

На правах рукописи

Шахов Александр Алексеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА,  
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТАЛЛИЯ И СВИНЦА,  
МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ И ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

**Казань — 2007**

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
доцент

Силкин Николай Иванович.

Научный консультант: доктор физико-математических наук,  
профессор

Аминов Линар Кашифович.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор

Голенищев-Кутузов Вадим Алексеевич

доктор физико-математических наук,  
профессор

Низамутдинов Назым Минсафович.

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт  
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Защита состоится 31 мая 2007 г. в 14<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина: 420008, Казань ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2007 года

Ученый секретарь  
Диссертационного совета

Еремин М.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Активированные кристаллы находят все большее применение в науке и технике. Благодаря высокой симметрии кристаллы типа перовскита  $ABX_3$  ( $A=Me^+$ ,  $B=Me^{2+}$ ,  $X=F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ) являются хорошими модельными объектами для исследования магнитных и оптических свойств, динамики кристаллической решетки, различных механизмов электронно-колебательных, обменных, сверхтонких взаимодействий.

Большое количество разнообразных галоидных перовскитов открывает возможности активации их различными примесями: ионами редкоземельных и переходных металлов, ртутеподобными ионами. Соответственно широк и круг явлений, которые можно исследовать в таких объектах.

Фторидные кристаллы со структурой перовскита обладают широкой областью оптической прозрачности, высокой радиационной стойкостью, они негигроскопичны; технология выращивания кристаллов позволяет получать образцы высокого оптического качества. Эти свойства обуславливают их широкое практическое применение.

Кристаллы фторидов со структурой перовскита используются в качестве активных сред твердотельных перестраиваемых лазеров видимого и ИК-диапазона, например,  $KZnF_3$ , активированный ионами  $Cr^{3+}$  [1]; в сцинтилляторах, например,  $LiBaF_3$ , активированный ионами  $Ce^{3+}$  [2].

Экспериментальные и теоретические исследования фторидов со структурой перовскита, активированных ртутеподобными ионами (такими, как  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ), представляют значительный интерес для создания новых эффективных сцинтилляторов, оценки перспективности создания перестраиваемых твердотельных лазеров в УФ диапазоне спектра. Эти исследования соответствуют задачам Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-

технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы" - "Индустрия наносистем и материалы".

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-02-17396, № 98-02-18037) и грантов научно-образовательного центра КГУ REC-007.

### **Цель работы**

- экспериментальное исследование кристаллов  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  методами оптической и ЭПР спектроскопии;
- построение моделей примесных центров ионов таллия и свинца в кристаллах  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ ;
- определение структуры энергетических уровней примесных центров и параметров электронно-колебательного взаимодействия в основном и возбужденном состояниях.

### **Научная новизна**

1. Исследованы оптические спектры поглощения и люминесценции кристаллов  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ .
2. Исследованы спектры ЭПР кристаллов  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}$ .
3. Построены модели примесных центров ионов таллия и свинца в кристаллах  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ .
4. Определены параметры электронно-колебательного взаимодействия в основном и возбужденном состояниях этих центров.

### **Научная и практическая ценность работы**

1. Определены спектрально-кинетические характеристики фторидных кристаллов со структурой перовскита  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  в диапазоне энергий 1.4 – 6.6 эВ при температурах 10 – 300 К;
2. Предложена структурная модель примесных центров в кристаллах  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  и построены схемы энергетических

уровней, позволившие удовлетворительно описать положение полос поглощения и люминесценции, их структуру и температурную трансформацию, а также ряд кинетических характеристик.

3. Установлено, что в наблюдаемых спектрах люминесценции кристаллов  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  наблюдается запрещенный переход  $^3\Gamma_{1u} \rightarrow ^1\Gamma_{1g}$ . При низких температурах в первых двух кристаллах этот переход наблюдается в виде бесфононной линии.

4. Определено, что при выращивании кристаллов  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  методом Бриджмена-Стокбаргера свинец в качестве примеси входит в кристалл в количестве не превышающем 30% от концентрации ионов в исходной шихте.

5. На основании исследованных спектрально-кинетических характеристик кристалла  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  можно предположить, что ионы  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  могут быть использованы для сенсбилизации люминофоров, активированных редкоземельными ионами.

Результаты работы могут быть использованы при создании и изучении материалов для квантовой электроники и ядерной физики.

### **На защиту выносятся**

- результаты экспериментальных исследований кристаллов со структурой перовскита  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  методами оптической и ЭПР спектроскопии при температурах 10 – 300 К.
- модели центров и схемы уровней энергии кристаллов  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ .

### **Апробация работы**

Основные результаты работы представлялись на Всероссийских и университетских конференциях: VI молодежная научная школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Казань, 2002), VIII молодежная научная школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Казань, 2004), XII Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных

ионами редкоземельных и переходных металлов (Екатеринбург, 2004); конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2003, 2004, 2005), итоговых научных конференциях Казанского государственного университета (Казань, 2002, 2006), юбилейной конференции Казанского государственного университета (Казань, 2004).

### **Публикации**

Основное содержание работы отражено в 3 статьях в международных научных журналах, 2 трудах и 5 тезисах докладов вышеперечисленных конференций.

### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, включая 39 рисунков, 4 таблицы и 2 приложения.

Личный вклад автора в совместных публикациях заключается в следующем:

- Участие в постановке задач и определении экспериментальных методов их решения.
- Проведение экспериментальных исследований методами оптической спектроскопии.
- Участие в проведении исследований методами ЭПР - спектроскопии.
- Анализ и обсуждение результатов, компьютерное моделирование, участие в написании статей.



настоящей работе были исследованы процессы поглощения и люминесценции в диапазоне энергий 6.7 – 1.4 эВ (А полоса).

**Вторая глава** посвящена описанию методики подготовки образцов для исследований и экспериментальных установок, использовавшихся в настоящей работе. Описаны условия, необходимые для получения образцов высокого оптического качества. Концентрация примесных ионов определялась методом рентгенофлуоресцентного анализа, качество кристаллов контролировалось методом рентгеноструктурного анализа.

Измерения спектров поглощения в диапазоне 6.7 – 1.4 эВ ( $54000 - 11000 \text{ см}^{-1}$ ) проводились на двухлучевом спектрофотометре Specord-M40. Спектры люминесценции и возбуждения измерялись на автоматизированной экспериментальной установке, собранной на базе монохроматоров МДР-6 и МДР-23 в каналах возбуждения и регистрации, соответственно. Возбуждение осуществлялось ксеноновой лампой высокого давления ДКсЭл-1000, регистрация – охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-106, работающим в режиме счета фотонов. Измерения кинетики люминесценции проводились при помощи многоканального счетчика одноэлектронных импульсов; максимальная частота выборок была равна 1 МГц, “мертвое время” системы составляло 400 нс. Возбуждение осуществлялось ксеноновой лампой ДКсШ-150, работающей в импульсном режиме (длительность импульса  $\sim 30$  нс). Для исследования температурных зависимостей оптических спектров в диапазоне температур 4.2 – 300 К использовался оптический криостат CF-1204 фирмы Oxford Instruments.

Спектральное разделение полос люминесценции с различными временами затухания осуществлялось по фазочувствительной методике.

Измерения спектров ЭПР проводились на ЭПР-спектрометре X-диапазона Bruker- ESP300. Для температурных исследований использовалось криогенное оборудование фирмы Oxford Instruments ESR-900. Ориентация монокристаллических образцов для исследований методом ЭПР производилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, точность ориентации составляла  $\pm 2^\circ$ .

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований методами оптической и ЭПР – спектроскопии кристаллов  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ . Одинаковая валентность ионов  $\text{Tl}^+$  и  $\text{K}^+$  и близость их ионных радиусов [6] позволяют предположить, что примесные ионы  $\text{Tl}^+$  в кристаллах  $\text{KMgF}_3$  и  $\text{KZnF}_3$  замещают ионы  $\text{K}^+$ . Это предположение было подтверждено анализом суперсверхтонкой структуры спектров ЭПР ионов  $\text{Tl}^{2+}$  в облученных кристаллах  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}$ . Таким образом, было однозначно установлено, что ионы таллия в процессе выращивания кристаллов занимают позицию ионов калия с правильным кубооктаэдрическим окружением из ионов фтора.

