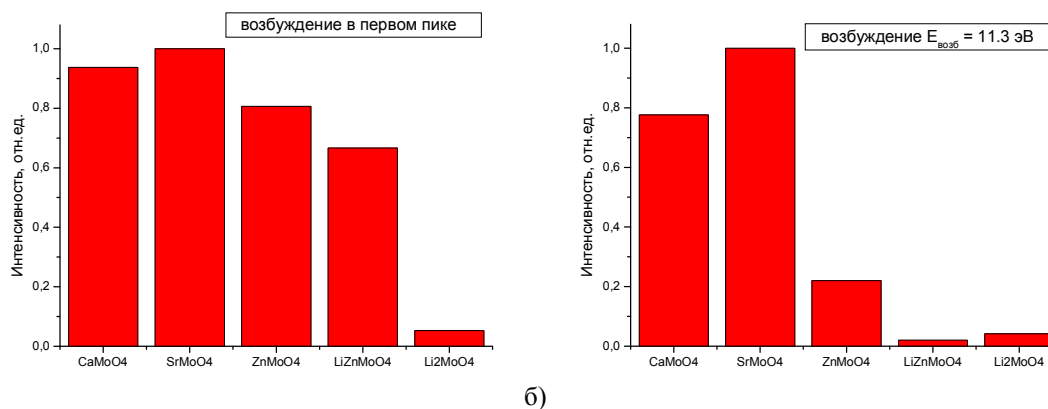


Рис. 3. Диаграмма интенсивности люминесценции молибдатов, измеренной в одинаковых условиях при $T=10\text{ К}$ а) в первом пике возбуждения и б) при межзонном возбуждении (11.3 эВ)

Наиболее интенсивной люминесценцией при возбуждении в области первого пика возбуждения обладают молибдаты со структурным типом шеелита: молибдаты кальция и стронция. Молибдаты с кристаллической структурой, отличной от шеелита, уступают в интенсивности свечения. Так как при возбуждении в области первого пика происходит прямое создание экситонов, то интенсивность люминесценции при таком возбуждении свидетельствует об эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценцию комплексами MoO_4 в данных соединениях. Таким образом, наиболее эффективным оказывается центр люминесценции в кристаллах со структурным типом шеелита. Возможным объяснением может являться симметрия комплекса MoO_4 . Именно в соединениях со структурой шеелита симметрия наиболее высокая и MoO_4 тетраэдры наименее искаженные. Искажение тетраэдров вызвано лишь незначительным сжатием вдоль оси z . В кристаллах со структурным типом, отличным от шеелита, MoO_4 тетраэдры искажены сильнее, в элементарной ячейке их может быть

несколько типов. Отметим, что эффективность люминесцентных центров в Li_2MoO_4 из приведенного на рис. 3 сравнения оценить нельзя, так как низкая интенсивность люминесценции молибдата лития вызвана процессом внутрицентрового температурного тушения, который имеет место даже при $T=10$ К.

На рис. 3б представлена диаграмма интенсивности люминесценции молибдатов при межзонном возбуждении. Под действием возбуждающего излучения происходит создание разделенных электрон-дырочных пар и их последующая миграция на центры свечения. Таким образом, полученная диаграмма свидетельствует не только об эффективности центров люминесценции, но и об эффективности процесса переноса энергии на центры свечения. Видно, что эффективность процесса переноса энергии при низких температурах в молибдатах со структурой, отличной от шеелита, значительно меньше, чем у молибдатов-шеелитов. Данный результат может объясняться тем, что автолокализация дырок с большей вероятностью происходит на искаженных MoO_4 – комплексах, которые характерны для кристаллической структуры молибдатов цинка, лития и лития-цинка.

Отметим, что существование АЛД при низких температурах будет отрицательно влиять на сцинтилляционные свойства молибдатов, особенно с искаженным MoO_4 - комплексом, при работе в условиях низких температур.

Глава 4. Численное моделирование процессов релаксации энергии в ZnMoO_4 и CaMoO_4

В четвертой главе приводятся результаты математического моделирования процессов релаксации энергии возбуждения в кристаллах на примере молибдатов цинка и кальция. На основе теоретической модели, учитывающей ряд процессов, происходящих в кристалле под действием возбуждающего излучения, проведено моделирование следующих экспериментов:

- Облучение монокристалла ZnMoO_4 №1 в течение 510 сек рентгеновским излучением энергии 24 кэВ при температуре 26 К с последующим линейным нагревом образца со скоростью 0.169 К/сек (начало нагрева в момент времени $t=900$ сек от начала облучения кристалла).
- Облучение монокристаллов ZnMoO_4 №1 и ZnMoO_4 №2 в одинаковых условиях в течение 530 сек ВУФ – излучением энергии 13.8 эВ при температуре 12 К с последующим линейным нагревом образцов со скоростью 0.163 К/сек (начало нагрева в момент времени $t=920$ сек от начала облучения кристалла).

