

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

---

На правах рукописи

Красиков Дмитрий Николаевич

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ИТТЕРБИЙ-  
СОДЕРЖАЩИХ ПОЛУТОРНЫХ ОКСИДОВ**

Специальность 01.04.05 - оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

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

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор Михайлин Виталий Васильевич
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Смирнов Валерий Алексеевич
	доктор химических наук, профессор Багатурьянц Александр Александрович
Ведущая организация:	Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект 53

Защита состоится « 25 » июня 2008 года в 16.30 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 501.001.45 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, НИИЯФ МГУ, 19 корпус, аудитория 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и научной библиотеке НИИЯФ МГУ.

Автореферат разослан « 22 » мая 2008 года

Ученый секретарь совета по защите  
докторских и кандидатских диссертаций  
Д 501.001.45 при МГУ имени М.В. Ломоносова  
кандидат физико-математических наук

Вохник О.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования:

В 1978 году Наказава обнаружил новый вид люминесценции иттербий-содержащих соединений – люминесценцию с переносом заряда (ЛПЗ) [1]. В начале XXI века, после почти двадцатилетнего перерыва, этот вид люминесценции привлек внимание исследователей благодаря перспективе применения иттербий-содержащих кристаллов как детекторов для регистрации нейтрино [2, 3], а также для позитрон-эмиссионной томографии [4]. Среди практически важных особенностей ЛПЗ следует отметить быструю кинетику затухания (десятки наносекунд) и удобную для регистрации спектральную область (300-600 нм). Основным недостатком ЛПЗ, затрудняющим ее практическое применение, является температурное тушение люминесценции.

Свойства ЛПЗ, привлекательные для практических применений, стимулировали активные исследования кристаллов с такой люминесценцией. При этом основная часть этих исследований направлена на эмпирический поиск соединений, обладающих оптимальными характеристиками ЛПЗ (световой выход, время затухания, температура тушения). Такой подход не дает полного понимания процессов, происходящих в комплексах с переносом заряда, образованных ионом  $\text{Yb}^{3+}$  и ближайшими лигандами. В результате, ЛПЗ остается наименее изученным видом люминесценции редкоземельным элементов, отсутствует теоретическая модель этого явления.

Данная диссертация является продолжением ведущихся в этом направлении исследований. Однако наряду с экспериментальными исследованиями ЛПЗ в данной работе на основе теоретических расчетов из первых принципов (*ab initio*) впервые исследована электронная структура центров ЛПЗ, проведено моделирование спектров ЛПЗ, проанализировано внутреннее тушение ЛПЗ.

### Цели и задачи исследования:

Целью данной работы явилось экспериментальное и теоретическое исследование ЛПЗ иттербий содержащих полупрозрачных оксидов. Среди основных задач необходимо выделить следующие:

- Получение экспериментальных данных по ЛПЗ не исследованных ранее монокристаллов активированных иттербием полупрозрачных оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Yb}$  в широком диапазоне температур, анализ возможного влияния собственной люминесценции матрицы.
- Расчет электронной структуры и геометрии комплексов с переносом заряда  $(\text{YbO}_6)^{3+}$  в возбужденном состоянии кластерным методом.

- Моделирование электронно-колебательной структуры спектров ЛПЗ на основе данных, полученных из расчетов.
- Анализ механизма внутреннего тушения ЛПЗ с использованием модели конфигурационных кривых.