Для кристаллов  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  в спектре поглощения наблюдалась характерная для иона  $\text{Tl}^+$  А полоса поглощения. В спектре люминесценции при возбуждении в А полосу поглощения наблюдалась широкая интенсивная полоса, которая имеет плечо (полоса  $A_1$ ) со стороны больших длин волн (рис. 2).

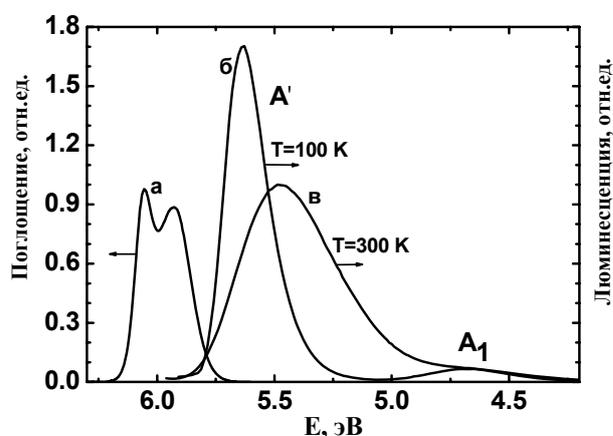


Рис. 2. Спектры поглощения (а,  $T = 300 \text{ K}$ ) и люминесценции (б,  $T=100 \text{ K}$ ; в,  $T=300 \text{ K}$ ) кристалла  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$

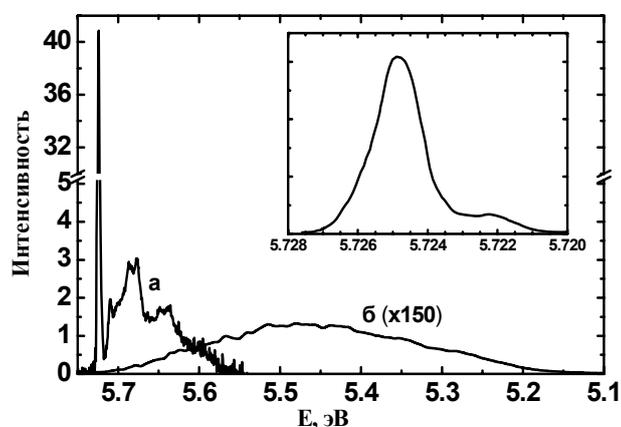


Рис. 3. Спектр люминесценции кристалла  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  при  $T = 10 \text{ K}$  (а); спектр быстрой,  $A'$ , компоненты люминесценции (б), интенсивность увеличена в 150 раз. На вставке представлена структура спектра в области бесфононной линии

Показано, что интенсивная полоса люминесценции обусловлена перекрытием полос, отвечающих двум излучательным переходам: разрешенному в электрическом дипольном приближении переходу

$|^3\Gamma_{4u}^*\rangle \rightarrow |^1\Gamma_{1g}\rangle$  (A') и слабо разрешенному переходу с метастабильного состояния  $|^3\Gamma_{1u}\rangle \rightarrow |^1\Gamma_{1g}\rangle$  (A''). Это приводит к сильной температурной зависимости спектра люминесценции. В области температур  $T < 70$  К наблюдается бесфононная линия (рис. 3), обусловленная переходами с метастабильного состояния. Полоса люминесценции (A' + A'') обусловлена одиночными ионами  $Tl^+$  – регулярным типом примесных центров. Соотношения интенсивностей  $A_1$  полосы люминесценции и (A' + A'') полосы существенно меняется в различных образцах, однако, какой-либо регулярной зависимости соотношения интенсивностей от концентрации ионов  $Tl^+$  не наблюдалось, следовательно,  $A_1$  полосу люминесценции нельзя отнести к димерным центрам  $(Tl^+)_2$  [7]. Предложено, что  $A_1$  полоса обусловлена нерегулярными “дефектными” центрами ионов  $Tl^+$ .

Кинетика люминесценции представляет собой суперпозицию компонент, “быстрой” и “медленной”, называемых так согласно общепринятой терминологии [8, 9]. Обе компоненты соответствуют A' и A'' переходам. Времена жизни этих компонент сильно зависят от температуры. Соответствующие аналитические выражения, описывающие температурную зависимость кинетики люминесценции, могут быть получены в рамках трехуровневой модели с участием состояний  $^1\Gamma_{1g}$ ,  $^3\Gamma_{1u}$  и  $^3\Gamma_{4u}^*$  (см. рис. 4), где  $k_1$  и  $k_2$  – вероятности излучательных переходов из состояний 1 и 2, соответственно,  $k_{21}$  – вероятность безызлучательного перехода  $2 \rightarrow 1$ .

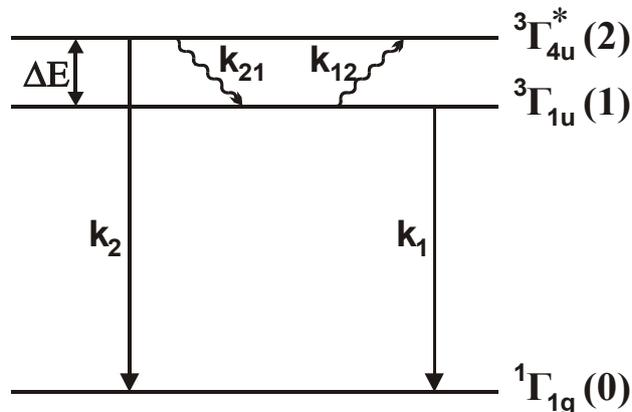


Рис. 4. Трехуровневая модель A-люминесценции [8]

Если выполняется условие  $k_{21} \gg k_2$  (это условие всегда выполняется в области высоких температур), то температурная зависимость времени жизни медленной компоненты хорошо описывается следующим приближенным соотношением [8]:

$$\tau_s^{-1} = \frac{k_1 + gk_2 \exp(-\Delta E / kT)}{1 + g \exp(-\Delta E / kT)}, \quad (1)$$

где  $g$  - отношение кратностей вырождения уровней 2 и 1 (в рассматриваемом случае  $g=2$ ). Излучательный переход из метастабильного состояния 1 (рис. 4) запрещен в электрическом дипольном приближении. Данный переход частично разрешается некоторыми слабыми взаимодействиями (сверхтонкое взаимодействие и механизмы с участием фононов; см. ниже). Уравнение (1) хорошо описывает экспериментальные результаты, если учесть наличие для вероятности  $k_1$  температурной зависимости, которая может быть объяснена частичным разрешением перехода из состояния 1 за счет взаимодействия с либрационными колебаниями кластера  $[TiF_{12}]$  симметрии  $\Gamma_{4g}$ , в виде [10]:

$$k_1 = k_{10} + k_{1d} \coth(\eta\Omega / 2kT), \quad (2)$$

где  $\Omega$  – частота колебания,  $k_{1d}$  – динамический вклад в вероятность перехода при  $T \rightarrow 0$  К. Значения параметров, полученные при аппроксимации экспериментальных данных выражением (1) с учетом (2), приведены в табл. 1.