- Облучение монокристаллов CaMoO_4 №1 и CaMoO_4 №3 в одинаковых условиях в течение 1200 сек ВУФ излучением энергии 13.8 эВ при температуре 13 К с последующим линейным нагревом образцов со скоростью 0.134 К/с (начало нагрева в момент времени $t=1200$ сек от начала облучения кристалла).

Модель, с использованием которой проводилась аппроксимация экспериментального результата, предполагает, что под действием возбуждающего излучения в кристалле возможно создание разделенных электрон-дырочных пар, а также прямое создание экситонов. В процессе миграции разделенных носителей заряда по кристаллу возможен захват дырок на ловушки с последующим тепловым освобождением, а также возможен процесс образования вторичных экситонов при связывании свободных электрона и дырки. Экситоны могут релаксировать излучательно, либо безызлучательно в результате процесса внутрицентрального температурного тушения.

Данная модель позволила оценить концентрацию ловушек в молибдатах цинка и кальция. Экспериментальный результат и теоретический расчет - временная зависимость интенсивности люминесценции ZnMoO_4 №1 при рентгеновском и ВУФ источнике возбуждения, представлены на рис. 4 и рис. 5 соответственно. Математическое моделирование и визуализация численного решения проводились в системе компьютерной алгебры Mathematica 7.2.

Предложенная кинетическая модель релаксации энергии в кристалле позволяет качественно описать основные особенности экспериментальных результатов. На основе результатов моделирования сделано предположение, что наблюдаемая фосфоресценция ZnMoO_4 №1 в эксперименте с рентгеновским возбуждением объясняется наличием дополнительных мелких ловушек, не дающих вклад в основной пик ТСЛ.

Моделирование позволило оценить концентрации заполненных ловушек в момент прекращения возбуждающего излучения. Значения варьируются от 65 ppm до 2000 ppm и увеличиваются в ряду CaMoO_4 №1, CaMoO_4 №3, ZnMoO_4 №1, ZnMoO_4 №2 при возбуждении излучением ВУФ-диапазона. Большие значения концентраций заполненных ловушек для кристалла молибдата цинка (2000 ppm) значительно превышают концентрации примесей. Результаты масс-спектроскопического анализа показали, что наибольшее включение примесей в данном кристалле составляет 200 ppm (ионы вольфрама). К тому же тот факт, что в оптически более совершенном кристалле ZnMoO_4 №2 концентрация заполненных ловушек оказалась больше, чем у ZnMoO_4 №1 в 3 раза, позволяет сделать вывод о том, что ловушками носителей заряда является

регулярная структура кристаллов, а не примеси. Результат согласуется с предположением об автолокализации дырок именно на регулярной кристаллической структуре в молибдатах.

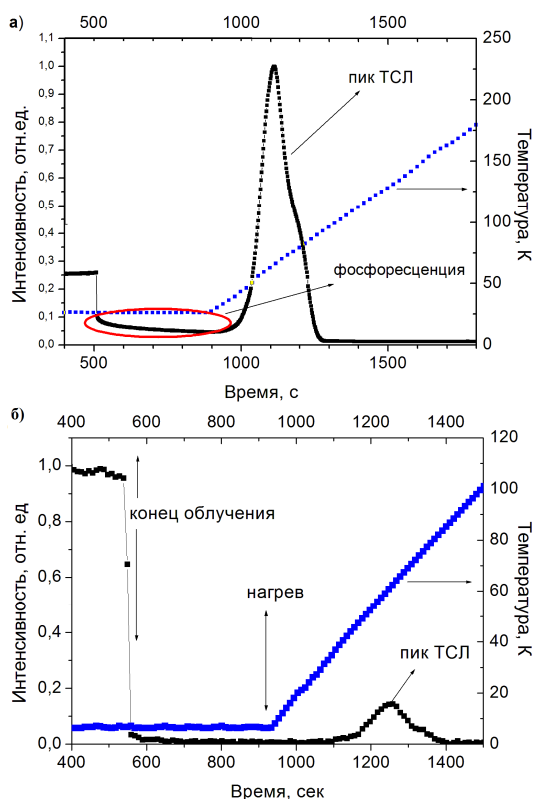


Рис. 4. Люминесценция и термостимулированная люминесценция $ZnMoO_4$ №1 при возбуждении а) рентгеновским излучением, б) ВУФ-излучением