### **Основные результаты работы:**

1. Методом люминесцентной спектроскопии проведены измерения спектров люминесценции  $Y_2O_3-Yb$  и  $Lu_2O_3-Yb$  при возбуждении синхротронным излучением в диапазоне температур от 10 до 300 К. Обнаружено, что данные соединения демонстрируют люминесценцию с переносом заряда при возбуждении фотонами с энергией выше 5 эВ. Температура тушения этой люминесценции (температура, при которой интенсивность падает в два раза) составляет около 130 К.
2. Установлено, что в спектрах люминесценции  $Y_2O_3-Yb$  помимо люминесценции с переносом заряда наблюдается собственное свечение матрицы, интенсивность которого зависит от температуры. Это приводит к изменению соотношения интенсивностей двух полос, наблюдаемых в спектрах люминесценции. В спектрах люминесценции  $Lu_2O_3-Yb$  вклад собственной люминесценции матрицы не обнаружен.
3. Впервые методом встроенного кластера рассчитана электронная структура и равновесные положения ионов комплекса с переносом заряда  $(YbO_6)^{9-}$  в основном и возбужденном состояниях. Показано, что состояние с переносом заряда наиболее адекватно описывается в предположении полной локализации дырки на одном из ионов кислорода в первой координационной сфере иттербия. Поглощение с переносом заряда может быть описано как переход  $Yb4f^{13}-O2p^6 \rightarrow Yb4f^{14}-O2p^5$ .
4. Показано, что аномальное уширение полос люминесценции с переносом заряда, наблюдаемое в экспериментальных спектрах при низких температурах, не связано с наличием двух занимаемых  $Yb^{3+}$  катионных позиций с разным типом локальной симметрии. Сделано предположение о том, что аномальное уширение обуславливается полосами люминесценции с меньшим стоксовым сдвигом, которые связаны с высвечиванием дополнительных состояний с переносом заряда, не соответствующих глобальному минимуму энергии в возбужденном состоянии.
5. На основе полученных экспериментальных зависимостей и результатов анализа механизма внутреннего тушения ЛПЗ показано, что широко используемый для качественного описания свойств центров люминесценции метод конфигурационных кривых, учитывающий только одну эффективную колебательную моду, в случае комплексов с переносом заряда  $(YbO_6)^{9-}$  является слишком упрощенным для количественного описания температурного тушения ЛПЗ.

### **Личный вклад автора:**

Автором диссертации были получены, обработаны и проанализированы все экспериментальные данные по люминесценции с переносом заряда  $Y_2O_3-Yb$  и  $Lu_2O_3-Yb$  и собственной люминесценции  $Y_2O_3$  и  $Lu_2O_3$ . Автором были проведены все расчеты с использованием бесплатно распространяемых пакетов программ, предназначенных для расчета электронной структуры. Автором была написана программа для моделирования электронно-колебательной структуры спектров люминесценции и температурного тушения люминесценции. Обработка и анализ результатов расчетов и моделирования была произведена также автором диссертации.

### **Научная новизна исследования:**

- Впервые было проведено экспериментальное исследование ЛПЗ, спектров возбуждения ЛПЗ, кинетики затухания ЛПЗ и температурных зависимостей ЛПЗ и ИК люминесценции монокристаллов  $Y_2O_3-Yb$ ,  $Lu_2O_3-Yb$  при возбуждении в полосе с переносом заряда в области температур от 10 К до 300 К.
- Впервые были проведены расчеты электронной структуры и геометрии комплексов с переносом заряда  $(YbO_6)^{9-}$  и получены теоретические характеристики поглощения и люминесценции этих комплексов.
- Впервые проведен количественный анализ внутреннего тушения ЛПЗ с использованием экспериментальных и теоретических данных.

### **Апробация результатов работы:**

По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 3 – статьи в реферируемых журналах. Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях: ВНКСФ-10 – Москва (2004); “International Jubilee Conference, Single crystals and their application in the XXI century” – VNIISIMS, Alexandrov, Russia (2004); VUVS 2005 – Irkutsk; SCINT 2005 – Alushta, Ukraine; «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики» – ФИАН, Москва (2006); LUMDETR 2006 – Lviv, Ukraine; SCINT 2007 – Wake Forest University, Winston-Salem, NC USA; «Ломоносовские чтения 2007» – Москва; «Конференция по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению», РНЦ «Курчатовский институт» – Москва, Россия (2007); «Ломоносовские чтения 2008» – Москва.

### **Практическая значимость работы:**

Кислородсодержащие кристаллы, активированные Yb, являются новым классом сцинтилляционных материалов для детекторов, используемых как в физике высоких энергий, так и в компьютерной томографии. Полученные в работе результаты могут быть

использованы для целенаправленного поиска и создания новых активированных Yb материалов с ЛПЗ.

#### **Достоверность результатов:**

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается отработанной методикой проведения измерений и обработки результатов. Достоверность результатов расчетов обеспечивается с одной стороны использованием современных методов расчета и сравнением результатов с существующими результатами работ, использующих эти методы, с другой стороны – прямым сравнением с экспериментальными результатами.