Параметры  $k_{10}$  и  $k_{1d}$  определяются с большой погрешностью, поэтому в таблице приведена только сумма ( $k_{10} + k_{1d}$ ). Значение  $K = k_{21}(T = 0)$  в табл. 1 получено из низкотемпературного предела отношения интегральных интенсивностей  $A'$  и  $A''$  полос:

$$I_{A'} / I_{A''} = k_2 / k_{21} = k_2 / K. \quad (3)$$

Вероятность  $k_{10}$  для  $A_1$  полосы люминесценции значительно больше, чем для  $(A' + A'')$  полосы и динамическим вкладом можно пренебречь ( $k_{1d} = 0$ ); полученные значения параметров для  $A_1$  полосы также приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Параметры трехуровневой модели, полученные из температурных зависимостей времен жизни медленных компонент  $(A' + A'')$  и  $A_1$  полос люминесценции кристалла  $KZnF_3:Tl^+$

Параметр	$(A' + A'')$	$A_1$
$k_{10} + k_{1d}, c^{-1}$	$86 \pm 1$	$1170 \pm 20$
$k_2, c^{-1}$	$(6.1 \pm 0.1) \times 10^7$	$(4.5 \pm 0.1) \times 10^6$
$\Delta E, \text{мэВ}$	$147.2 \pm 0.5$	$37.5 \pm 0.5$
$\eta\Omega, \text{мэВ}$	$7.4 \pm 2.2$	
$K, c^{-1}$	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^9$	

Для описания спектрально-кинетических характеристик кристаллов  $KZnF_3:Tl^+$  была использована кластерная модель, в рамках которой в качестве центра люминесценции рассматривается комплекс  $[TlF_{12}]$ , находящийся в электростатическом поле остальной части кристалла.

### Микроскопическая модель центров ионов $Tl^+$

Модельный гамильтониан имеет вид:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{e-l}, \quad (4)$$

где  $H_0$  соответствует одноэлектронному приближению для кубической квазимолекулы (комплекса), включающей примесный ион и его ближайшее окружение,  $H_{ee}$  описывает кулоновское отталкивание электронов,  $H_{so}$  - спин-орбитальное взаимодействие. Кинетическая энергия ядер в (4) опущена (адиабатическое приближение). Слагаемое  $H_{e-l}$  включает электронно-колебательное взаимодействие и упругую энергию:

$$H_{e-l} = \sum V_i Q_i + \sum a_i Q_i^2. \quad (5)$$

Здесь  $Q_i$  представляют собой линейные комбинации смещений ядер из положений равновесия, преобразующиеся согласно неприводимым представлениям  $\Gamma_{1g}$ ,  $\Gamma_{3g}$ ,  $\Gamma_{5g}$  кубической группы  $O_h$ . Ограничение этими представлениями, обусловлено тем, что лишь электронные операторы ( $V_i$ ) с соответствующими свойствами симметрии имеют отличные от нуля матричные элементы на  $s$ - и  $p$ -состояниях электронов. Для квазимолекулы вида  $[TiF_{12}]$   $Q_1(\Gamma_{1g})$ ;  $Q_2, Q_3(\Gamma_{3g})$ ;  $Q_4, Q_5, Q_6(\Gamma_{5g})$  - так называемые «моды взаимодействия» [11], обладающие соответствующими свойствами симметрии.  $Q_1$  называют полносимметричной модой,  $Q_2, Q_3$  - тетрагональные моды (так,  $Q_3 \neq 0$  соответствует тетрагональному искажению квазимолекулы вдоль одной из осей четвертого порядка),  $Q_4, Q_5, Q_6$  - тригональные моды ( $Q_4 = Q_5 = Q_6$  описывает искажение вдоль тригональной оси).

Анализ спектров поглощения в системах  $KMgF_3:Tl^+$  и  $KZnF_3:Tl^+$  показал, что в них преобладает взаимодействие с тригональными модами  $Q_4, Q_5, Q_6$  [12]. Поэтому были исследованы минимумы функций  $E_n(Q_4, Q_5, Q_6)$  на трехмерных подпространствах тригональных смещений. На рис. 5 изображено сечение эти адиабатических потенциалов плоскостью, приближенно соответствующей тригональному искажению центра ( $Q_1 = Q_2 = Q_3 = 0, Q_4 = Q_5 = Q_6$ ). Адиабатические потенциалы для кристалла  $KZnF_3:Tl^+$  были рассчитаны с параметрами, полученными из анализа спектров поглощения [12]. Потенциалы четырех нижних состояний, связанных с невозмущенными термами  ${}^3\Gamma_{1u}$  и  ${}^3\Gamma_{4u}^*$ , а также основного состояния  ${}^1\Gamma_{1g}$  участвуют в формировании А полосы поглощения и соответствующих А' и А'' полос люминесценции.

Триплет  ${}^3\Gamma_{4u}^*$  расщепляется в результате тригонального искажения на синглет и дублет, и минимальная энергия дублета при  $Q = -0.67$  примерно соответствует абсолютному минимуму функции  $E_A(Q_1, \dots, Q_6) \approx 5.88$  эВ. Нижняя часть верхней параболы (синглет) является не абсолютным минимумом, а седловой точкой. При возбуждении в А полосу поглощения заселяются состояния триплета  ${}^3\Gamma_{4u}^*$  с энергиями вблизи  $E_A$ . В результате деформации возбужденного комплекса оптические центры переходят в точки вблизи

дублетного минимума адиабатических потенциалов  ${}^3\Gamma_{4u}^*$  (переход в релаксированные возбужденные состояния, RES, происходит за времена порядка  $10^{-12}$  сек; на рис. 5 он помечен пунктирной стрелкой).

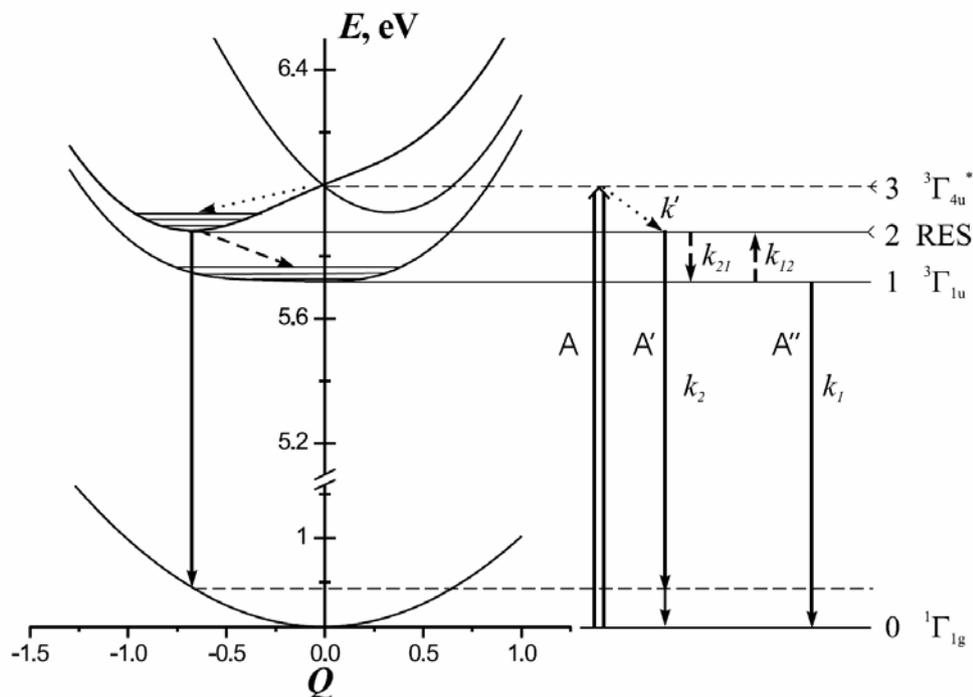


Рис. 5. Сечение адиабатических потенциалов регулярного центра  $\Pi^+$  в кристалле  $\text{KZnF}_3$  и схематическое представление процессов, обуславливающих А полосу люминесценции

Релаксированные возбужденные состояния могут распадаться вследствие излучательных переходов в основное состояние, а также в результате безызлучательных переходов в другие минимумы адиабатических потенциалов (такие переходы изображены на рис. 5 штриховыми стрелками).