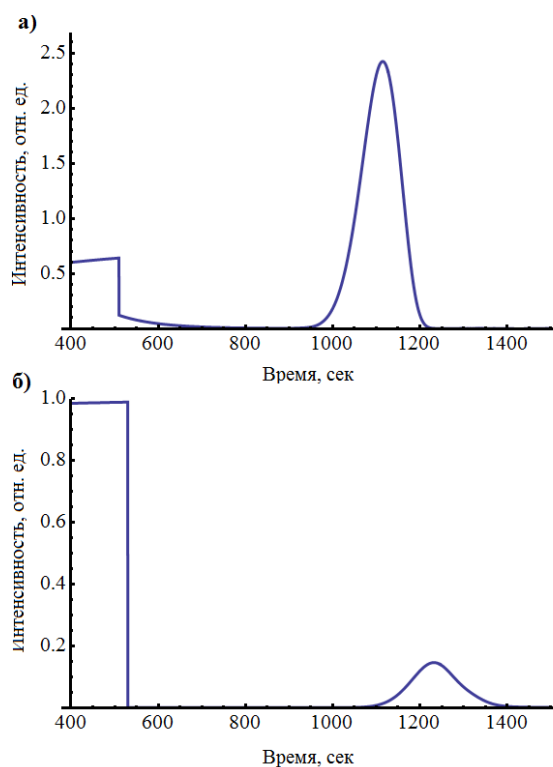


Рис. 5. Теоретический расчет стационарной люминесценции $ZnMoO_4$ №1 и пика ТСЛ а) при рентгеновском источнике возбуждения, б) при возбуждении ВУФ-излучением

Глава 5. Анализ особенностей переноса энергии на центры свечения в молибдатах с учетом их электронной структуры

В пятой главе на основе теоретических расчетов энергетических зон молибдатов, а также на основе совместного анализа теоретически рассчитанных и экспериментально полученных спектров отражения определены ширины запрещенных зон исследуемых соединений. Определено влияние структуры энергетических зон кристаллов на формирование спектров возбуждения люминесценции. Для анализа использовались спектры возбуждения, исправленные с учетом факторов приповерхностных потерь и потерь на отражение, и несущие информацию о процессах, происходящих в объеме кристалла (т.н. объемный квантовый выход) [16].

При анализе были использованы результаты теоретических расчетов плотности электронных состояний (DOS), проведенные с использованием полнопотенциального

линейного метода присоединенных плоских волн (FLAPW). Расчеты были проведены и предоставлены кандидатом физ.-мат. наук Ю. А. Хижным и доктором физ.-мат. наук С. Г. Неделько (Киевский Национальный Университет им. Т. Шевченко).

Известно, что ширина запрещенной зоны, полученная из расчетов FLAPW, как правило, недооценена и требует дополнительной корректировки с использованием данных эксперимента [21, 22]. Для этой цели из DOS были рассчитаны спектры отражения. Поскольку экспериментальные спектры отражения были измерены без контроля ориентации кристаллографических осей образцов относительно электрического вектора E падающего СИ, то отражение было рассчитано для поляризаций E вдоль трех кристаллографических осей кристалла и затем усреднено.

Корректировка ширины запрещенной зоны проводилась с помощью «scissor» оператора Δ , при этом электронные состояния зоны проводимости смещались высокоэнергетическую область на значение оператора. Значение Δ подбиралось таким образом, чтобы имело место наилучшее совпадение основных пиков и провалов теоретически рассчитанных спектров отражения и экспериментально измеренных. На рис. 6. представлены результаты такой корректировки на примере спектров отражения молибдатов кальция и стронция.

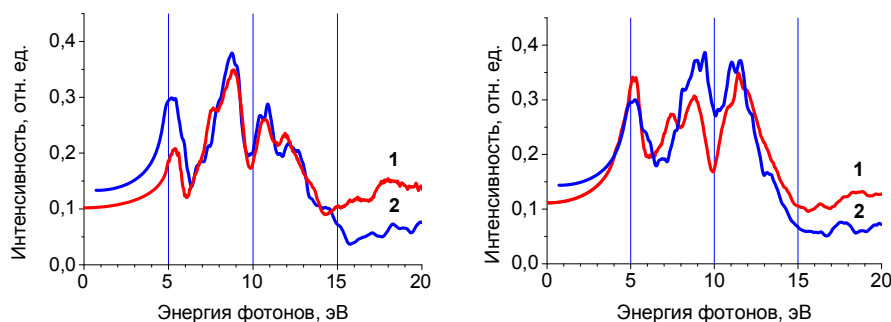


Рис. 6. Экспериментальные (1) и теоретически рассчитанные (2) спектры отражения SrMoO_4 (слева) и CaMoO_4 (справа)

Полученные в результате корректировки значения ширины запрещенных зон исследуемых молибдатов представлены в таблице 3.