#### **Структура работы и объем диссертации:**

Объем работы составляют 115 страниц текста, включающих 53 рисунка, 19 таблиц и 130 ссылок на литературу. Диссертация разделена на введение, список сокращений, четыре главы, заключение и список литературы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель работы, показана научная новизна работы.

### **Глава 1. Литературный обзор**

В первой главе приведен обзор работ, посвященных исследованию ЛПЗ иттербий-содержащих кристаллов, выделены основные свойства и особенности этого типа люминесценции. Приведены данные по кристаллической и электронной структуре полупроводниковых оксидов  $Y_2O_3$  и  $Lu_2O_3$ , люминесцентные свойства данных веществ, а также люминесцентные свойства активированных иттербием полупроводниковых оксидов при возбуждении в ИК-области. Далее кратко приведены основные теоретические положения неэмпирических расчетов, обзор работ по исследованию особенностей расчета локализованных электронных состояний неэмпирическими методами и описание метода Страка-Фонгера [5] для моделирования электронно-колебательной формы спектральных линий и температурной зависимости квантового выхода люминесценции на основе модели конфигурационных кривых.

Основные выводы, сделанные на основании литературного обзора:

1. Величина запрещенной зоны  $Y_2O_3$  и  $Lu_2O_3$  составляет около 6.3 эВ и 6 эВ соответственно.
2. Данных по ЛПЗ активированных иттербием полупроводниковых оксидов в литературе почти нет (есть только один спектр ЛПЗ  $Y_2O_3$ -Yb, измеренный при одном значении температуры, и приведенный без поправки на аппаратную функцию).

3. Полосы собственной люминесценции неактивированные оксиды  $Y_2O_3$  и  $Lu_2O_3$  наблюдаются в области ЛПЗ активированных Yb образцов. Детальное исследование собственной люминесценции неактивированных образцов не проводилось. Исследование собственной люминесценции активированных Yb образцов не проводилось.
4. Исследования ЛПЗ Yb носят, в основном, экспериментальный характер, электронная структура комплексов с переносом зарядов не исследовалась.
5. При расчете электронной структуры систем с дырочной компонентой характер локализации спиновой плотности зависит от выбора функционала. Для правильного выбора функционала необходимы внешние критерии. В данной работе в качестве таких критериев выступают экспериментальные спектрально-временные характеристики ЛПЗ, которые напрямую связаны со структурой возбужденных комплексов с переносом заряда.
6. Метод Страка-Фонгера является наиболее общим и позволяет рассчитывать интегралы перекрытия колебательных волновых функций основного и возбужденного состояний при различных соотношениях колебательных частот и других параметров этих состояний в широком диапазоне температур.

## **Глава 2. Объекты и методы исследования**

Во второй главе приведено описание и характеристики установки Superlumi [6] для спектроскопии твердого тела с использованием синхротронного излучения. Установка расположена на накопителе электронов DORIS III в научном центре DESY (Гамбург, Германия). Монокристаллы  $Lu_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Lu_2O_3-2\%Yb$ ,  $Y_2O_3-3\%Yb$  были выращены в Институте Лазерной Физики (Гамбургский Университет) модифицированным методом Бриджмена (heat exchanger method) [7].

На установке Superlumi были проведены измерения спектров ЛПЗ в диапазоне температур от 10 до 300 К, спектров собственной люминесценции неактивированных полупроводников, спектров возбуждения ЛПЗ и собственной люминесценции, кинетики затухания ЛПЗ с наносекундным разрешением, а также спектров ИК-люминесценции и температурной зависимости интенсивности ИК-люминесценции при возбуждении в полосе с переносом заряда и спектров возбуждения ИК-люминесценции.

