

На правах рукописи

ЛЕВУШКИНА Виктория Сергеевна

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ
КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре оптики, спектроскопии и физики наносистем физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор
Михайлин Виталий Васильевич
кандидат физико-математических наук, доцент
Каменских Ирина Александровна

Официальные оппоненты: **Смирнов Валерий Алексеевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
г. Москва, главный научный сотрудник

Данилкин Михаил Игоревич,
кандидат физико-математических наук,
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
г. Москва, старший научный сотрудник

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физики твердого тела Российской академии наук», г. Черноголовка, Московская область

Защита состоится «21» декабря 2016 г. в 16 часов 30 минут 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 Научной библиотеке МГУ имени М. В. Ломоносова и на сайтах:

https://istina.msu.ru/media/dissertations/dissertation/2bb/d66/28937552/dissertatsiya_Levushkina.V.pdf
http://www.sinp.msu.ru/ru/system/files/dissertations/dissertaciya_levushkina.pdf

Автореферат разослан «15» ноября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.501.001.45
кандидат физико-математических наук

Вохник О. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Неорганические соединения на основе сложных оксидов находят широкое применение в качестве люминесцентных материалов в различных областях, таких как медицина, безопасность, фундаментальная физика, освещение. В настоящее время прилагаются большие усилия для улучшения свойств уже существующих и поиска новых материалов. Создание кристаллов с улучшенными люминесцентными и сцинтилляционными характеристиками невозможно без знаний об их электронной и кристаллической структурах, а также об особенностях процессов переноса энергии возбуждения к центрам люминесценции. Помимо этого, улучшение характеристик люминофоров требует детального исследования природы центров свечения, а также присутствующих дефектов, которые неизбежно образуются в процессе синтеза. Такие дефекты обычно препятствуют переносу энергии к центрам свечения, что приводит к уменьшению светового выхода кристаллов.

Создание смешанных кристаллов на основе уже исследованных перспективных соединений является одним из способов контроля, изменения, а в ряде случаев и улучшения люминесцентных и сцинтилляционных свойств. Смешанные кристаллы, или твердые растворы замещения, образуются при наличии в растворе ионов одинакового заряда, имеющих достаточно близкую величину ионного радиуса. С изменением относительной концентрации замещаемых ионов происходит модификация физических характеристик материала. Как правило, такие изменения характеристик происходят по линейному закону [1]. Таким образом, одним из преимуществ смешанных кристаллов является возможность постепенного изменения свойств и получения соединений с заданными свойствами. Например, модификация ширины запрещенной зоны в смешанных кристаллах позволяет уменьшать негативное влияние на люминесцентные свойства точечных дефектов, которые, как правило, формируют дискретные энергетические уровни в запрещенной зоне [2]. В то же время некоторые характеристики, такие как световой выход люминесценции, могут изменяться нелинейно. В последние несколько лет для целого ряда смешанных кристаллов было показано увеличение светового выхода по сравнению с таковым для соединений, составляющих заданный кристалл [3]. Предполагается, что наблюдаемый эффект может быть связан с уменьшением расстояния разлета между компонентами термализованных генетических электрон-дырочных пар. Возможными причинами ограничения разлета в

смешанных кристаллах может служить образование кластеров [3], ускорение термализации за счет увеличения количества ветвей энергетических зон [3] или локализация уже термализованных носителей заряда в локальных энергетических ямах, возникающих на дне зоны проводимости (ЗП) и/или потолке валентной зоны (ВЗ) [4].

Влияние на световой выход смешанных кристаллов может оказывать также целый ряд других эффектов, возникающих при замещении одного катиона другим. Среди таких эффектов можно выделить образование нескольких фаз, изменение влияния конкурирующих безызлучательных каналов релаксации (например, ловушек), смещение энергетических уровней активатора за счет модификации зонной структуры. Совокупное влияние перечисленных факторов требует комплексных исследований, поскольку они могут оказывать существенное влияние на процессы переноса энергии к центрам свечения и приводить к сложным зависимостям светового выхода от относительной концентрации катионов замещения.

Для изучения влияния совокупности указанных выше эффектов на формирование светового выхода в данной работе были выбраны три серии смешанных кристаллофосфоров на основе сложных оксидов, а именно боратов, фосфатов и ванадатов с катионами замещения иттрия и лютеция. Соединения, составляющие серии смешанных кристаллов являются перспективными или уже зарекомендовавшими себя люминофорами. Например, фосфаты обладают как превосходными люминесцентными свойствами, так и высокой химической, термической и радиационной стойкостью [5-8], что позволяет использовать их в сцинтилляционных детекторах, в рентгенографии, в плазменных панелях, люминесцентных лампах. Ванадаты не менее привлекательны благодаря своим электронным, оптическим и люминесцентным свойствам, а также химической и радиационной стабильности [9-13]. Заинтересованность в использовании LuVO_3 как одного из составляющих смешанных кристаллов связана с потенциальным применением $\text{LuVO}_3:\text{Ce}^{3+}$ в сцинтилляционных детекторах [14].

Стоит отметить, что кристаллическая структура фосфатов и ванадатов иттрия и лютеция принадлежит к одной и той же пространственной группе $I41/amd$, однако, при этом их электронная структура существенно отличается. Если в случае широкозонных фосфатов или боратов дно ЗП формируется электронными состояниями катионов замещения Y и Lu , то в случае LuVO_4 и YVO_4 электронные уровни катионов располагаются намного выше дна ЗП, которое сформировано электронными состояниями ванадия. Исследование таких смешанных фосфатов и ванадатов позволит

оценить влияние электронной структуры дна зоны проводимости на процессы переноса энергии к центрам свечения.

Целью работы является определение влияния кристаллической структуры, длины разлета носителей заряда, создаваемых при поглощении фотонов, особенностей электронной структуры на люминесцентные свойства, а также на процессы переноса энергии возбуждения к центрам люминесценции в неактивированных и активированных ионами Eu^{3+} или Ce^{3+} кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$.

Научная новизна работы определяется результатами, большинство из которых получено впервые. В частности, впервые систематически исследованы структурные и люминесцентные свойства серий твердых растворов замещения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ с $0 \leq x \leq 1$ как чистых, так и активированных Ce или Eu. Впервые по данным термостимулированной люминесценции и спектрам возбуждения люминесценции продемонстрировано изменение электронной структуры люминофоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ с изменением x . Впервые показано, что в сериях твердых растворов максимальный выход собственной и активаторной люминесценции может наблюдаться при разных значениях x .

Практическая значимость работы работы состоит в возможности использования полученных результатов для улучшения свойств уже используемых люминофоров и сцинтилляторов посредством создания смешанных кристаллофосфоров на их основе, а также для разработки новых соединений на основе смешанных кристаллофосфоров.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современного оборудования, применением обширного комплекса методов при исследовании выбранных систем, включающих структурные методы, люминесцентную спектроскопию при возбуждении в широкой спектральной области от ультрафиолета до рентгена, а также применение люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Результаты измерений и их анализ обсуждались с ведущими специалистами университета Клод Бернар Лион-1 (Франция), Тартуского университета (Эстония), Вроцлавского университета (Польша).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Смешанные кристаллофосфоры фосфатов и ванадатов кристаллизуются в структурном типе ксенотима, смешанные бораты - в структурном типе ватерита с наличием дополнительной кальцитовой фазы, начиная с $x = 0.5$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и с $x = 0.75$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Содержание кальцитовой фазы составляет не более 5%.