Экспериментальные спектры возбуждения люминесценции были откорректированы с учетом энергетических потерь на отражение и так называемых приповерхностных потерь, когда мигрирующие по кристаллу электрон-дырочные пары имеют вероятность выйти на поверхность кристалла и безызлучательно аннигилировать. В рамках диффузионной модели приповерхностных потерь экспериментально измеренный спектр возбуждения люминесценции области ФП может быть представлен в виде [16]:

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

где R - отражение, K - поглощение, L - длина диффузии, а η_{vol} – так называемый объемный квантовый выход, или спектр возбуждения, определяемый процессами, происходящими в объеме кристалла.

Экспериментальный спектр возбуждения люминесценции CaMoO_4 , измеренный при $T = 180 \text{ K}$, который представлен на рис. 7 вместе с объемным квантовым выходом η_{vol} , рассчитанным для нескольких длин диффузии. Выбор оптимального значения L определяется сглаживанием в спектре возбуждения люминесценции, при котором не появляются новые особенности (пики или провалы). Оптимальное значение L для молибдата кальция, также как и для молибдата цинка, составило 2 нм. Столь малые значения длин диффузии связаны с сильным электрон-фононным взаимодействием в молибдатах и согласуются с расчетами зонной структуры, которые свидетельствуют о малой дисперсии зон в области дна зоны проводимости (ЗП) и потолка валентной зоны (ВЗ).

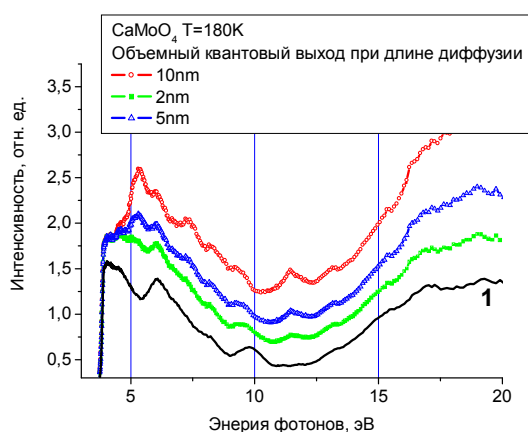


Рис. 7. Спектр возбуждения люминесценции АЛЭ молибдата кальция при $T = 180 \text{ K}$ (кривая 1) и рассчитанные спектры η_{vol} в предположении длины диффузии $L = 2, 5$ и 10 нм

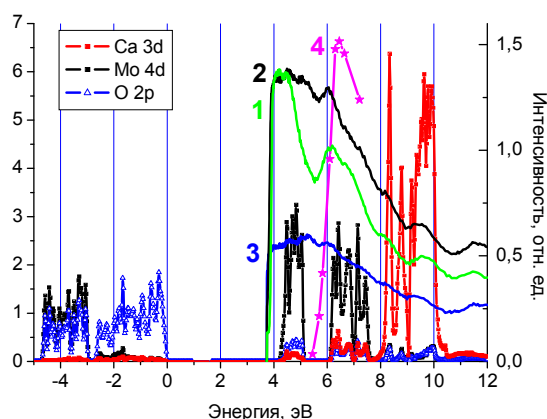


Рис. 8. Парциальные плотности электронных состояний для CaMoO_4 с исправленным значением E_g , спектры объемного квантового выхода АЛЭ, измеренные при 10 K (1), 180 K (2) и 290 K (3), а также спектр возбуждения ТСЛ (4)

Для всех исследованных молибдатов расчет зон показывает, что потолок ВЗ сформирован в основном состояниями $\text{O } 2p$ а дно ЗП - состояниями $\text{Mo } 4d$. При этом наблюдается расщепление состояний $4d$ Мо на две подзоны, сформированные орбиталями с различной симметрией (e и t_2). Электронные состояния катиона являются основным отличительным фактором в строении энергетических зон исследованных молибдатов. В молибдатах кальция и стронция наблюдается существенный вклад в

верхнюю часть ЗП (на 3-4 эВ выше ее дна) электронных состояний 3d Ca и 4d Sr соответственно. Вклад других электронных состояний катионов кальция и стронция в формирование ВЗ и ЗП незначителен. Электронные состояния Zn 3d принимают участие в формировании ВЗ молибдата цинка. Основной вклад состояний Zn 3d приходится на нижнюю часть ВЗ (на 3-4 эВ ниже ее потолка), при этом в ЗП вклад состояний Zn 3d практически отсутствует. Аналогичным образом можно описать вклад электронных состояний цинка в формирование энергетических зон кристалла молибдата лития-цинка. Вклад электронных состояний лития гораздо менее существенный, они относительно равномерно распределены по всей ВЗ и ЗП. Такой же вывод о вкладе электронных состояний лития можно сделать и для кристалла молибдата лития.