Также во второй главе приведено описание модели встроенного кластера, используемой для расчета электронной структуры и геометрии комплексов с переносом заряда  $(YbO_6)^{9-}$ , методика одноконфигурационных и многоконфигурационных расчетов, применявшаяся в работе, и метод анализа результатов расчетов для получения таких характеристик ЛПЗ как энергии переходов, времена затухания люминесценции, локальные колебательные частоты основного и возбужденного состояний комплекса с

переносом заряда и спектры поглощения и излучения с переносом заряда. Расчеты проводились с использованием пакетов GAMESS-US [8] и PCGAMESS [9]. Для расчета формы линии излучения и поглощения и температурной зависимости квантового выхода ЛПЗ с помощью метода Страка-Фонгера была написана программа на языке C++.

### **Глава 3. Результаты экспериментального исследования люминесценции полупроводниковых оксидов, активированных иттербием**

В третьей главе описаны результаты экспериментального исследования люминесцентных свойств активированных иттербием полупроводниковых оксидов и собственной люминесценции неактивированных оксидов.

#### ***Люминесценция в видимой области при возбуждении УФ и ВУФ излучением***

Проведено сравнительное исследование спектров ЛПЗ активированных иттербием полупроводниковых оксидов и спектров собственной люминесценции (Рис. 1), а также спектров возбуждения этих двух типов люминесценции (Рис. 2).

Спектры ЛПЗ состоят из двух широких полос, обусловленных переходами с состояния с переносом заряда (состояние, образующееся при переходе электрона с кислородных лигандов на ион  $\text{Yb}^{3+}$ ) на уровни  $^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2}$  4f-конфигурации Yb. Расстояние между максимумами полос примерно соответствует величине спин-орбитального расщепления. Спектр ЛПЗ  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Yb}$  несколько сдвинут в область больших энергий по сравнению со спектром  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}$ . Это объясняется небольшим различием

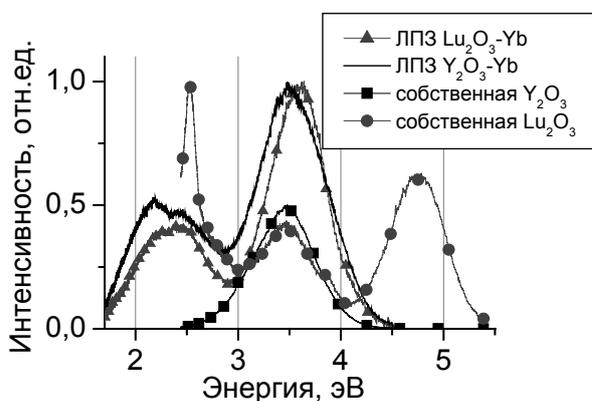


Рис. 1. Спектры ЛПЗ и собственной люминесценции оксидов, измеренные при температуре 10 К. Энергия возбуждения  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-3\%Yb}$  – 5.64 эВ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-2\%Yb}$  – 5.5 эВ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 6 эВ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  – 10 эВ.

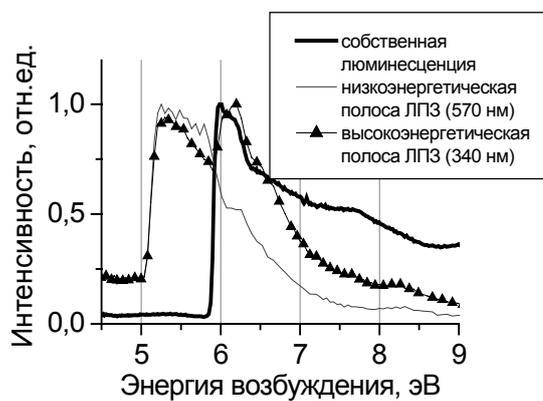


Рис. 2. Спектры возбуждения двух полос ЛПЗ  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}$ , измеренные при температуре 75 К, и спектр собственной люминесценции  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , измеренный при температуре 10 К.

ионных радиусов замещаемых иттербием катионов, влияющим на релаксацию комплекса с переносом заряда в возбужденном состоянии и, следовательно, на стоксов сдвиг. Полоса в области 5-6 эВ в спектрах возбуждения ЛПЗ обоих образцов соответствует прямому возбуждению состояния с переносом заряда.