Параметры кристаллической решетки смешанных боратов, фосфатов и ванадатов линейно уменьшаются с увеличением значения x .

2. Полосы собственной люминесценции в неактивированных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ при 260 нм и в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ при 450 нм связаны со свечением автолокализованных экситонов, полосы при 290, 350, 450 нм в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ связаны с центрами свечения, сформированными с участием дефектов кристаллической структуры.

3. Ширина запрещенной зоны для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ составляет 7.5-7.8 эВ, для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4 \sim 8.6-8.9$ эВ; для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4 \sim 3.5-3.6$ эВ.

4. Зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ от x обусловлена ограничением длины разлета генетически связанных электронов и дырок.

5. Ширина запрещенной зоны $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ растет с увеличением x за счет смещения электронных состояний дна зоны проводимости.

Личный вклад автора в получении представленных результатов заключается в самостоятельном синтезе одной из серий образцов, проведении большинства измерений, в анализе и интерпретации результатов измерений, подготовке публикаций, представлении материалов диссертации на конференциях.

Апробация работы и публикации

Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: 5^{ая} молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», Москва, Россия, 2011; международная конференция «Ломоносовские чтения», Москва, Россия, 2011 г.; международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Россия, 2011 и 2012 гг.; 3^{ья} международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ 2012), Дубна, Россия, 2012 г.; International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT), Tartu, Estonia, 2013, Riga, Latvia, 2014; International conference on Advanced Scintillation Materials ASM2013, Kharkov, Ukraine, 2013; 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wroclaw, Poland, 2014; 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), Tartu, Estonia, 2015; 6th International Conference on Excited States of Transition Elements (ESTE 2016), Polanica-Zdroj, Poland, 2016.

Содержание диссертации полностью отражено в 16 научных работах, из них 3 – статьи в реферируемых журналах, 13 – тезисы докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляют 176 страниц текста, включающих 88 рисунков, 11 таблиц и 164 ссылки на литературу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во **введении** данной работы обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, а также продемонстрирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Литературный обзор

Первая глава работы посвящена литературному обзору по исследованию свойств боратов, фосфатов, ванадатов с катионами иттрия или лютеция как перспективных люминофоров. Представлена история развития и применения сцинтилляторов как в общем, так и боратов, фосфатов и ванадатов, в частности. Показаны преимущества использования твердых растворов замещения с учетом изменения их свойств. Изложены предложенные на данный момент модели для объяснения увеличения светового выхода в смешанных кристаллах. Приведены основные результаты исследований кристаллической и электронной структур, люминесцентных свойств беспримесных и активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} соединений AVO_3 , APO_4 , AVO_4 ($A = \text{Lu}, \text{Y}$).

Основные выводы первой главы:

1. В литературе достаточно подробно исследованы люминесцентные свойства боратов, фосфатов и ванадатов иттрия или лютеция, активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} . Люминесцентные свойства неактивированных фосфатов изучены недостаточно, и данные о природе люминесценции противоречивы, поэтому этот вопрос требует дополнительных исследований.

2. Существуют лишь единичные работы, в которых рассматриваются смешанные кристаллы с катионами Y или Lu. При этом показано, что люминесцентные свойства смешанных ванадатов с катионами иттрия и лютеция мало изучены, а литературных данных по смешанным боратам и фосфатам иттрий-лютеция не найдено.

3. Увеличение интенсивности люминесценции было обнаружено в ряде смешанных кристаллов, однако, на данный момент нет достоверного объяснения этого эффекта. Существует несколько гипотез, объясняющих данный эффект, но их подтверждение или опровержение требуют дополнительных исследований.

4. Дно зоны проводимости боратов и фосфатов лютеция и иттрия формируются d -состояниями катионов, в то время как в ванадатах основной вклад в формирование дна зоны проводимости вносят $3d$ -состояния ванадия. Таким образом, исследование смешанных систем такого типа позволит понять влияние электронной структуры замещаемых катионов на процессы переноса энергии к центрам свечения.

5. Исследование температурной зависимости люминесценции фосфатов и ванадатов с катионами иттрия и лютеция активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} слабо освещены в литературе, в связи с чем такие исследования носят актуальный характер.

6. Литературные данные о ширине запрещенной зоны фосфатов иттрия и лютеция противоречивы. Использование спектроскопии с временным разрешением позволит получить более достоверные значения их ширины запрещенной зоны. Активное изучение процессов, оказывающих влияние на эффективность переноса энергии к центрам люминесценции твердых растворов замещения, началось сравнительно недавно. В связи с этим, исследование люминесцентных свойств серии смешанных кристаллофосфоров боратов, фосфатов, ванадатов с катионами иттрия и лютеция, активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} , является актуальным и необходимым для дальнейшей разработки и использования новых люминесцентных материалов.

Глава 2. Объекты исследования и техника эксперимента

Во **второй** главе описаны методы получения образцов, анализа их кристаллической структуры и теоретического расчета их электронной структуры, а также приведено описание экспериментальных установок, на которых проводились структурные и люминесцентные исследования.

В диссертационной работе проведено исследование 44 смешанных кристаллофосфоров: беспримесных боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.65, 1.00$), фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.50, 1.00$), ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$); активированных Ce^{3+} или Eu^{3+} боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) и фосфатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$); активированных Eu^{3+} ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$), где величина x – относительная концентрация

катиона Lu в смешанном кристалле. Бораты и фосфаты были синтезированы золь-гель методом в ЦНИИХИМ (г.Москва), ванадаты – твердотельным методом лично автором. Анализ кристаллической структуры и фазового состава смешанных кристаллофосфоров боратов и фосфатов проводился на дифрактометре XRD Rigaku Ultima IV, ванадатов – на Bruker D8 Advance, а также с использованием метода рамановской спектроскопии на основе спектрометра Renishaw inVia. Морфология частиц исследовалась с помощью сканирующих электронных микроскопов Quanta 3D FEG и Hitachi S-3400 N.

Также приведены описания экспериментальных установок, которые использовались для получения результатов экспериментов по люминесцентной спектроскопии. Исследования проводились в температурном диапазоне 5-550 К на разных установках в широкой спектральной области: при ультрафиолетовом (УФ), вакуумном ультрафиолетовом (ВУФ), рентгеновском возбуждении, а также с использованием синхротронного излучения (СИ).

Измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, а также кинетик затухания боратов и фосфатов проводились на станции SUPERLUMI (диапазон энергий возбуждения 3.7–20 эВ), расположенной на канале СИ накопителя DORIS III (DESY, Гамбург, Германия), и также боратов – на станции ЛОКУС, расположенной в канале СИ малого накопительного кольца «Сибирь-1» НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва). Измерения при возбуждении в области мягкого рентгеновского излучения (130 эВ) проводились на установке, расположенной в канале BW3 ондуляторного излучения накопителя DORIS III (г. Гамбург, Германия). Измерения смешанных ванадатов в ВУФ-области проводились в энергетическом диапазоне 2.5-8 эВ на установке в лаборатории ионных кристаллов в Институте Физики Тартуского Университета (г. Тарту, Эстония). Измерения рентгенолюминесценции в области 80-550 К, термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и исследование спектрального состава пиков ТСЛ фосфатов и ванадатов были проведены в Институте Света и Материи университета им. Клода Бернара Лион-1 (г. Лион, Франция). Измерения кривых ТСЛ серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ проводились в Институте Физики Тартуского университета, с использованием электронной пушки в качестве источника облучения. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции в УФ спектральной области при комнатной температуре были измерены на установке отдела ФПКЭ НИИЯФ МГУ. Температурные исследования фотолюминесценции беспримесных ванадатов были проведены в области 77-500 К в Институте Физики при Чешской Академии Наук (г. Прага, Чехия).

Глава 3. Люминесцентные свойства смешанных кристаллофосфоров боратов

Третья глава диссертации посвящена исследованию природы центров свечения смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, как беспримесных, так и активированных ионами церия или европия. Исследовано влияние относительной концентрации замещаемых катионов на структурные и люминесцентные свойства исследуемых кристаллов.

В **разделе 3.1** представлены результаты исследования кристаллической структуры и фазового состава смешанных боратов. Установлено постепенное уменьшение параметров кристаллической решетки ватеритовой фазы с увеличением значения x , а также появление дополнительной кальцитовой фазы, начиная с $x=0.5$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и с $x=0.75$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Содержание кальцитовой фазы при этом составляет не более 5%.

В **разделе 3.2** приведены результаты исследования люминесцентных свойств беспримесных боратов в УФ- и ВУФ- диапазонах при возбуждении СИ. Было обнаружено четыре полосы люминесценции при 260, 290, 350, 450 нм. Показано, что УФ – люминесценция беспримесных боратов в области 260 нм связана со свечением автолокализованного экситона (АЛЭ), электронная компонента которого локализуется на d состояниях катионов. Дополнительная УФ- полоса люминесценции при 290 нм, а также полосы свечения видимого диапазона связаны с разными центрами свечения, сформированными с участием дефектов кристаллической структуры.

Раздел 3.3 посвящен исследованию люминесцентных свойств серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Люминесценция наблюдается в виде узких линий в области 575-720 нм и соответствует внутриконтинуальным $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$, ($j=0,1,2,3,4$) электронным переходам в ионе Eu^{3+} (рисунок 1). Присутствие второй фазы кальцита проявляется в зависимости формы спектра люминесценции от энергии возбуждения. При межзонном возбуждении ($E_{\text{возб.}} > 9$ эВ) обнаружено увеличение интенсивности примесной люминесценции ионов Eu^{3+} в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ для образцов с промежуточными значениями x (рисунок 1, вставка). Одной из причин такого роста интенсивности примесной люминесценции является повышение эффективности передачи энергии разделенных электрон-дырочных пар к центрам свечения Eu^{3+} (рисунок 2, вставка).

Обнаруженный эффект может быть связан с ограничением длины разлета электронов и дырок в смешанных кристаллофосфорах. Однако на основе анализа спектров возбуждения в области до 8 эВ было установлено, что наличие кальцитовой фазы в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x \geq 0.75$) понижает эффективность передачи энергии к центрам свечения Eu^{3+} (рисунок 2) и является основным фактором, влияющим на интенсивность люминесценции.

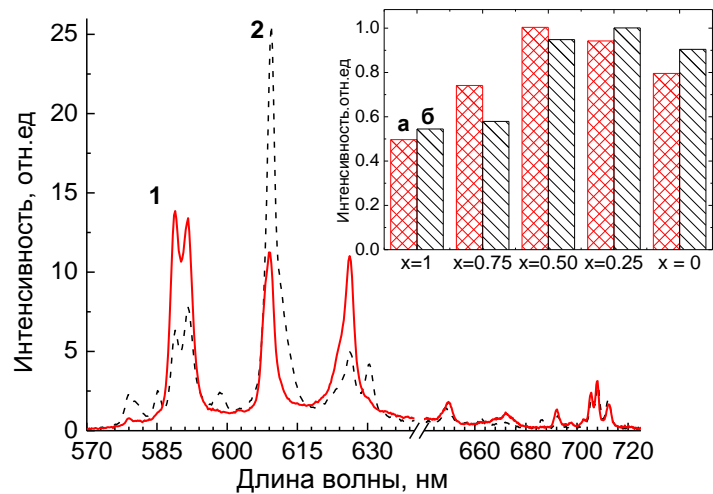


Рисунок 1. Спектры люминесценции $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $E_{\text{возб.}} = 5.4$ эВ (1) и 5.9 эВ (2), $T = 300$ К. На вставке: Относительная интенсивность спектров люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $E_{\text{возб.}} = 11$ эВ (а) и рентгеновском возбуждении 30 кэВ (б).

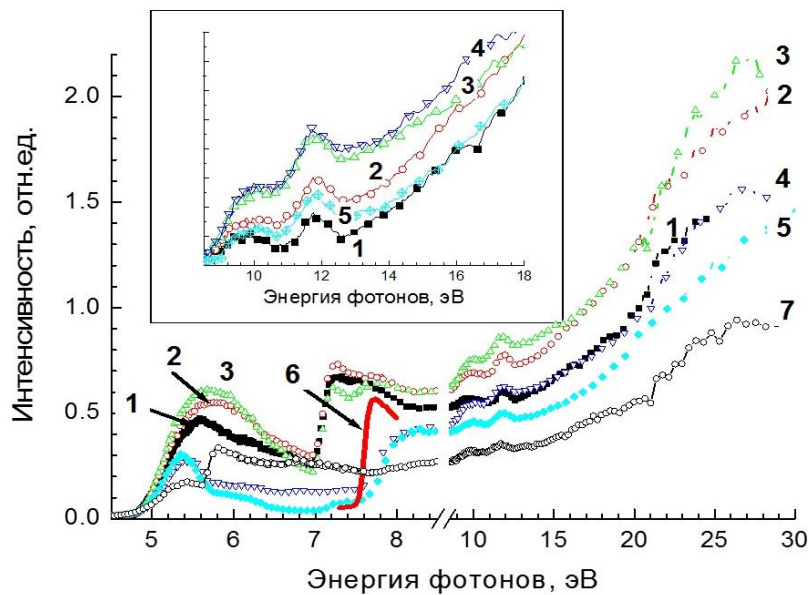


Рисунок 2. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ в области 4.5 – 30 эВ, $\lambda_{\text{люм.}} = 590$ нм, $T = 300$ К. Результаты представлены для образцов с $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4) и 1 (5), а спектр возбуждения АЛЭ для беспримесного YVO_3 при $\lambda_{\text{люм.}} = 260$ нм, $T = 10$ К (6) и спектр возбуждения $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $\lambda_{\text{люм.}} = 610$ нм, $T = 300$ К (7). На вставке: Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$, нормированные по интенсивности при $E = 8.2$ эВ.