Таким образом, обосновывается возможность анализа кинетики люминесценции на основе трехуровневой модели (рис. 4), где второй возбужденный уровень - тригональный дублет, возникающий при расщеплении исходного кубического триплета  ${}^3\Gamma_{4u}^*$ . Расчетный интервал между возбужденными уровнями  $\Delta E = E_A(Q_{\min}) - E_1 \approx 0.16$  эВ находится в удовлетворительном согласии с результатами эксперимента (0.146 эВ). Метастабильное состояние  $sp$  - конфигурации  ${}^3\Gamma_{1u}$  обладает слабо выраженным минимумом энергии  $E_1(Q=0) = 5.72$  эВ; при температурах  $\sim 100$  К

(0.01 эВ) флуктуации деформации комплекса, ответственные за уширение линии запрещенного перехода  ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^1\Gamma_{1g}$ , достигают значения  $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} \approx 0.4$ , и бесфонная линия в спектре люминесценции не наблюдается.

### Оптическая спектроскопия кристаллов $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$

В отличие от системы  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ , для кристалла  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$   $A_1$  полоса люминесценции не наблюдалась. При  $T=4.2$  К спектр люминесценции кристалла  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$  (рис. 6) состоит из широкой электронно-колебательной полосы с  $E_{max}=5.91$  эВ, на коротковолновом краю которой наблюдается бесфонная линия малой интенсивности  $E_{max}=6.0307$  эВ, а также интенсивной бесфонной линии с  $E_{max}=5.8123$  эВ. Кинетика люминесценции во всем интервале температур одноэкспоненциальная. Время жизни люминесценции с  $E_{max}=5.8123$  эВ при  $T=10$  К равно  $\sim 14$  мс, а типичное значение времени жизни быстрой компоненты люминесценции при температуре  $T \sim 10$  К меньше 10 нс [8].

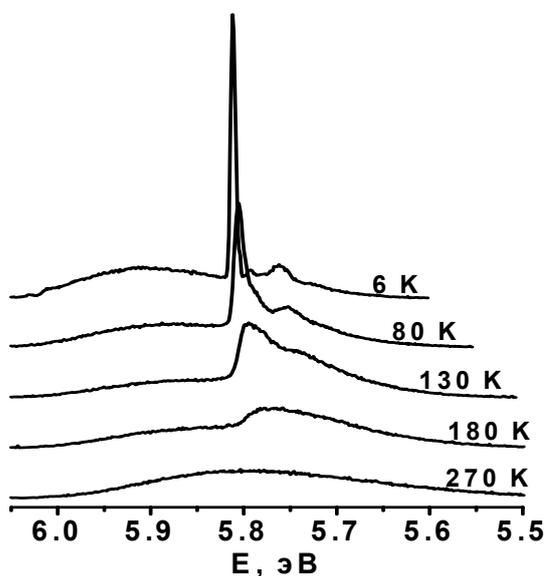


Рис. 6. Температурная зависимость спектра люминесценции кристалла  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$

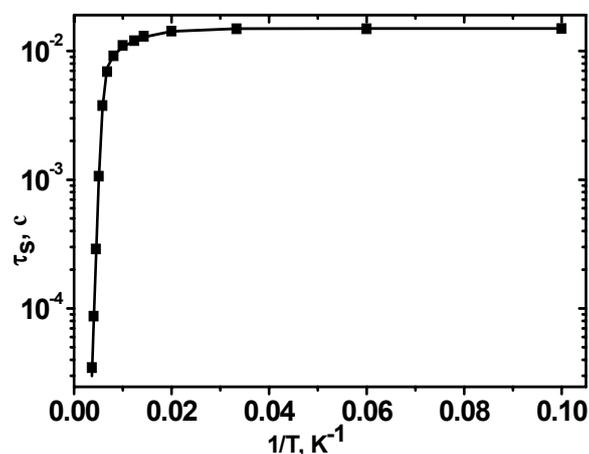


Рис. 7. Температурная зависимость времени жизни медленной компоненты люминесценции кристалла  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$

Столь большая разница времен жизни позволила разделить полосы люминесценции, соответствующие переходам из состояний  ${}^3\Gamma_{1u}$  и  ${}^3\Gamma_{4u}^*$ .

Бесфоновная линия соответствует медленной компоненте люминесценции, а широкая полоса – быстрой. Отношение интегральных интенсивностей быстрой и медленной компонент для кристалла  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$  при  $T=10$  К составляет  $I_{A'}/I_{A''} = 2.57$ , что существенно отличается от аналогичной величины для изоструктурного  $\text{KMgF}_3$  кристалла  $\text{KZnF}_3$ .

Для анализа температурной зависимости времени жизни медленной компоненты люминесценции ионов  $\text{Tl}^+$  (рис. 7) использовалась трехуровневая схема, как и в случае  $\text{KZnF}_3$ , с дополнительным учетом ротационно-колебательного вклада в разрешение перехода из метастабильного состояния.

Таблица 2.

Параметры трехуровневой модели, полученные из температурных зависимостей времен жизни медленных компонент ( $A' + A''$ ) и  $A_1$  полос люминесценции кристалла  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$

Параметр	Значение
$k_{10} + k_{1d}, \text{c}^{-1}$	$67 \pm 1$
$K, \text{c}^{-1}$	$(4.3 \pm 0.1) \times 10^7$
$\Delta E, \text{мэВ}$	$201 \pm 2$
$\eta\omega, \text{мэВ}$	$26.0 \pm 0.1$
$\eta\Omega, \text{мэВ}$	$13.8 \pm 6.4$
$k_2 = K \cdot I_f/I_s, \text{c}^{-1}$	$10^8$

Полученные экспериментальные результаты объяснены в рамках кластерной модели. Для подтверждения справедливости исходного предположения о кубическом окружении примесного иона  $\text{Tl}^+$  в кристаллах  $\text{KZnF}_3$  и  $\text{KMgF}_3$  были проведены исследования ЭПР кристаллов  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ .

### ЭПР кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^{2+}$

Ион  $\text{Tl}^+$  имеет электронную конфигурацию  $6s^2$ . В химических соединениях таллий встречается в двух валентных состояниях –  $\text{Tl}^+$  (электронная конфигурация  $5d^{10}6s^2$ ) и  $\text{Tl}^{3+}$  ( $5d^{10}$ ). Природный таллий состоит из двух изотопов  $^{203}\text{Tl}$  и  $^{205}\text{Tl}$  с естественным содержанием 29.5% и 70.5%,

соответственно. Оба изотопа имеют одинаковый ядерный спин  $I = 1/2$  и близкие значения магнитных моментов ( $\mu_{205\text{Tl}}/\mu_{203\text{Tl}}=1,0097$ ).

Парамагнитное двухвалентное состояние с электронной конфигурацией  $5d^{10}6s^1$  (основное состояние  $^2S_{1/2}$ ) получают при облучении кристаллов, активированных непарамагнитными ионами  $\text{Tl}^+$ . Для ионов с неспаренным  $s$ -электроном ( $\text{Tl}^{2+}$ ) характерно сильное контактное сверхтонкое взаимодействие между электронным и ядерным магнитными моментами (константа сверхтонкой структуры для свободного иона  $\text{Tl}^{2+}$ , обусловленная контактным взаимодействием, равна  $A = 183.8$  ГГц). Уровни энергии основного состояния представляют собой синглет  $F=0$ ,  $m_F=0$  и триплет  $F=1$ ,  $m_F=1,0,-1$ . Положение уровней энергии основного состояния описывается формулой Брейта-Раби [13].

Спектр ЭПР облученных при 77 К кристаллов  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  наблюдался в диапазоне температур 30 – 120 К. Для необлученных образцов сигнал ЭПР центров  $\text{Tl}^{2+}$  не наблюдался.