Было установлено, что для обоих полуторных оксидов положение полосы собственной люминесценции неактивированного образца очень близко к положению высокоэнергетической полосы ЛПЗ. При сравнении спектров возбуждения двух полос ЛПЗ  $Y_2O_3-Yb$  со спектром возбуждения собственной люминесценции  $Y_2O_3$  обнаружилось, что спектр возбуждения высокоэнергетической полосы кроме максимума в области 5-6 эВ имеет второй максимум при энергии несколько выше 6 эВ, которого нет в спектре возбуждения низкоэнергетической полосы. Это говорит о том, что в области высокоэнергетической полосы ЛПЗ  $Y_2O_3-Yb$  при возбуждении выше 6 эВ наблюдается собственная люминесценция матрицы. Собственная люминесценция матрицы  $Lu_2O_3-2\%Yb$ , если и проявляется, то имеет намного меньшую интенсивность, чем ЛПЗ. В Табл. 1 приведены спектральные характеристики ЛПЗ и сравнение с литературными данными.

При температуре 10 К кинетика затухания ЛПЗ полуторных оксидов имеет экспоненциальный характер с временем затухания около 80 нс для обоих образцов.

#### ***Люминесценция в ИК-области при возбуждении в полосе с переносом заряда***

При возбуждении активированных иттербием полуторных оксидов в полосе с переносом заряда в ИК области наблюдается  $f-f$  люминесценция  $Yb$ , обусловленная переходами между различными подуровнями расщепленного кристаллическим полем уровней  $^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2}$  (Рис.3).

Таблица 1. Положения полос излучения и возбуждения с переносом заряда и стоков сдвиг, полученные в данной работе / в работе [10] при  $T = 10$  К.

Соединение	Максимум высокоэнергетической полосы излучения, эВ	Центр полосы возбуждения, эВ	Стоков сдвиг, эВ
$Y_2O_3-Yb$	3.45 / 3.37	5.5 / 5.46	2.05 / 2.09
$Lu_2O_3-Yb$	3.6	5.5	1.9

Для того чтобы проверить, каким образом происходит заселение  $^2F_{5/2}$  уровня, расположенного выше, чем  $^2F_{7/2}$ , при возбуждении в полосе поглощения с переносом заряда, было проведено сравнение спектров возбуждения ЛПЗ и ИК-люминесценции (Рис.4). Для получения спектров возбуждения ИК-люминесценции проводилось измерение и интегрирование всего спектра люминесценции в ИК-области при разных энергиях возбуждения. Сходство спектров возбуждения для двух видов люминесценции в области полосы поглощения с переносом заряда (5 – 6 эВ) позволяет сделать вывод, что заселение  $^2F_{5/2}$  уровня при возбуждении в полосе поглощения с переносом заряда происходит посредством излучательных и безызлучательных переходов с состояния с переносом заряда на данный уровень. Таким образом, имеет место последовательный процесс СПЗ  $\rightarrow ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ .

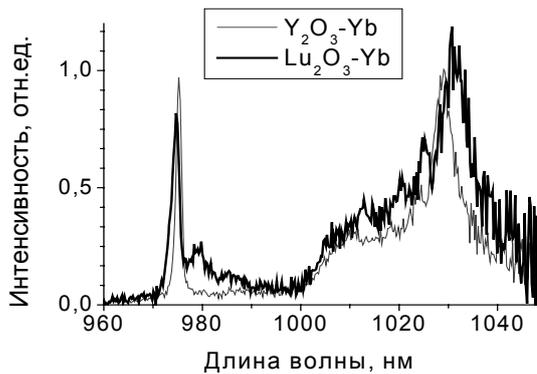


Рис.3. Спектры ИК-люминесценции  $Y_2O_3$ -3%Yb и  $Lu_2O_3$ -2%Yb при возбуждении в полосе с переносом заряда

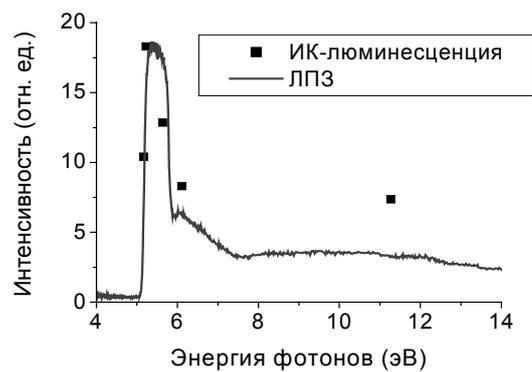


Рис.4. Спектры возбуждения ЛПЗ и ИК-люминесценции  $Lu_2O_3$ -2%Yb.