Люминесценция смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ (раздел 3.4) наблюдалась в виде двух полос с максимумами при 380 и 420 нм, связанных с

межконфигурационными переходами $5d \rightarrow 4f$ в ионах Ce^{3+} (рисунок 3). С увеличением x происходит смещение пиков в длинноволновую область, что связано с изменением величины кристаллического поля,

действующего на ион активатора.

Также наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности люминесценции Ce^{3+} с увеличением x , что связано с изменениями зонной структуры в области дна зоны проводимости.

На основе анализа спектров возбуждения в области внутрицентровых переходов на ионе Ce^{3+} и кривых ТСЛ было показано, что с увеличением значения x происходит уменьшение ширины

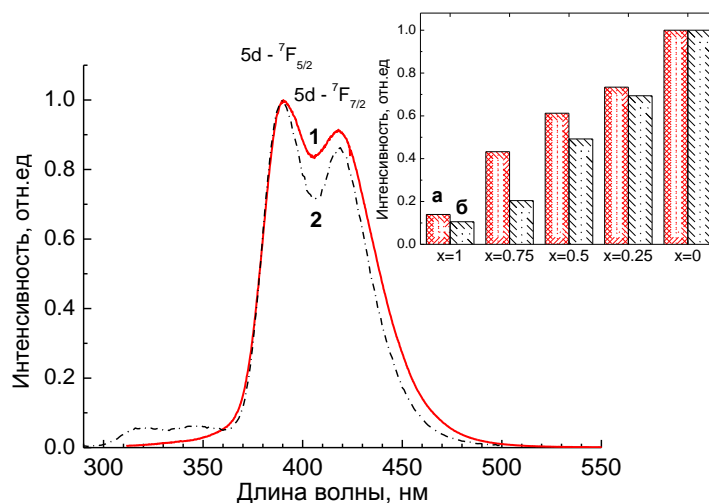


Рисунок 3. Спектр люминесценции $Lu_{0.5}Y_{0.5}BO_3:Ce^{3+}$ при $E_{возб.} = 11$ эВ (1) и 130 эВ (2), $T=300$ К. На вставке: Относительная интенсивность спектров люминесценции для серии $Lu_xY_{1-x}BO_3:Ce^{3+}$ при $E_{возб.} = 11$ эВ (а) и 130 эВ (б).

запрещенной зоны. При этом положение возбужденных $5d$ уровней церия постепенно приближается к дну зоны проводимости, что приводит к возможности термической ионизации и уменьшению интенсивности люминесценции Ce^{3+} .

Глава 4. Люминесцентная спектроскопия смешанных кристаллофосфатов иттрий-лутециевых фосфатов

В четвертой главе диссертации рассмотрены люминесцентные свойства смешанных фосфатов $Lu_xY_{1-x}PO_4$, как беспримесных, так и активированных ионами церия или европия. Важным отличием серии фосфатов от боратов, исследованных в третьей главе, является то, что структурный тип кристаллов не зависит от относительной концентрации катионов замещения. Это позволяет исключить влияние на процессы переноса энергии в кристаллах наличия дополнительных фаз.

Рентгеноструктурный и фазовый анализ показали (раздел 4.1), что смешанные фосфаты являются однородными, однофазными, хорошо структурированными соединениями с тетрагональной пространственной группой $I41/amdZ$. Установлено, что постоянные элементарной ячейки a и c линейно увеличиваются от $LuPO_4$ к YPO_4 .

Раздел 4.2 посвящен

исследованию люминесцентных свойств беспримесных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, где показано, что спектры люминесценции состоят из полос с максимумами при 365, 415 и 445 нм, которые связаны с центрами свечения, сформированными с участием дефектов кристаллической структуры. Стоит отметить, что

собственная люминесценция в фосфатах не наблюдалась вплоть до низкотемпературной границы измерений (до 5 К). В спектрах люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$

(раздел 4.3) наблюдался сдвиг полос люминесценции Ce^{3+} в длинноволновую область с увеличением значения x , что связано с увеличением силы кристаллического поля из-за уменьшения постоянных элементарной решетки a и c (рисунок 4). Для смешанного кристалла с $x = 0.1$ была зарегистрирована максимальная относительная интенсивность свечения при УФ - возбуждении, тогда как наименьшая, интенсивность свечения наблюдалась для образца с $x=0.5$ как при рентгеновском, так и при

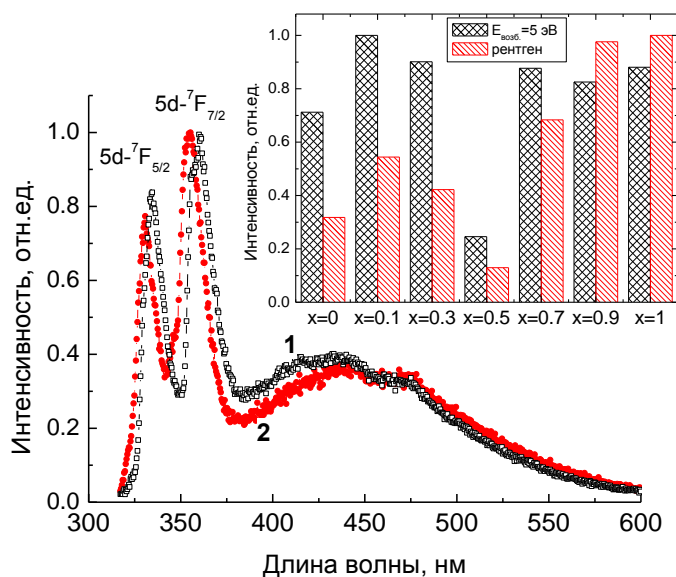


Рисунок 4. Спектры люминесценции $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (1) и $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (2) при возбуждении рентгеновским излучением, $T=80$ К. На вставке: относительная интенсивность спектров люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ при УФ- ($\lambda_{\text{возб.}} = 250$ нм) и рентгеновском возбуждении, $T=300$ К.

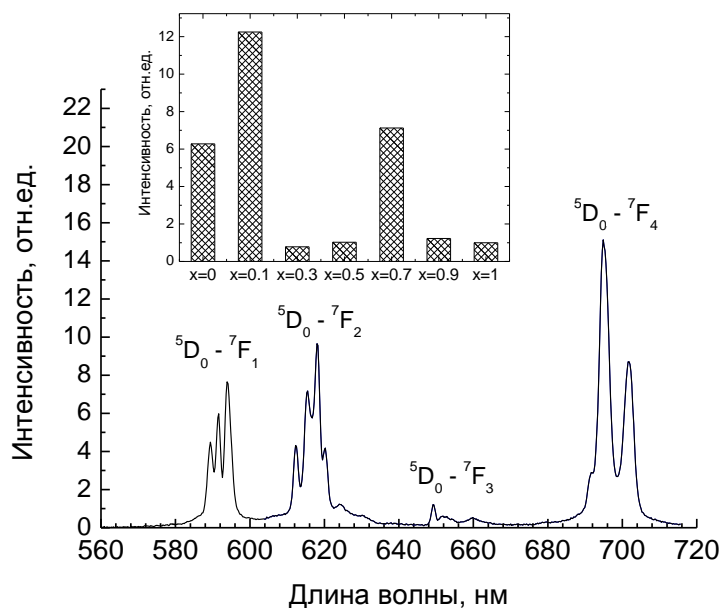


Рисунок 5. Спектр люминесценции $\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при $E_{\text{возб.}} = 11,3$ эВ. $T = 300$ К. На вставке: относительная интенсивность спектров люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при рентгеновском возбуждении.