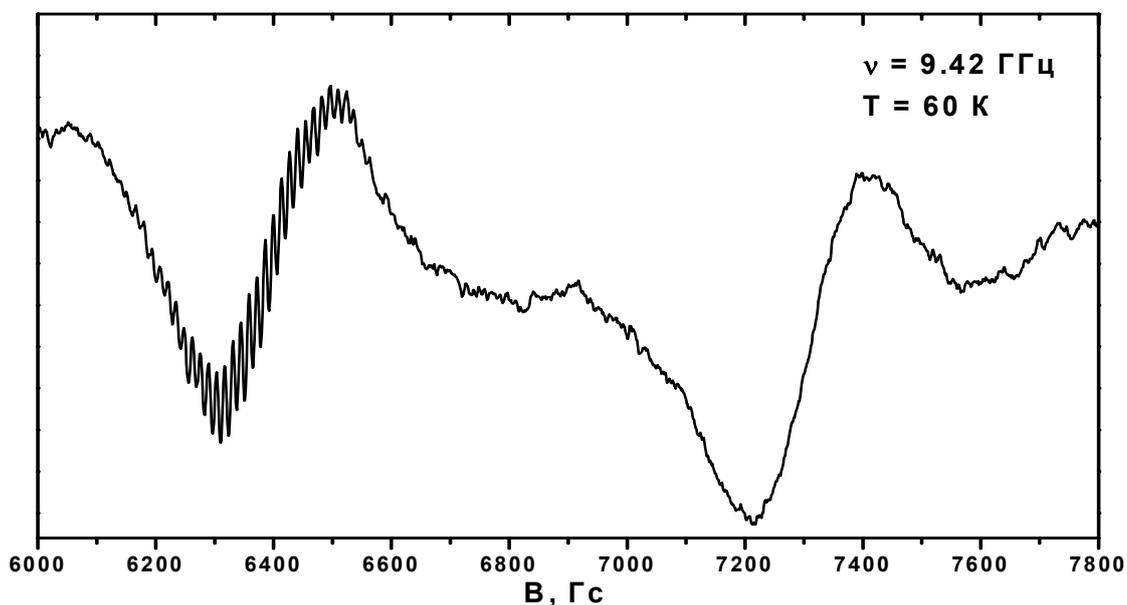


Рис. 8. Спектр ЭПР иона  $\text{Tl}^{2+}$  в кристалле  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}$  при  $T = 60$  К,  $\text{H}||\text{C}_4$

В спектре ЭПР (рис. 8) при  $B = 6396$  Гс и  $B = 7312$  Гс имелись две линии, обуславливаемые сверхтонкими переходами изотопов двухвалентного таллия.

Вследствие близости магнитных моментов изотопического разрешения в спектрах ЭПР наблюдалось. Положение центров линий не зависело от ориентации кристаллов в магнитном поле. Это говорит о том, что компенсация избыточного заряда иона  $Tl^{2+}$  носит нелокальный характер;  $g$ -фактор и тензор сверхтонкой структуры изотропны и, в нашем случае, формула Брейта-Раби применима для расчетов. Рассчитанный параметр сверхтонкой структуры  $A$  для иона  $Tl^{2+}$  в кристалле  $KZnF_3$  равен  $142.2 \pm 0.5$  ГГц, значение  $g$ -фактора  $g = 1.981 \pm 0.001$ .

Зависимость положения уровней энергии от величины магнитного поля для иона  $Tl^{2+}$  в кристалле  $KZnF_3$  показана на рис. 9. Стрелками показаны ЭПР переходы в X-диапазоне: слабополевой  $F = 1, m_F = -1 \leftrightarrow F = 1, m_F = 0$  и сильнополевой переход  $F = 1, m_F = 0 \leftrightarrow F = 1, m_F = 1$ .

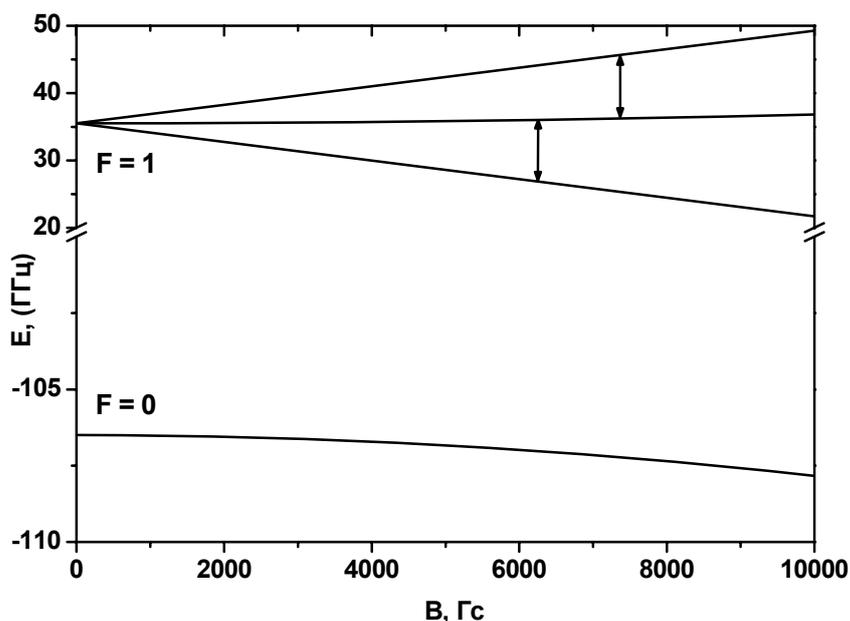


Рис. 9. Зависимость положения уровней энергии иона  $Tl^{2+}$  в кристалле  $KZnF_3$  от величины магнитного поля

Расчет параметров спинового гамильтониана в кластерной модели, представляющей собой парамагнитный центр, окруженный ближайшими к нему лигандами (фторами), и моделирование суперсверхтонкой структуры

спектров ЭПР подтверждают предположение о кубическом 12-кратном окружении ионов  $Tl^{2+}$  в кристаллах  $KZnF_3:Tl$ .

В **четвертой главе** рассмотрены особенности оптических спектров ионов  $Pb^{2+}$  в кристалле  $LiBaF_3$ , имеющем структуру “антиперовскита”. В диапазоне энергий 6.6 – 1.4 эВ кристалл  $LiBaF_3:Pb^{2+}$  имеет одну интенсивную полосу поглощения с  $E_{max} = 6.34$  эВ (А полоса) при  $T = 300$  К (рис.10).

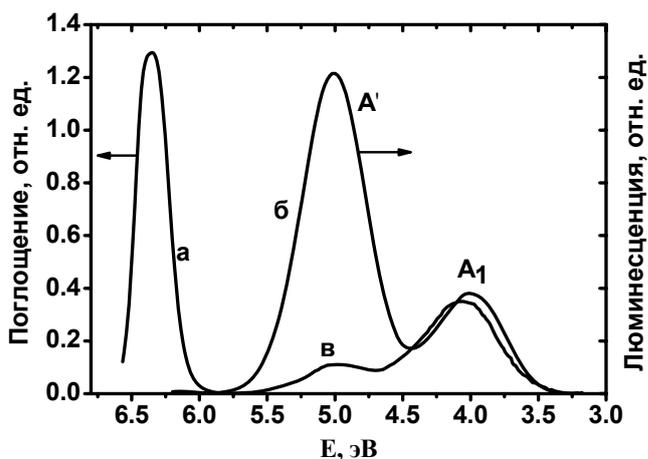


Рис. 10. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б, в) кристаллов  $LiBaF_3:Pb^{2+}$  с концентрациями ионов  $Pb^{2+}$  0.35 ат.‰ (б) и 0.03 ат.‰ (в),  $E_{возб} = 6.2$  эВ,  $T = 300$  К