### *Зависимость характеристик люминесценции от температуры*

Спектры ЛПЗ и ИК-люминесценции  $Y_2O_3$ -3%Yb и  $Lu_2O_3$ -2%Yb были измерены при температурах от 10 К до 300 К. Было установлено, что с повышением температуры световыход ЛПЗ снижается, а световыход ИК-люминесценции возрастает примерно до 200 К, после чего также снижается (Рис.5). Такая зависимость свидетельствует о том, что с увеличением температуры возрастает вероятность безызлучательного тушения СПЗ на уровень  $^2F_{5/2}$ , а при температуре более 200 К проявляется дополнительный механизм тушения, в качестве которого может выступать ионизация комплекса с переносом заряда с уходом дырки в валентную зону.

Температура тушения ЛПЗ обоих образцов (падение интенсивности в 2 раза) составляет 130 К. При повышении температуры уменьшается время затухания ЛПЗ, что связано с температурным тушением. При температуре 200 К время затухания составляет всего несколько наносекунд.

Было обнаружено, что с увеличением температуры изменяется также и ширина полос ЛПЗ обоих образцов, а для  $Y_2O_3$ -Yb – соотношение интенсивностей двух полос. При увеличении температуры от 10 К до 70 К наблюдается аномальное сужение полос ЛПЗ обоих образцов (Рис. 6), только после этого начинается нормальное температурное уширение полос ЛПЗ.

Аналогичное аномальное сужение наблюдалось также для ЛПЗ активированных иттербием оксидов [11]. Авторы приписали такое сужение разной температуре тушения центров ЛПЗ разных типов, излучение которых сдвинуто друг относительно

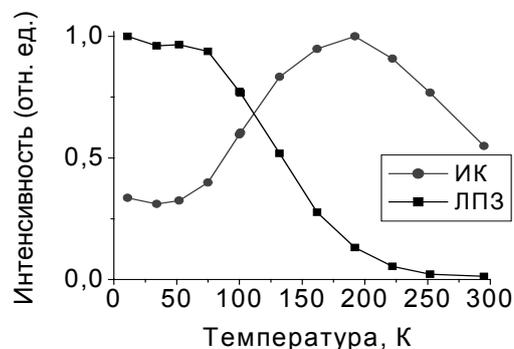


Рис.5. Зависимость интегральной интенсивности ЛПЗ и ИК-люминесценции  $Lu_2O_3$ -2%Yb от температуры.

друга. Однако если в оксидборатах могут образовываться комплексы с переносом заряда  $\text{YbO}_5$ ,  $\text{YbO}_6$  и  $\text{YbO}_7$ , то в полупроводниковых оксидах образуется только один тип комплексов  $\text{YbO}_6$  с разной симметрией  $C_2$  и  $C_{3i}$ . Таким образом, в данной работе сделан вывод о том, что аномальное уширение должно быть связано не с наличием разных типов комплексов, а с какими-то общими для двух типов соединений особенностями СПЗ.

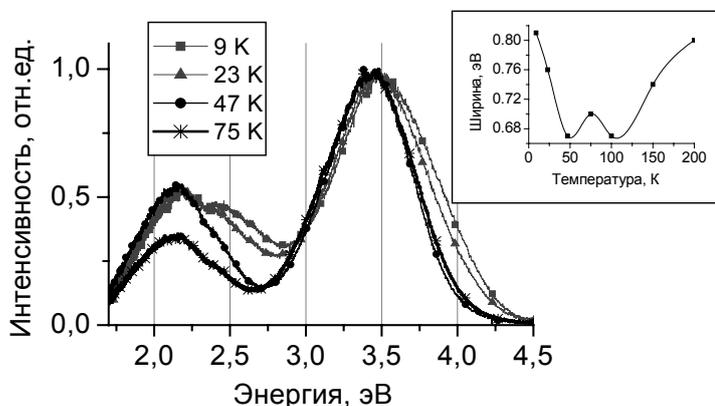


Рис.6. Нормированные спектры ЛПЗ  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}$ , измеренные при разной температуре (возбуждение 5.5 эВ).