УФ - возбуждении (рисунок 4, вставка).

В спектрах люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (раздел 4.4) наблюдается характерная люминесценция ионов Eu^{3+} (рисунок 5), которая в условиях низких температур сопровождается широкой полосой свечения дефектов (300-550 нм). При $T = 300$ К образцы с $x = 0.1$ и $x = 0.7$ обладают наиболее интенсивной люминесценцией (рисунок 5, вставка), что коррелирует с

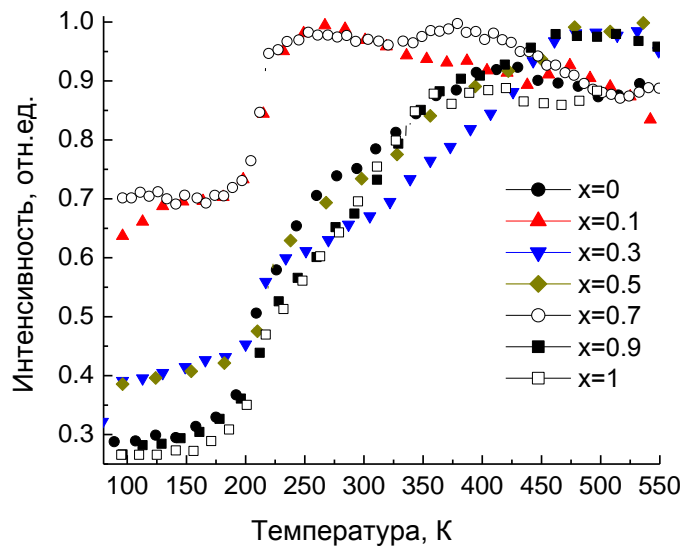


Рисунок 6. Температурная зависимость люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{люм.}}=620$ нм при возбуждении рентгеновским излучением.

наилучшей температурной стабильностью свечения Eu^{3+} в этих кристаллах в области 250-550 К (рисунок 6). В этой же области были зарегистрированы основные пики ТСЛ (рисунок 7б). Ловушки, связанные с пиками ТСЛ, создают дополнительный канал релаксации энергии, что оказывает влияние на температурную зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} . Таким образом, повышенная температурная стабильность может быть связана с меньшей концентрацией ловушек в этих образцах. Стоит отметить, что в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ также происходит увеличение эффективности переноса энергии от матрицы фосфатов к ионам Eu^{3+} при возбуждении в области межзонных переходов для промежуточных значений x . Однако этот эффект не играет определяющей роли в формировании зависимости интенсивности люминесценции от значения x .

Использование спектроскопии с временным разрешением для измерения спектров возбуждения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (раздел 4.3.3), а также анализ спектров возбуждения люминесценции дефектов (раздел 4.2.1) беспримесных фосфатов позволили оценить величину запрещенной зоны смешанных фосфатов, которая изменялась в диапазоне от 8.6-8.7 до 8.8-8.9 эВ при увеличении x от 0 до 1.

На основе анализа положения пиков ТСЛ в разделе 4.7 показано влияние относительной концентрации катионов Y и Lu в смешанных фосфатах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ на их зонную структуру. Последовательный сдвиг пиков ТСЛ смешанных фосфатов,

активированных ионами Ce^{3+} (рисунок 7а), и отсутствие такового в фосфатах, активированных Eu^{3+} (рисунок 7б), указывает на увеличение глубины электронных ловушек и неизменное положение дырочных.

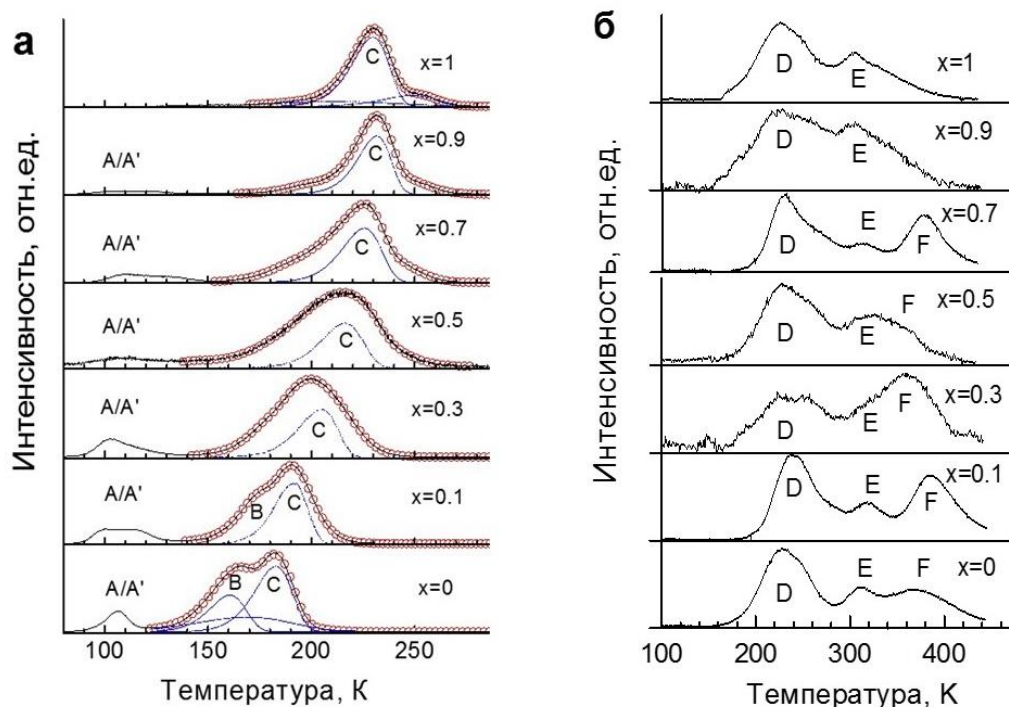


Рисунок 7. (а) Кривые ТСЛ смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$, измеренные после облучения электронами (сплошная линия), элементарные пики ТСЛ (штрих-линия), результат аппроксимации элементарными пиками (кружки) в приближении кинетики первого порядка и (б) $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$, измеренные после рентгеновского облучения.

Таким образом, показано, что с увеличением значения x происходит смещение электронных состояний дна зоны проводимости в высокоэнергетическую область на ~ 0.2 эВ при неизменном положении электронных состояний потолка валентной зоны. Схема зонной структуры $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, описывающая такое изменение представлена на рисунке 8.