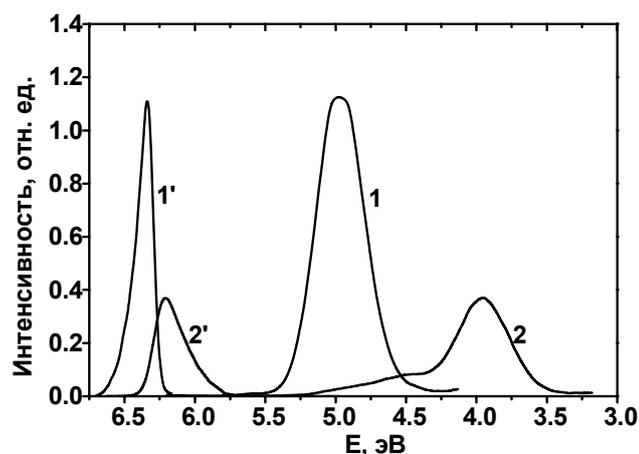


Рис. 11. Полосы люминесценции  $A'$  (1,  $E_{возб} = 6.4$  эВ) и  $A_1$  (2,  $E_{возб} = 6.2$  эВ) кристалла  $LiBaF_3:Pb^{2+}$  с концентрацией ионов  $Pb^{2+}$  0.35 ат.‰ и соответствующие им полосы возбуждения люминесценции (1',  $E_{пер} = 5.0$  эВ и 2',  $E_{пер} = 4.0$  эВ),  $T = 10$  К

В отличие от ионов  $Tl^{2+}$  в кристаллах  $KZnF_3$  и  $KMgF_3$ , дублетная структура этой полосы не была обнаружена, что находится в полном соответствии с данными работы [5]. Измерения, выполненные на двух образцах с концентрациями ионов  $Pb^{2+}$  0.35 ат.‰ (б) и 0.03 ат.‰, показали, что интенсивность  $A_1$  полосы люминесценции примерно одинакова для обоих кристаллов, а интенсивность  $A'$  полосы пропорциональна концентрации ионов  $Pb^{2+}$  в кристалле. Это позволяет нам отнести  $A'$  полосу спектра люминесценции к ионам  $Pb^{2+}$ .

При понижении температуры значительных изменений спектра люминесценции не наблюдается. При  $T = 10$  К обе  $A_1$  и  $A'$  полосы остаются

бесструктурными, при этом максимумы полос сдвигаются в сторону более низких энергий (4.98 эВ и 3.96 эВ, соответственно), а ширина полос уменьшается (0.40 эВ и 0.37 эВ, соответственно, см. рис. 11). Интегральная интенсивность полос люминесценции от температуры не зависит. На рис. 11 также представлены спектры возбуждения  $A_1$  и  $A'$  полос люминесценции при  $T=10\text{K}$ .

Для анализа температурной зависимости времени жизни  $\tau_s$  медленной компоненты  $A'$  люминесценции было использовано выражение (1) со следующими значениями параметров модели:

$$k_1 = 1140 \pm 90 \text{ c}^{-1}, k_2 = (3.4 \pm 0.3) \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}, \Delta E = 81 \pm 1 \text{ мэВ}. \quad (6)$$

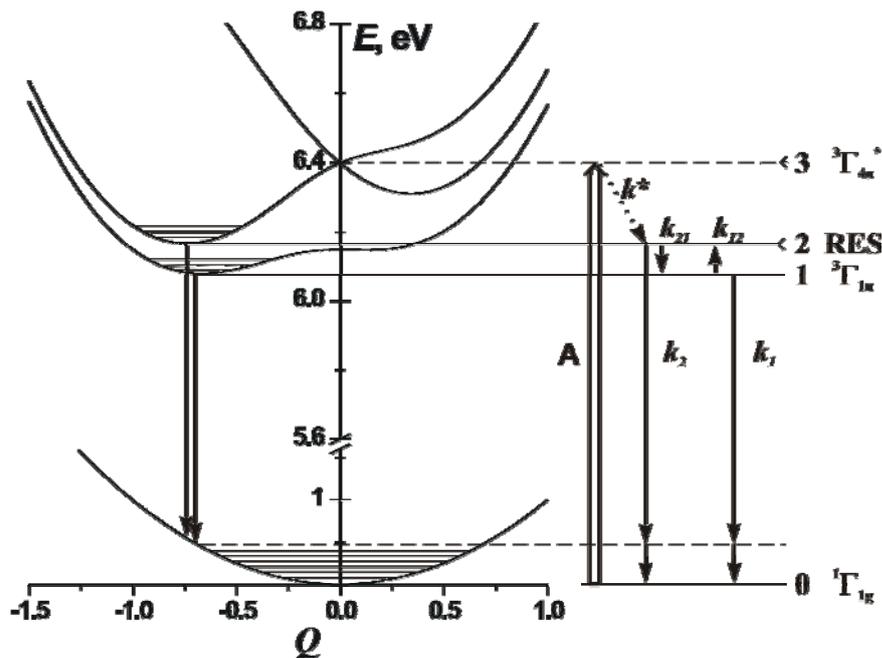


Рис. 12. Сечение адиабатических потенциалов регулярного центра  $\text{Pb}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiBaF}_3$  и схематическое представление процессов, обуславливающих А полосу люминесценции

На основании моделирования формы А полосы поглощения и с учетом данных [5] построены адиабатические потенциалы для основного  $^1\Gamma_{1g}$  и двух нижних возбужденных состояний  $^3\Gamma_{1u}$  и  $^3\Gamma_{4u}^*$  в зависимости от величины тригонального искажения  $Q = Q_4 = Q_5 = Q_6$  (рис. 12). Спектр А полосы

поглощения, полученный симуляцией методом Монте-Карло, для  $T = 300$  К хорошо воспроизводит экспериментальный (рис. 13).

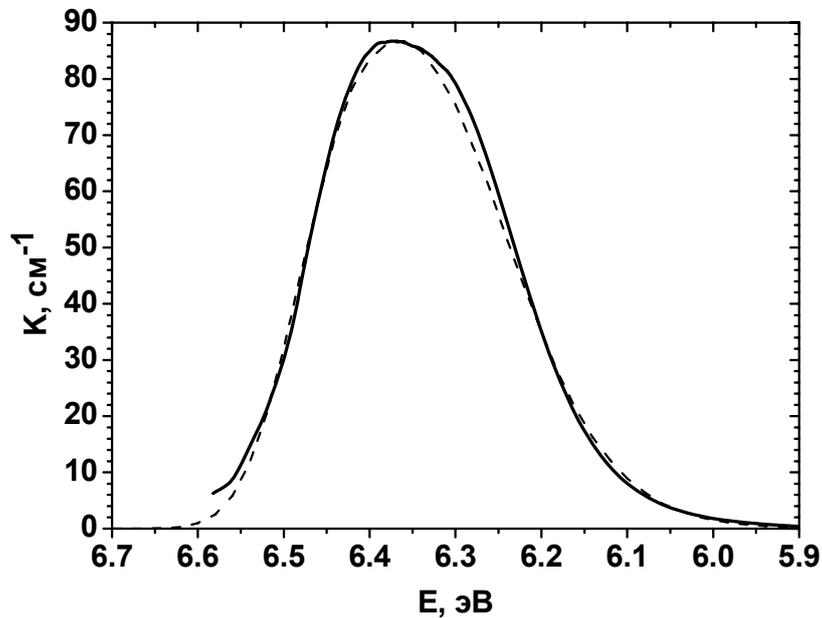


Рис. 13. Спектр поглощения кристалла  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  с концентрацией ионов  $\text{Pb}^{2+}$  0.03 ат.% (сплошная линия) и результат его моделирования методом Монте-Карло (штриховая линия),  $T = 300$  К

Отсутствие характерной дублетной структуры  $A$  полосы, типичной для  $s^2$ -ионов в кристаллах, является следствием более сильного взаимодействия электронных состояний примесного иона  $\text{Pb}^{2+}$  с полносимметричной модой  $Q_1$ .

Основная отличительная черта наблюдаемых спектров кристалла  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  - большой стоксов сдвиг для  $A'$  полосы (1.33 эВ) по сравнению с соответствующим значением для кристаллов  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  (0.52 эВ) и  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$  (0.31 эВ). С другой стороны, похожая ситуация наблюдалась для систем  $\text{BaF}_2:\text{Pb}^{2+}$  (стоксов сдвиг составляет 1.27 эВ) [4, 5]. Прямым следствием большой величины стоксова сдвига является факт отсутствия бесфононных линий в спектрах в области низких температур.