Парциальная плотность состояний с скорректированной шириной запрещенной зоны, а также объемный квантовый выход люминесценции молибдата кальция при разных температурах представлен на рис. 8. Резкий рост η_{vol} наблюдается в области 3.8 - 4.0 эВ с первым пиком при 4.0 эВ. Структура в области до значения E_g связана с возбуждением в области прямого создания экситона. Поскольку потолок ВЗ сформирован в основном состояниями O 2p а дно ЗП - состояниями Mo 4d, то, как это уже говорилось выше, экситон создается внутри оксианионного комплекса MoO_4^{2-} . После первого низкоэнергетического пика наблюдается характерный провал в интенсивности, особенно выраженный при T=10 К. Уменьшение интенсивности вызвано энергетическим зазором между 4d-орбиталями Mo с различной симметрией. Это означает, что электронные переходы с потолка ВЗ во всю ЗП имеют наибольшую вероятность в процессе возбуждения свечения АЛЭ.

Объемный квантовый выход $CaMoO_4$ существенно зависит от температуры (рис. 8). Интенсивность спектра при T = 290 К меньше приблизительно в два раза во всей области энергий по сравнению со спектром при T = 180 К. Причиной уменьшения интенсивности спектра, является процесс внутрицентрового температурного тушения.

Возбуждение ТСЛ молибдата кальция начинается с пороговой энергии 5.7 эВ (рис. 8, кривая 4). Таким образом, уменьшение интенсивности спектра возбуждения АЛЭ в области энергий от 5.7 эВ и до начала фотонного умножения вызвано наличием конкурирующих каналов релаксации энергии, связанных с созданием разделенных электрон-дырочных пар. Уменьшение интенсивности наиболее выражено при низких температурах, когда возможна автолокализация дырок. Аналогичное поведение наблюдается и в случае молибдата цинка. Таким образом, создание АЛД и захват

электронов на удаленных дефектах при низких температурах является эффективным конкурирующим безызлучательным каналом релаксации энергии в молибдатах.

Порог возбуждения ТСЛ в молибдатах существенно (на 1.5-1.9 эВ) превышает порог в спектрах возбуждения АЛЭ. По энергетическому положению порог возбуждения ТСЛ согласуется с электронными переходами с потолка ВЗ на 4d-орбитали молибдена, находящиеся в t_2 -симметрии (см рис.8 для случая CaMoO_4). Таким образом, создание разделенных электрон - дырочных пар, которые приводят к появлению ТСЛ, возможно при возбуждении электронов в верхнюю подзону ЗП.

Однако электронные переходы в нижнюю подзону ЗП не приводят к неизбежному созданию экситона с последующим высвечиванием кванта люминесценции.

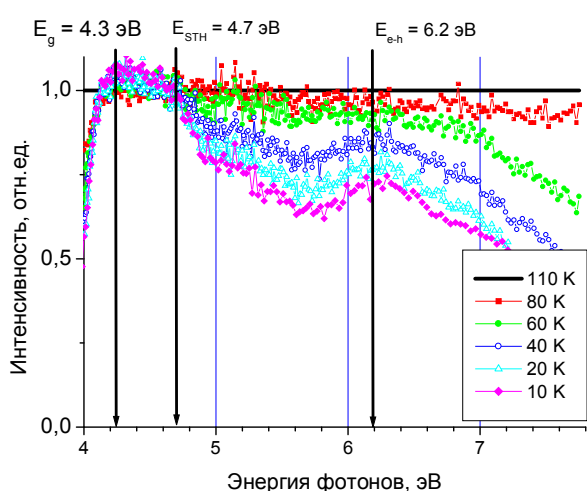


Рис. 9. Спектры возбуждения люминесценции АЛЭ ZnMoO_4 , измеренные при разных температурах. Все спектры нормированы на спектр, измеренный при $T=110$ К. Стрелками указаны значения ширины запрещенной зоны (E_g), порога создания разделенных электрон-дырочных пар, которые могут быть захвачены ловушками (E_{e-h}) и порога автолокализации дырок (E_{STH})

При анализе температурной зависимости изменений, происходящих в спектрах возбуждения люминесценции, было установлено, что при понижении температуры в спектрах наблюдаются отличия, начиная с энергии 4.7 эВ для молибдата цинка (рис. 9) и 4.5 эВ для молибдата кальция. Это, в частности, будет проявляться в отклонении температурной зависимости от описываемой формулой Мотта при энергиях возбуждения выше этих значений при низких температурах.

Таким образом, при возбуждении в области энергий 4.7 – 6.2 эВ для ZnMoO_4 и 4.5 – 5.7 эВ для CaMoO_4 уже создаются разделенные электрон-дырочные пары, которые, тем не менее, не проявляются в ТСЛ. При этом в этой области энергий с понижением температуры происходят потери энергии при создании АЛЭ. Такое поведение может быть объяснено в предположении, что при низких температурах дырка успевает автолокализоваться еще до связи с электроном в экситон. Низкая подвижность электронов, возбужденных в нижнюю подзону ЗП, которая определяется низкой дисперсией состояний в этой подзоне, не позволяет электрону уйти от дырки на расстояния, превышающие радиус сферы эффективной рекомбинации (сферы Онсагера). Взаимодействие автолокализованных дырок и низкоэнергетических

электронов не обязательно приводит к созданию экситонов или автолокализованных экситонов. В работе [23] показано, что такое взаимодействие может приводить к безызлучательной релаксации возбужденного состояния. Таким образом, при низких температурах, когда возможна автолокализация дырки, потери энергии происходят не только за счет создания АЛД и захвата электронов на удаленных дефектах, что можно наблюдать при измерении ТСЛ, но и за счет безызлучательной релаксации электрона и АЛД.