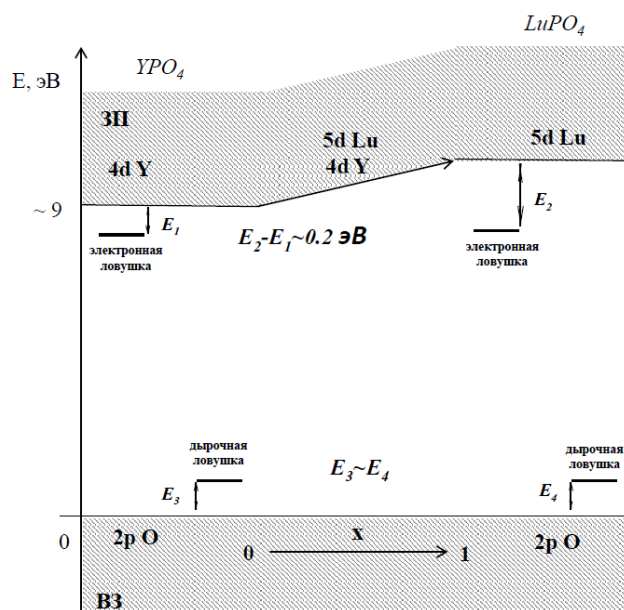


Рисунок 8. Схема зонной структуры $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, описывающая изменение запрещенной зоны.

Глава 5. Люминесцентные и структурные свойства смешанных кристаллофосфоров иттрий-лютециевых ванадатов

Пятая глава посвящена исследованию структурных и люминесцентных свойств смешанных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, как беспримесных, так и активированных Eu^{3+} , в зависимости от условий синтеза и относительной концентрации катионов замещения. Особое внимание было уделено исследованию модификации процессов переноса энергии на центры собственного и примесного свечения. Отличительной особенностью ванадатов по сравнению с боратами и фосфатами является существенно меньшее значение ширины запрещенной зоны (~3.7 эВ) и отсутствие заметного вклада электронных состояний катионов замещения в формирование дна зоны проводимости.

В разделе 5.1 приведены результаты исследования кристаллической структуры в зависимости от процедуры отжига. Показано, что кристалличность образцов зависит от процедуры отжига, которая была оптимизирована для получения наилучшей

кристалличности (рисунок 9) и максимальной интенсивности свечения. Формирование твердого раствора замещения было подтверждено линейным уменьшением постоянных кристаллической решетки a и c с увеличением x .

Результаты исследования люминесцентных свойств смешанных ванадатов приведены в разделе 5.3. Показано увеличение относительной интенсивности свечения люминесценции АЛЭ в беспримесных кристаллах и активаторной люминесценции в кристаллах с Eu^{3+} при промежуточных значениях x . Наибольшая интенсивность свечения для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ наблюдалась при $x = 0.7$ (рисунок 10а), тогда как для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ при $x = 0.3$ и $x = 0.7$ (рисунок 10б).

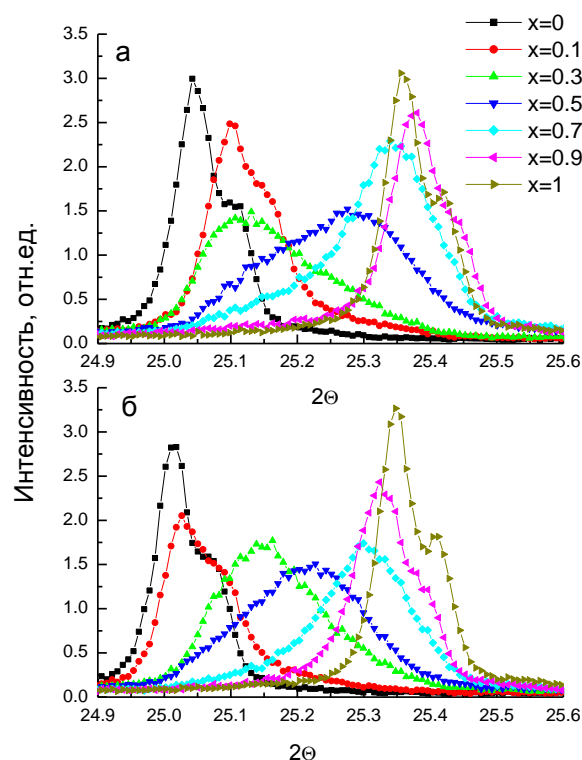


Рисунок 9. Дифрактограммы смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ после отжига при 1000°C (а) и после трех последовательных отжигов при 1000°C , 1000°C и 1200°C (б) в течение двух часов на воздухе.

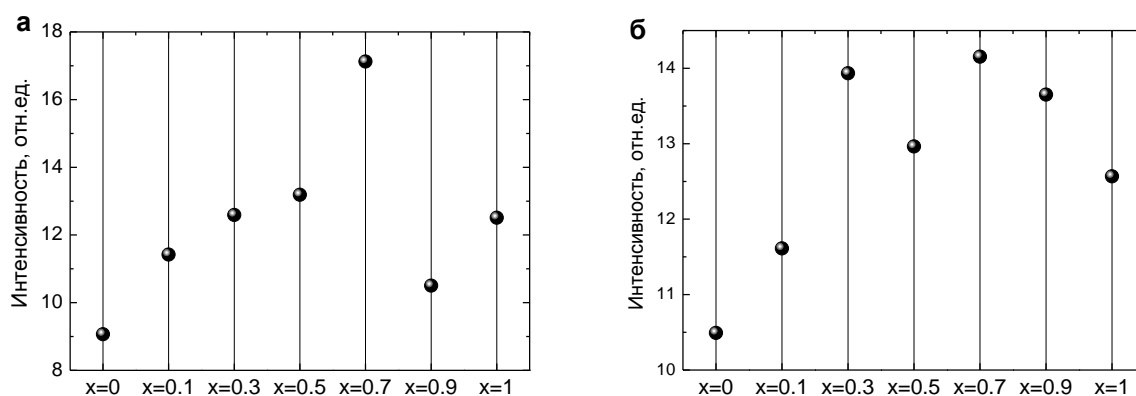


Рисунок 10. Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от величины x в неактивированных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ (а) и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (б) после трех последовательных отжигов при 1000°C , 1000°C и 1200°C .

Исследование температурной зависимости интенсивности люминесценции беспримесных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ показало, что люминесценция частично потушена при 300 К, а температура тушения зависит от значения x . При этом для кристаллов с промежуточными значениями x температура тушения повышается (рисунок 11). Таким образом, максимальная интенсивность люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ для $x = 0.7$ при 300 К связана с более высокой температурой тушения люминесценции для этого образца по сравнению с другими смешанными кристаллами серии (рисунок 11, вставка). Отметим, что в отличие от беспримесных кристаллов, собственное свечение в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ полностью потушено при 300 К, что объясняется эффективным переносом энергии к люминесцентным центрам Eu^{3+} ; кроме того, температурное тушение не влияет на интенсивность свечения европия при комнатной температуре.

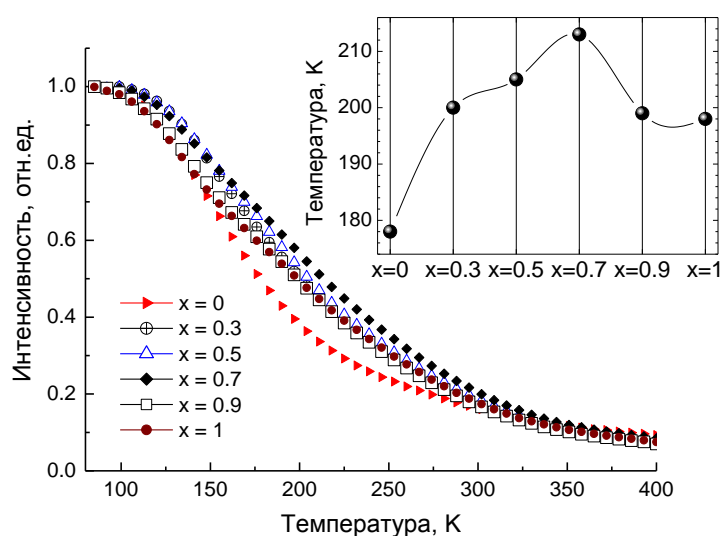


Рисунок 11. Температурная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции неактивированных смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$. На вставке: зависимость температуры тушения люминесценции от x .