Относительно природы  $A_1$  люминесценции мы можем утверждать только то, что эта полоса связана с ионами  $\text{Pb}^{2+}$ . В беспримесных кристаллах  $\text{LiBaF}_3$  данная люминесценция не наблюдается. Более того, эта люминесценция возбуждается в том же диапазоне длин, что и  $A'$  люминесценция, и проявляет

тот же “красный сдвиг” максимума полосы с уменьшением температуры. Поэтому мы можем связать эту полосу с центрами  $\text{Pb}^{2+}$ , находящимися в некоторой ”дефектной” позиции. Другое возможное объяснение – экситонная люминесценция; основанием для такого предположения является факт наблюдения в том же энергетическом диапазоне люминесценции автолокализованных экситонов в беспримесных кристаллах  $\text{LiBaF}_3$  (4 – 4.2 эВ, [2]).

### ЭПР кристаллов $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{3+}$

Природный свинец представляет собой смесь четырех изотопов, один из которых –  $^{207}\text{Pb}$  – имеет ядерный спин  $I=1/2$ . Его естественная распространенность – 22,6 %. Парамагнитное трехвалентное состояние с электронной конфигурацией  $5d^{10}6s^1$  (основное состояние  $^2S_{1/2}$ ) получают при облучении кристаллов, активированных непарамагнитными ионами  $\text{Pb}$ . В трехсантиметровом ЭПР диапазоне для изотопа  $^{207}\text{Pb}^{3+}$  возможно наблюдать следующие переходы:  $(F = 1, m_F = 1) \leftrightarrow (F = 1, m_F = 0)$  и  $(F = 1, m_F = 0) \leftrightarrow (F = 1, m_F = -1)$ . Кроме того, в спектрах ЭПР должен присутствовать переход от четных изотопов.

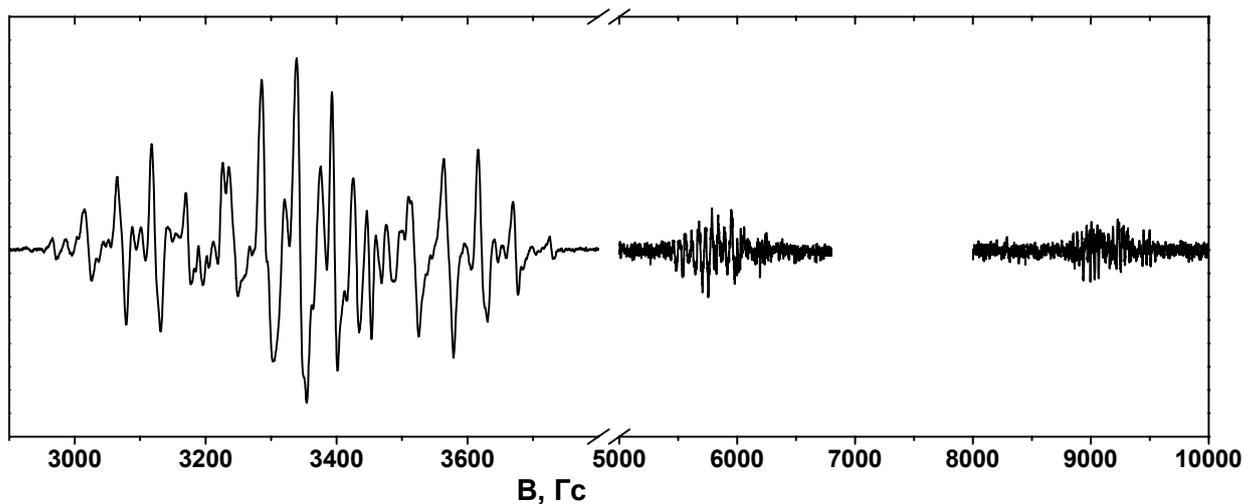


Рис. 14. Спектр ЭПР облученного кристалла  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}$ ,  $T = 30 \text{ K}$ ,  $\text{H} \parallel \text{C}_4$

В спектре ЭПР (рис. 14) в области  $g=2$  наблюдалась группа интенсивных линий, принадлежащих четным изотопам свинца. Кроме того, в районе 5823 Гс и 9232 Гс имелись две группы линий, обязанные сверхтонким переходам изотопа  $^{207}\text{Pb}^{3+}$ . Положение центров групп не зависело от ориентации кристаллов в магнитном поле. Это говорит о том, что  $g$ -фактор и тензор сверхтонкой структуры изотропны. Рассчитанный параметр сверхтонкой структуры  $A$  для иона  $\text{Pb}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiBaF}_3$  равен  $45.84 \pm 0.05$  ГГц, величина  $g$ -фактора  $g = 1.996 \pm 0.001$ .

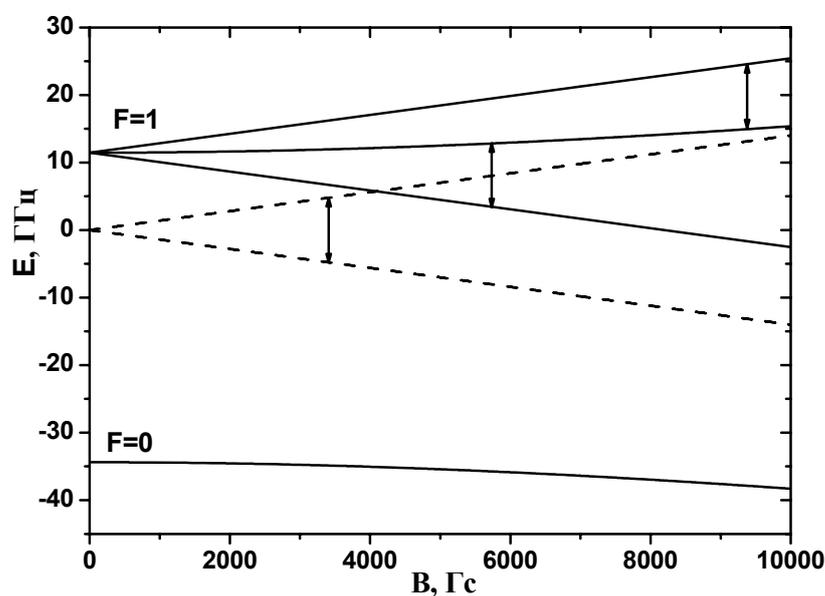


Рис. 15. Зависимость положения уровней энергии иона  $\text{Pb}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiBaF}_3$  от величины магнитного поля (сплошные линии – уровни энергии для изотопа  $^{207}\text{Pb}$ , штриховые – уровни энергии для четных изотопов)

Зависимость положения уровней энергии от величины магнитного поля для иона  $\text{Pb}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiBaF}_3$ , построенная с параметрами, определенными из эксперимента, показана на рис. 15. Штриховой линией показан ход уровней энергии для четных изотопов.

Расчет параметров спинового гамильтониана в кластерной модели, представляющей собой парамагнитный центр, окруженный ближайшими к нему лигандами (фторами), и моделирование суперсверхтонкой структуры спектров ЭПР показали, что регулярные центры ионов свинца образуются при

замещении в решетке  $\text{LiBaF}_3$  ионов  $\text{Ba}^{2+}$ , которые находятся в кубооктаэдрическом окружении.

В заключении диссертации сформулированы основные результаты:

1. Методами оптической спектроскопии исследованы фторидные кристаллы со структурой перовскита  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  и определены их спектрально-кинетические характеристики.

2. Установлено, что примесные ионы  $\text{Tl}^+$  в кристаллах  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KZnF}_3$  и ионы  $\text{Pb}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LiBaF}_3$  занимают позиции с 12-кратным окружением из ионов фтора с кубической симметрией. На этой основе построена модель, использующая полуклассическую теорию колебаний решетки с учетом эффекта Яна-Теллера в возбужденной  $6sp$  электронной конфигурации. Определены параметры модели, построены адиабатические потенциалы, которые позволяют удовлетворительно описать положение полос поглощения и люминесценции, их структуру и температурную трансформацию, а также ряд кинетических характеристик.