Сопоставляя положение высокоэнергетической полосы ЛПЗ, был сделан вывод о том, что изменение интенсивности и уширение связано с изменением вклада полосы собственной люминесценции, интенсивность которой проявляет, таким образом, зависимость от температуры. Энергия возбуждения при этом составляла 5.5 эВ, то есть ниже экситонного пика (6 эВ) в спектре возбуждения собственной люминесценции  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Это говорит о том, что в активированном иттербием оксиде иттрия при возбуждении в полосе с переносом заряда возможна передача электронов на  $\text{Y}5s$  и  $\text{Y}4d$  орбитали, формирующие валентную зону, с возбуждением экситонных состояний матрицы. Для  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Yb}$  никаких эффектов, связанных с собственной люминесценцией матрицы, не наблюдалось.

Учитывая все вышесказанное, была определена температура, при которой спектры ЛПЗ являются наиболее “чистыми”, т.е. свободными от собственной люминесценции и от аномального уширения при низкой температуре. Для  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}$  такой температурой является температура от 100 К и выше, когда тушится собственная люминесценция и исчезает аномальное уширение спектров ЛПЗ, а для  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Yb}$  – температура от 75 К. Спектры, измеренные при этих температурах, в дальнейшем использовались для сравнения с модельными спектрами ЛПЗ.

#### Глава 4. Результаты расчетов и моделирования спектрально-временных характеристик ЛПЗ

В четвертой главе приведены результаты расчетов геометрии, электронной структуры четырех комплексов с переносом заряда ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}$  с симметрией  $C_2$  и  $C_{3i}$  и

Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb с симметрией C<sub>2</sub> и C<sub>3i</sub>), формы линии излучения и поглощения с переносом заряда, а также анализ механизма внутреннего тушения ЛПЗ на основе одномерной модели конфигурационных кривых. В используемой модели встроенного кластера комплекс с переносом заряда (YbO<sub>6</sub>)<sup>9-</sup> представлял собой квантовый кластер, окруженный одной координационной сферой из неподвижных псевдопотенциалов катионов и далее несколькими тысячами неподвижных точечных зарядов, имитирующих кристаллическое поле. Для устранения дипольного и квадрупольного моментов получившейся системы по периметру добавлялись дополнительные специально рассчитанные заряды.

### ***Результаты расчетов структуры основного и возбужденного состояний***

Первым этапом расчетов явилась оптимизация положений ионов комплекса с переносом заряда (YbO<sub>6</sub>)<sup>9-</sup> методом Ньютона-Рафсона после замены регулярного катиона решетки на ион Yb<sup>3+</sup>. При этом для иона Yb<sup>3+</sup> был выбран псевдопотенциал ECP59MWB [12], включающий в остов 13 *f*-электронов, с соответствующим базисом, не содержащим функций для *f*-орбиталей. Для атомов O при всех расчетах использовался полноэлектронный базисный набор Chipman-DZP+d [13] Ионные радиусы Y, Lu и Yb близки, поэтому после встраивания Yb расстояния Yb-O изменяются не более чем на 3%. Полученные после оптимизации положения ионов рассматривались как геометрия комплекса с переносом заряда в основном состоянии.

После этого было смоделировано возбужденное состояние комплекса путем выбора для Yb псевдопотенциала ECP60MWB [12], включающего все 4*f*-орбитали в остов. Для дырки при этом энергетически более выгодным становится размещение на ионах O<sup>2-</sup>, окружающих Yb. При расчете ограниченным по спину методом Хартри-Фока для открытых оболочек дырка локализовалась на 2*p*-орбиталях одного из кислородных лигандов. Расстояние между кислородом O<sup>1-</sup> с дыркой и ионом Yb<sup>2+</sup> увеличивается на 0.2-0.3 Å, все остальные расстояния Yb-O увеличиваются на 0-0.1 Å. Положения атомов, полученные после оптимизации, рассматривались как геометрия возбужденного состояния. При расчетах методом функционала плотности наблюдалось увеличение делокализации дырки при уменьшении доли обмена Хартри-Фока в функционале. Так, при расчете с использованием функционала VNLYP (50% обмена Хартри-Фока), дырка была почти равномерно делокализована по двум ионам O<sup>2-</sup>. Удлинение связей Yb-O для этих двух атомов было наибольшим. При дальнейшем уменьшении доли обмена Хартри-Фока в функционале наблюдалась еще большая делокализация спиновой плотности, но сходимость процедуры ионной оптимизации существенно ухудшилась из-за колебаний между несколькими электронными состояниями, и результаты для таких расчетов в работе не приводятся.