В разделе 5.4 проведен анализ спектров возбуждения люминесценции и показано, что в смешанных ванадатах, как в беспримесных, так и в активированных Eu^{3+} , происходит увеличение эффективности переноса энергии к центрам свечения при промежуточных значениях x (рисунок 12). Максимальные значения

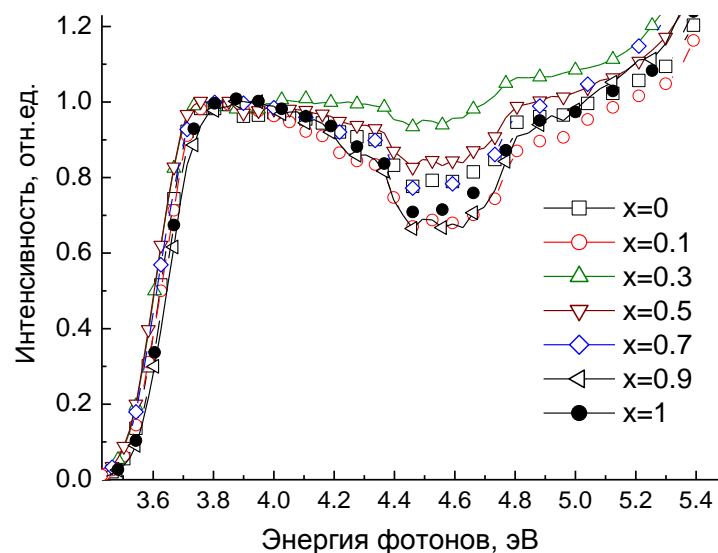


Рисунок 12. Спектры возбуждения фотолюминесценции смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{люм}}=615 \text{ нм}$, $T=300 \text{ К}$.

квантового выхода люминесценции в области создания разделенных электрон-дырочных пар демонстрируют спектры смешанных кристаллофосфоров с $x = 0.3, 0.5$ и 0.7 , что коррелирует с возрастанием выхода рентгенолюминесценции этих образцов (рисунок 10б). Наблюдаемый эффект объяснен уменьшением расстояния между термализованными носителями заряда в смешанных кристаллофосфорах, что повышает вероятность их последовательного захвата на центрах свечения Eu^{3+} . Однако если в случае беспримесных смешанных ванадатов этот эффект играет второстепенную роль, то для кристаллов, активированных Eu^{3+} , он является определяющим при формировании зависимости интенсивности люминесценции от значения x .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований люминесцентных свойств смешанных кристаллов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, как беспримесных, так и активированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} , сделаны следующие **выводы**:

1. Показано, что смешанные фосфаты и ванадаты являются однородными, однофазными, хорошо структурированными соединениями с тетрагональной пространственной группой $I41/amdZ$, структурный тип ксенотима. Смешанные бораты кристаллизуются в структурном типе ватерита, однако для них было обнаружено появление дополнительной кальцитовой фазы, начиная с $x = 0.5$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и с $x = 0.75$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Содержание кальцитовой фазы при этом составляет не более 5%.

Установлено постепенное изменение постоянных кристаллической решетки боратов, фосфатов и ванадатов, которые линейно уменьшаются с увеличением значения x .

2. Проведено исследование люминесцентных свойств смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Показано, что УФ – люминесценция беспримесных боратов в области 260 нм связана со свечением АЛЭ, тогда как полосы в длинноволновой области при 290, 350 и 450 нм связаны с центрами свечения, сформированными с участием дефектов кристаллической структуры. Ширина запрещенной зоны смешанных кристаллофосфоров боратов составляет 7.5 – 7.8 эВ.
3. Обнаружено, что в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ интенсивность 5d-4f люминесценции ионов Ce^{3+} (дублет при 380 и 420 нм) уменьшается с увеличением x при возбуждении в области фундаментального поглощения. Эффект объяснен уменьшением ширины запрещенной зоны за счет сдвига дна зоны проводимости в сторону меньших энергий, что увеличивает вероятность термической ионизации 5d состояний Ce^{3+} .
4. Обнаружено увеличение интенсивности 4f-4f люминесценции ионов Eu^{3+} при межзонном возбуждении для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при промежуточных значениях x . Показано, что ограничение длины разлета электронов и дырок является одной из причин данного эффекта. Установлено, что наличие кальцитовой фазы в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $x \geq 0.75$ негативно влияет на эффективность передачи энергии ионам Eu^{3+} в области до края фундаментального поглощения.
5. Исследование люминесцентных свойств смешанных кристаллофосфоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ показало, что наблюдаемые полосы при 365, 415 и 445 нм связаны с центрами свечения, сформированными на дефектах кристаллической структуры, тогда как собственная люминесценция не наблюдается вплоть до 5 К. Анализ спектров возбуждения люминесценции показал увеличение ширины запрещенной зоны смешанных фосфатов от 8.6-8.7 до 8.8-8.9 эВ с увеличением x от 0 до 1.
6. Изучена зависимость интенсивности 4f-4f люминесценции Eu^{3+} в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ от значения x . Смешанные кристаллофосфоры с $x = 0.1$ и $x = 0.7$ обладают наиболее интенсивной люминесценцией при $T = 300$ К. Показано, что на интенсивность люминесценции определяющее влияние оказывают процессы конкуренции между центрами свечения Eu^{3+} и глубокими ловушками.
7. Исследовано влияние значения x на зонную структуру смешанных кристаллофосфоров фосфатов. Методом ТСЛ исследовано изменение параметров электронных и дырочных ловушек с изменением x в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, активированном Ce^{3+} или Eu^{3+} . Показано, что

ширина запрещенной зоны растет с увеличением x за счет смещения электронных состояний дна зоны проводимости.