3. Установлено, что в спектрах люминесценции кристаллов  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  за счет сверхтонкого взаимодействия и магнитных эффектов, обусловленных ротационными колебаниями комплексов  $[\text{TlF}_{12}]$  и  $[\text{PbF}_{12}]$ , наблюдается запрещенный переход  ${}^3\Gamma_{1u} \rightarrow {}^1\Gamma_{1g}$ .

4. Преобладающий вклад в электронно-колебательное взаимодействие связан с тригональными искажениями ближайшего окружения примесного иона. Большое значение константы связи с этими искажениями для центров ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в кристаллах  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  по сравнению с  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$  объясняет существенное отличие люминесцентных свойств этих систем.

5. Методом ЭПР исследованы парамагнитные центры ионов таллия ( $\text{Tl}^{2+}$ ) в кристаллах  $\text{KZnF}_3$  и ионов свинца ( $\text{Pb}^{3+}$ ) в кристаллах  $\text{LiBaF}_3$ . Изучена угловая зависимость спектров ЭПР и установлено, что тензор сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -фактор изотропны. Результаты исследования спектров ЭПР подтвердили структурную модель примесных центров таллия и свинца в изученных кристаллах.

Полученные результаты позволяют предположить возможность использования этих систем в качестве активных сред перестраиваемых лазеров в УФ области спектра. В частности, низкоэнергетическая полоса поглощения кристаллов  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  расположена в спектральной области, удобной для возбуждения эксимерным ArF лазером. Для окончательного решения вопроса о возможности получения лазерной генерации на кристаллах  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$  и  $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$  необходимы дополнительные исследования процессов поглощения из возбужденных состояний, определение радиационной стойкости кристаллов, проведение экспериментов по получению лазерной генерации. Результаты, полученные в настоящей работе, могут быть использованы при дальнейших исследованиях в этом направлении.

#### ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Митягин, М.В. Активные среды для перестраиваемых лазеров на основе хромсодержащих фторидов / М.В. Митягин, С.И. Никитин, Н.И. Силкин, А.П. Шкадаревич, Ш.И. Ягудин // Изв. АН СССР, сер. физ. -1990. – Т.54.№6. –С.1512-1516.
2. Nikl, M. Radiation damage processes in wide-gap scintillating crystals. New scintillation materials / M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova et. al. // Nuclear Physics B (Proc. Suppl.) -1999. – Vol.78. – P. 471-478.
3. Seitz, F. Interpretation of the properties of alkali halide -thallium phosphors / F. Seitz // J. Chem. Phys. -1938.- Vol.6. - P. 150-162.
4. Архангельская, В.А. Поглощение и люминесценция ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в кристаллах щелочноземельных фторидов / В.А. Архангельская, Н.Е. Лущик, В.М. Рейтеров, Х.А. Соовик // Оптика и спектроскопия – 1979. – Т.47. – С. 708-716.
5. Babin, V. The role of  $\text{Pb}^{2+}$  as a sensitizer for  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  downconversion couple in fluorides / V. Babin, K. D. Oskam, P. Vergeer, A. Meijerink // Radiat. Meas. - 2004. – Vol.38. – P. 767-770.

6. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Cryst. A. - 1976. –Vol.32 – P. 751-767.

7. Tsuboi T. Optical studies of  $s^2$ -ion dimer centers in alkali halide crystals / T. Tsuboi, P W M Jacobs // -1991. Vol.52.N1 - P.69-80.

8. Jacobs, P W M. Alkali halide crystals containing impurity ions with the  $ns^2$  ground-state electronic configuration / P W M Jacobs // J. Phys. Chem. Solids – 1991. – Vol.52. – P. 35-67.

9. Ranfagni, A. The optical properties of thallium-like impurities / A. Ranfagni, P. Mugnai, M. Bacci, G. Viliani // Adv. Phys -1983. – Vol.32. – P. 823-905.

10. Asano, S. Effet du champ magnetique sur la luminescence de l'ion  $Pb^{2+}$  dans les luminophores CaO, CaS, CaSe et MgS / S. Asano, N. Yamashita // Phys. Stat. Sol. B. -1981. Vol.108. -P. 549-558.

11. Toyozawa, Y. Dynamical Jahn-Teller Effect in Alkali Halide Phosphors Containing Heavy Metal Ions / Y. Toyozawa, M. Inoue // J. Phys. Soc. Japan -1966. –Vol.21. –P. 1663-1679.

12. Aminov, L.K. Optical absorption of  $KZnF_3:Tl^+$  and  $KMgF_3:Tl^+$  / L.K. Aminov, A.V. Kosach, S.I. Nikitin et. al. // J. Phys.: Condens. Matter -2001. Vol.13. - P. 6247-6258.

13. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини. – М.: Мир, 1972. –Т.1. -651с.; 1973. –Т.2. -349с.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:**

1. Photoluminescence of  $KZnF_3:Tl^+$  and  $KMgF_3:Tl^+$  crystals / L.K. Aminov, S.I. Nikitin, N.I. Silkin, A.A. Shakhov and R.V. Yusupov // J. Phys.: Condens. Matter -2002. –Vol.14. - P.13835-13856.

2. Optical Studies of  $Pb^{2+}$  ions in  $LiBaF_3$  crystal / L.K. Aminov, S.I. Nikitin, N.I. Silkin, A.A. Shakhov, R.V. Yusupov, R.Yu Abdulsabirov and S.L. Korableva // J. Phys.: Condens. Matter -2006. –Vol.18. -P.4985-4993.
3. EPR of  $Pb^{3+}$  ion in  $LiBaF_3$  crystals / L.K. Aminov, D.G. Zverev, G.V. Mamin, S.I. Nikitin, R.V. Yusupov and A.A.Shakhov // Appl. Magn. Reson. -2006. – Vol.30. -P.175-184.
4. Люминесценция ионов  $Tl^+$  в кристаллах  $KMgF_3$  / Аминов Л.К., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // VI Молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», сборник статей, Казань, 2002, С.373-380.
5. Оптические и ЭПР исследования кристаллов  $LiBaF_3:Pb^{2+}$  / Абдулсабиров Р.Ю., Аминов Л.К., Зверев Д.Г., Кораблева С.Л., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // VIII Молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», сборник статей, Казань, 2004, С.153-159.
6. Люминесценция ионов  $Tl^+$  в кристаллах  $KZnF_3$  и  $KMgF_3$ / Аминов Л.К., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // Тезисы III Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского Государственного Университета «Материалы и технологии XXI века», Казань, 14 – 15 февраля 2003 г.- Казань: Изд-во КГУ.- 2003.- С. 94.
7. Люминесценция ионов  $Pb^{2+}$  в кристаллах  $KMgF_3$  и  $LiBaF_3$  / Аминов Л.К., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // Тезисы IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского Государственного Университета «Материалы и технологии XXI века», Казань, 16 – 17 марта 2004 г.- Казань: Изд-во КГУ.- 2004.- С. 85.
8. Исследование энергетической структуры примесных центров  $s^2$ -ионов в кристаллах фторидных перовскитов / Шахов А.А. // Тезисы V Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-

образовательного центра Казанского Государственного Университета «Материалы и технологии XXI века», Казань, 26 – 27 апреля 2005 г.- Казань: Изд-во КГУ.- 2005.- С. 83.

9. Оптические и ЭПР исследования кристаллов  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  / Абдулсабиров Р.Ю., Аминов Л.К., Зверев Д.Г., Кораблева С.Л., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // Тезисы юбилейной конференции физфака КГУ, Казань, 10 ноября 2004 г.- Казань: Изд-во КГУ.- 2004.- С. 58.
10. On luminescence of the  $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$  / L.K. Aminov, S.I. Nikitin, N.I. Silkin, A.A. Shakhov, R.V. Yusupov, R.Yu Abdulsabirov and S.L. Korableva // Тезисы XII Феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Екатеринбург, 22-25 сентября 2004 г. - С.138.