Основные параметры, полученные в ходе анализа экспериментальных спектров возбуждения люминесценции с использованием результатов расчета энергетических зон, собраны в таблице 3.

Таблица. 3. Параметры зонной структуры – рассчитанная ширина запрещенной зоны E_g^{calc} , поправочный коэффициент Δ и реальная ширина запрещенной зоны молибдатов E_g^{corr} , а также значения порогов спектров возбуждения ТСЛ E_{e-h} и порога создания автолокализованных дырок E_{STH}

	CaMoO ₄	SrMoO ₄	ZnMoO ₄	Li ₂ Zn ₂ (MoO ₄) ₃	Li ₂ MoO ₄
E_g^{corr} , эВ	4.2	4.5	4.3	4.15	5.0
E_{e-h} , эВ	5.7	6.4	6.2		
E_{STH} , эВ	4.5		4.7		

Заключение

В работе приводятся результаты комплексного исследования ряда молибдатов. Основным методом исследования была люминесцентная спектроскопия при возбуждении синхротронным излучением УФ и ВУФ диапазонов и рентгеновским излучением. Основные результаты и выводы диссертационной работы:

Спектр люминесценции молибдатов при комнатной температуре представляет собой широкую элементарную полосу, которая описывается функцией Гаусса, независимо от энергии возбуждающего излучения. В спектрах люминесценции молибдатов с кристаллической решеткой, отличной от шеелита, при низких температурах зарегистрировано две сильно перекрывающиеся полосы. Высказывается ряд предположений о природе данных полос. Наиболее вероятным предполагается, что обе полосы люминесценции вызваны свечением АЛЭ с электронной компонентой, локализованной на разных триплетных состояниях MoO₄ комплекса.

На основе теоретических расчетов энергетических зон молибдатов, а также на основе сравнения теоретически рассчитанных и экспериментальных спектров отражения определены ширины запрещенных зон исследуемых соединений. Впервые показано, что электронная структура зоны проводимости оказывает существенное влияние на формирование спектров возбуждения люминесценции молибдатов.

Установлено, что при низких температурах во всех исследованных кристаллах присутствует эффективный конкурирующий безызлучательный канал релаксации энергии, связанный с созданием АЛД. Оценка концентраций заполненных ловушек подтверждает вывод о том, что ловушками носителей заряда является регулярная структура кристаллов, а не примеси.

На основе спектров возбуждения ТСЛ сделано предположение, что создание разделенных электрон - дырочных пар, которые приводят к появлению ТСЛ, возможно при энергиях, соответствующих возбуждению электронов в верхнюю подзону ЗП.

Работа проводилась при финансовой поддержке Федерального Агентства по науке и инновациям гос. контракт №02.740.11.0546 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грантов РФФИ 11-02-01506-а, 11-02-09615-моб_з и проекта БМБФ RUS 10/037.

По теме диссертации опубликована 21 научная работа, из них 4 – статьи в реферируемых журналах:

1. *D. Spassky, A. Vasil'ev, I. Kamenskikh, V. Kolobanov, V. Mikhailin, A. Savon, L. Ivleva, I. Voronina, and L. Berezovskaya.* Luminescence investigation of zinc molybdate single crystals // *Phys. Status Solidi A.* – 2009. – Vol. 7. – 1579-1583.
2. *N.V.Bashmakova, F.A.Danevich, V.Ya.Degoda, I.M.Dmitruk, V.M. Kudovbenko, S.Yu.Kutovyi, V.V.Mikhailin, S.S.Nagorny, A.S. Nikolaiko, S. Nisi, A.A. Pavlyuk, S. Pirro, A.E. Savon, S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, D.A.Spassky, V.I. Tretyak, S.M. Vatnik, E.S. Zolotova.* Li₂Zn₂(MoO₄)₃ crystal as a potential detector for ¹⁰⁰Mo 2β – decay search // *Functional Materials.* – 2009. – Vol. 16. – 266-274.
3. *D A Spassky, A N Vasil'ev, I A Kamenskikh, V V Mikhailin, A E Savon, Yu A Hizhnyi, S G Nedilko and P A Lykov.* Electronic structure and luminescence mechanisms in ZnMoO₄ crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2011. – Vol. 23. – 365501.
4. *A.E. Savon, Д.А. Спасский, А.Н. Васильев, В.В. Михайлин.* Численное моделирование процессов релаксации энергии в монокристалле ZnMoO₄ // *Оптика и спектроскопия.* – 2012. – Том 112. – н. 1. - 75-81.

Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях:

1. *Савон А.Е., Михайлин В.В., Спасский Д.А., Баринова О.П., Курсанова С.В.* Люминесцентные свойства ряда молибдатов на основе Li₂MoO₄ Сборник тезисов международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2007”, Апрель 11-14, 2007, Москва, Россия.

2. *Mikhailin V.V., Spassky D.A., Vasil'ev A.N., Kamenskikh I.A., Kolobanov V.N., Savon A.E., Berezovskaya L.Yu., Ivleva L.I., Voronina I.S.* Luminescence investigation in ZnMoO₄ single crystals // Book of abstracts of the 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'08). 7-11 July, 2008. Lyon, France, p. 356.
3. *D. A. Spassky, A. N. Vasil'ev, I. A. Kamenskikh, V. N. Kolobanov, V. V. Mikhailin, A. E. Savon, L. Y. Berezovskaya, L. I. Ivleva, I. S. Voronina, Hizhnyi Yu.A., Nedilko S.G.* Investigation of the luminescence and optical properties of ZnMoO₄ single crystals // Book of abstracts of IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference. 19-25 October, 2008. Dresden, Germany, p.247.
4. *Башмакова Н.В., Даневич Ф.А., Дегода В.Я., Дмитрук И.М., Кутовой С.Ю., Мокина В.М., Нагорный С.С., Ниси С., Николайко А.С., Павлюк А.А., Пирро С., Савон А.Е., Спасский Д.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Третьяк В.И., Ватник С.М., Золотова Е.С.* Кристаллы Li₂Zn₂(MoO₄)₃ как детекторы для 2β экспериментов с ¹⁰⁰Mo // Тезисы международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ – 2008. 16-21 ноября, 2008. Харьков, Украина, стр. 34.
5. *Колобанов В.Н., Михайлин В.В., Савон А.Е., Спасский Д.А., Баринова О.П., Кирсанова С.В., Л.Ю. Березовская, Л.И. Ивлева, И.С. Воронина.* Люминесценция молибдатов с катионами Li, Mg и Zn // Тезисы международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ – 2008. 16-21 ноября, 2008. Харьков, Украина, стр. 77.
6. *Савон А.Е., Спасский Д.А.* Исследование люминесцентных свойств монокристалла ZnMoO₄ // Сборник тезисов международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2008”, Апрель 8-12, 2008, Москва, Россия, стр. 21.
7. *А. Савон, Д. Спасский.* Люминесцентные исследования монокристалла ZnMoO₄ // Тезисы докладов научно-технической конференции молодых ученых «Люминесцентные процессы в конденсированных средах» (ЛЮМКОС 2009), Ноябрь 17-20, 2009, Харьков, Украина, стр. 14.
8. *V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, A.N. Vasil'ev, I.A. Kamenskikh, V.N. Kolobanov, A.E. Savon, L.Yu., Berezovskaya, L.I. Ivleva, I.S. Voronina, Yu.A. Hizhnyi, S.G. Nedilko, O.P. Barinova, S.V. Kirsanova, A.A.Pavlyuk, S.F.Solodovnikov, Z.A.Solodovnikova, E.S.Zolotova.* Luminescent Properties And Electronic Structure Of The Molybdates With Lithium And Zinc Cations // Book of abstracts of the 7th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2009), July 12-17, 2009, Krakow, Poland, p. 66.
9. *D.A. Spassky, V.V. Mikhailin, A.E. Savon, L.Yu., Berezovskaya, L.I. Ivleva, Yu.A. Hizhnyi, S.G. Nedilko, O.P. Barinova, S.V. Kirsanova.* Peculiarities of energy transfer to the luminescence centers and its relation to the electronic structure in Li₂MoO₄, CaMoO₄ and SrMoO₄ // Book of Abstracts of 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010). PÉCS, Hungary 12-16 July 2010. p. A94.
10. *Михайлин В.В., Савон А.Е., Спасский Д.А.* Моделирование процессов релаксации энергии в монокристалле ZnMoO₄ // Сборник трудов конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2010» Международный оптический конгресс «Оптика – XXI век», Октябрь 18-22, 2010, Санкт-Петербург, Россия, стр. 50.
11. *О.П. Баринова, С.В. Кирсанова, Ю.В. Хоперская, В.В. Михайлин, А.Е. Савон, Д.А. Спасский.* Выращивание кристаллов парамолибдата аммония из водных растворов и исследование его люминесцентных свойств // Тезисы XIV

- Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК 2010). Декабрь 6 – 10, 2010 г, Москва, Россия.
12. *О.П. Баринова, С.В. Кирсанова, А.В. Боева, Е.М. Акимова, В.В. Михайлин, А.Е. Савон, Д.А. Спасский.* Особенности кристаллизации из водных растворов и моделирование простых гранных форм молибдата натрия // Тезисы XIV Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК 2010). Декабрь 6 – 10, 2010 г, Москва, Россия.
 13. *Савон А.Е., Спасский Д.А.* Особенности переноса энергии на центры свечения в монокристаллах CaMoO_4 и SrMoO_4 // Сборник тезисов международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2011”, Апрель 11-14, 2011г, Москва, Россия, стр. 39.
 14. *V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, A.E. Savon, E.N. Galashov, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasilyev.* Low temperature luminescence of ZnMoO_4 single crystals grown by low temperature gradient Czochralski technique // Abstracts of the 11th Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications, 11–16 September, 2011, Giessen, Germany, O2.19.
 15. *Savon A.E., Mikhailin V.V., Spassky D.A., Hizhnyi Yu.A., Nedilko S.G., Ivleva L.I.* Excitation energy transfer to the luminescence centers in CaMoO_4 and SrMoO_4 single crystals at low temperatures // Abstracts of the Satellite workshop of the Int. Conf. “Functional Materials” ICFM’2011, October 3-8, 2011, Simferopol, Ukraine, p. 421.

Цитируемая литература

- [1] *А. А. Блистанов.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / Под ред. А. А. Блистанова. – М.: МИСиС, 2007. – 432с.
- [2] *Jie Liu, Hongzhou Lian, Chunshan Shi // Optical Materials.* – 2007. – Vol. 29. – 1591-1594.
- [3] *J. Brubach, T. Kissel, M. Frotscher, et al // Journal of luminescence.* – 2011. – Vol. 131. – 559-564.
- [4] *T. T. Basiev, A. A. Sobol, Yu. K. Voronko, P. G. Zverev // Optical Materials.* – 2000. – Vol. 15. – 205-216.
- [5] *F. Boehm, P. Vogel.* Physics of Massive Neutrinos. – Cambridge, England: Cambridge Univ. Press, 1987.
- [6] *K. M. Moe // Int. J. Mod. Phys. E.* – 1993. – Vol. 2. – 507.
- [7] *Yu. G. Zdesenko // Rev. Mod. Phys.* – 2002. – Vol. 74. – 663–683.
- [8] *S. M. Bilenky // Phys. Atom. Nucl.* – 2006. – Vol. 69. – 2134–2140.
- [9] *H.J. Kim, A.N. Annenkov, R.S. Boiko, et al // IEEE Trans. On Nucl. Science.* – 2010. – Vol. 57. – N. 3.
- [10] *G. Zimmerer // Radiation Measurements.* – 2007. – Vol. 42. – 859.
- [11] *A. Alessandrello, et al // Phys. Let. B.* – 1998. – Vol. 420. – 109.

- [12] *V. B. Mikhailik, H. Kraus, S. Henry, A. J. B. Tolhurst // Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – 184308.
- [13] *G. Blasse and B. C. Grabmaier. Luminescence Materials.* – Berlin.: Springer-Verlag, 1994.
- [14] *V. B. Mikhailik, H. Kraus and D. Wahl // Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – 205110.
- [15] *T. Kajitani and M. Itoh // Phys. Stat. Sol. C.* – 2001. – Vol. 8. – 108.
- [16] *В. В. Михайлин, А. Н. Васильев. Введение в спектроскопию твердого тела.* – М.: Изд. МГУ, 1987.
- [17] *R. K. Bull // Nucl. Tracks Radiat. Meas.* – 1986. – Vol. 11. – Iss. 1-2. – 105-113.
- [18] *J. J. Brophy, R. J. Robinson // Phys. Rev.* – 1960. – Vol. 118. – 959-966.
- [19] *M. Martini, F. Meinardi, G. Spinolo, et al // Physical Review B.* – 1999. – Vol. 60. – N. 7.
- [20] *A. Vedda, F. Moretti, M. Fasoli, et al // Physical Review B.* – 2009. – Vol. 80. – Is. 4. – 1-7.
- [21] *Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, R. T. Williams // Physical Review.* – 1998. – Vol. 57. – 1273.
- [22] *V. V. Sobolev and V. V. Nemoskalenko. Electronic structure of solids in the region of fundamental absorption edge.* – Kiev: Naukova Dumka, 1992.
- [23] *A. N. Belsky, R. A. Glukhova, P. Martinc, et al // Journal of Luminescence.* – 1997. – Vol. 72-74. – 96-97.

Подписано к печати 15.05.12
Тираж 100 Заказ 97

Отпечатано в отделе оперативной печати
физического факультета МГУ