8. Твердотельным методом синтезированы смешанные кристаллофосфоры ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$, как беспримесные, так и активированные 1 мол% Eu^{3+} . Формирование смешанных кристаллофосфоров подтверждено линейным уменьшением параметров кристаллической решетки a и c , а также линейным сдвигом частот рамановских мод при увеличении значения x .
9. Полоса люминесценции при 440-475 нм неактивированных ванадатов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ идентифицирована как свечение АЛЭ. Показано, что ширина запрещенной зоны ванадатов, составляющая 3.5-3.6 эВ, слабо зависит от значения x , что свидетельствует о том, что потолок валентной зоны и дно зоны проводимости формируются состояниями оксианиона.
10. Показана нелинейная зависимость интенсивности люминесценции АЛЭ в смешанных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ при 300 К с максимумом при $x = 0.7$. Установлено, что люминесценция частично потушена при 300 К, причем температура тушения зависит от x . Температурная стабильность люминесценции определяет зависимость интенсивности люминесценции от состава, а максимальная интенсивность люминесценции неактивированного кристалла с $x = 0.7$ связана с более высокой температурой тушения люминесценции для данного образца.
11. Наибольшая интенсивность свечения в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ наблюдалась при $x = 0.3$ и $x = 0.7$ при 300 К. На основе анализа спектров возбуждения люминесценции показано, что в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ происходит увеличение эффективности переноса энергии на центры свечения для промежуточных значений x . Эффект объяснен уменьшением расстояния между термализованными носителями заряда в смешанных кристаллофосфорах.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Д.А. Спасский, **В.С. Левушкина**, В.В. Михайлин, Б.И. Заднепровский, М.С. Третьякова. Люминесценция боратов с катионами иттрия и лютеция // Физика твердого тела. – 2013 – Т. 55, №1 – 134-142.

2. **В.С. Левушкина**, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, Б.И. Заднепровский, М.С. Третьякова. Люминесцентные свойства твердых растворов боратов, легированных редкоземельными ионами // Физика твердого тела. – 2014 – Т. 56, №1 – 2176-2186.

3. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, E.M. Aleksanyan, M.G. Brik, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski, A.N. Belsky. Bandgap engineering of the $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ mixed crystals // Journal of Luminescence. – 2016 – V. 171. – 33-39.

Тезисы докладов на конференциях:

1. **В.С. Левушкина**, Д.А. Спасский, М.С. Третьякова, Б.И. Заднепровский. Исследование процессов, оказывающих влияние на эффективность переноса энергии на люминесцентные свойства в твердых растворах боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ // Тезисы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011». – МГУ, Москва. – 2011. – С. 23-25.

2. D.A. Spassky, **V.S. Levushkina**, V.V. Mikhailin, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski. Energy transfer in $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Ce) solid solutions // Abstracts of the Satellite workshop of the Int. Conf. "Functional Materials" (ICFM'2011) – Simferopol, DIP, Ukraine. – 2011. – P.415.

3. **В.С. Левушкина**, Д.А. Спасский, В.В. Михайлин, М.С. Третьякова, Б.И. Заднепровский. Проявление эффекта кластеризации в твердых растворах боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Тезисы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012». – Москва: МГУ. – 2012. – С. 184.

4. **В.С. Левушкина**, Д.А. Спасский, М.С. Третьякова, Б.И. Заднепровский. Люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Ce) // Сборник тезисов Национальной молодежной конференции "Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики", Москва. –2011. – С.57.

5. **В.С. Левушкина**, Д.А. Спасский, В.В. Михайлин, М.С. Третьякова, Б.И. Заднепровский. Люминесцентные свойства $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Сборник тезисов конференции «Ломоносовские чтения». – Москва. – 2011. – С. 21-23.

6. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, V.V. Mikhailin, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski, Influence of clustering on the luminescent properties of solid solutions of borates $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Abstracts book of the Third International Conference "Engineering for Scintillation Materials and Radiation Technology". – Dubna. – 2012. – P. 34-35.

7. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski. Luminescent properties of solid solutions of borates $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Ce) // Abstracts book of the Third International Conference "Engineering for Scintillation Materials and Radiation Technology". – Dubna. – 2012. – P.23-24.

8. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, V.V. Mikhailin, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski., I.A. Kamenskikh. Luminescent Properties and Energy Transfer in $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Re}^{3+}$ (Re = Eu, Ce) Solid Solutions // Abstracts book of International Conference «Functional Materials and Nanotechnologies». – Tartu. –2013. – PO-87.

9. D. Spassky, S.Omelkov, H. Mägi, V. **Levushkina**, V. Mikhailin, N. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky, M. Tretyakova, B. Zadneprovski. The modification of energy transfer in the solid solutions of tungstates and RE-doped borates // Abstracts book of the International conference on Advanced Scintillation Materials (ASM2013). – Kharkov. – 2013. – P.24.

10. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, E.M. Aleksanyan, M.G. Brik, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski, Thermally Stimulated Luminescence (TSL) and Temperature Studies of the $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ Solid Solution // Proceedings of the Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-12) and 9th annual International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT). – Riga. – 2014. P.394.

11. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, M.G. Brik, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski. Spectroscopic study of complex oxides solid solutions $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ // Abstracts book of the 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014). – Wrocław. – 2014. – P.207.

12. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, A. Madej, E. Zych. Radio- and Photoluminescence of Mixed Vanadates $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ // Abstracts book of the 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015). – Tartu. – 2015. – P.Tu-P-15.

13. **V.S. Levushkina**, D.A. Spassky, K. Bartosiewicz, M. Nikl, V. Babin, M.G. Brik, A. Madej, E. Zych. A. Band-gap modification in the mixed crystals $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ // Abstract book of 6th International Conference on Excited States of Transition Elements (ESTE 2016). – Polanica-Zdroj. – 2016. – P87.

Цитируемая литература

- [1] A. Authier. – Oxford University Press. – 2013. – P. 441.
- [2] M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, et.al. // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – 081102.
- [3] A. V. Gektin, A. N. Belsky, A. N. Vasilev. // IEEE Trans. Nucl. Sc. – 2014. – Vol. 61. 262-270.
- [4] O. Sidletskiy, A. Gektin, A. Belsky. // Phys. Stat. Sol. A – 2014 – Vol. 211, №10. – 2384-2387.
- [5] W. W. Moses, M. J. Weber, S. E. Derenzo, et.al. // Proc. Int. Conf. Inorganic Scintillators and Their Applications. – Shanghai: Chinese Academy of Sciences Press. – 1997. – 358–361.
- [6] D. Ghosh, M.N. Luwang. // J. Solid. State. Chem. – 2015. – Vol. 232. – 83–90.
- [7] T. Justel, P. Huppertz, W. Mayr, et.al. // J. Lumin. – 2004. – Vol. 106. – 225–233.
- [8] L. A. Boatner, G. W. Beall, M. M. Abraham, et.al. // Scientific Basis for Nuclear Waste Management. – New York: Plenum Publishing Corporation. –1980. – 289–296.
- [9] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, et.al. // Chem. Mater. –2002. –Vol. 1. – 2224-2231.
- [10] M. Prasad, A. K. Pandit, T. H. Ansari, et.al. // Phys. Let. A. – 1989. –Vol.138, – 61-64.
- [11] S. Erdei, B. M. Jin, F. W. Ainger. // J. Cryst. Grow. – 1997. – Vol. 174, № 1-4. – 328.
- [12] O.V. Voloshina, V.N. Baumberg, V.G. Bondara, et.al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2012. – Vol. 664. – 299–303.
- [13] P. Dorenbos, E. G. Rogers. // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2014. – Vol. 3, №8 – R150-R158.
- [14] Y. Wu, D. Ding, S. Pan, F. Yang, G. Ren. //J. All. Comp. – 2010. – Vol.509. – 366-371.

Подписано к печати 14.10.2016 г.
Тираж 100 экз. Заказ № 142
Отпечатано в отделе оперативной печати
Физического факультета МГУ