Величина стокова сдвига была оценена как сумма изменений энергии при релаксации геометрии комплекса с переносом заряда после поглощения и после излучения. Величины стокова сдвига, полученные при расчетах методом Хартри-Фока (HF) хорошо соответствуют экспериментальным значениям (Табл.2).

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения стокова сдвига для ЛПЗ.

Соединение	Метод получения стокова сдвига	Стоков сдвиг (Å)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Yb	расчет HF C <sub>2</sub> / C <sub>3i</sub>	2.1 / 2.2
	расчет BHHLYP C <sub>2</sub> / C <sub>3i</sub>	1.5 / 1.4
	эксперимент	2.1
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Yb	расчет HF C <sub>2</sub> / C <sub>3i</sub>	1.9 / 2.1
	эксперимент	1.9

При увеличении делокализации дырки релаксация комплекса после поглощения с переносом заряда становится меньше, и величина стокова сдвига уменьшается.

При оптимизации геометрии возбужденного состояния были получены и другие состояния с несколько меньшим удлинением связи Yb-O, меньшей энергией релаксации и меньшим стоковым сдвигом, соответствующие локальным минимумам многомерной потенциальной поверхности. Если предположить, что в реальных системах возможно образование и излучательный распад таких состояний, обладающих разной температурой тушения ЛПЗ, то это могло бы являться объяснением аномального уширения полос ЛПЗ при низкой температуре, наблюдаемого в эксперименте.

Изменение геометрии возбужденного состояния комплекса с переносом заряда определяется двумя эффектами. Первый – изменение зарядового состояния иттербия Yb<sup>3+</sup> → Yb<sup>2+</sup>, ведущее к общему удлинению связей Yb-O. Второй – образование дырки на выделенном ионе кислорода O<sup>2-</sup> → O<sup>1-</sup>, ослабляющее кулоновское взаимодействие и ведущее к удлинению выделенной связи Yb-O и искажению комплекса с переносом заряда.

Зависимости энергии от конфигурационной координаты, характеризующей отклонение ионов от положений равновесия в основном и возбужденном состояниях, были получены при расчете энергии системы методом Хартри-Фока. Полученные зависимости достаточно хорошо аппроксимируются параболами (Рис.7), что дает возможность для нахождения колебательных частот как частот колебаний гармонического осциллятора и для применения метода Страка-

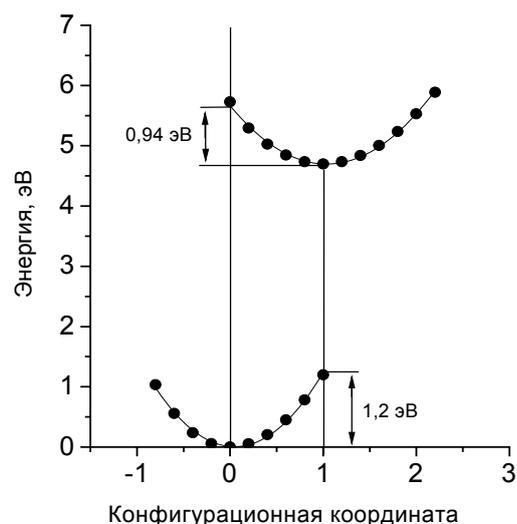


Рис. 7. Рассчитанные потенциальные кривые для основного и возбужденного состояний (точки) центра C<sub>2</sub> в Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb и их аппроксимация параболами (сплошные линии).

Фонгера, основанного на модели гармонический колебаний.

### **Результаты расчетов многоконфигурационными методами**

Учет только одной электронной конфигурации не позволяет корректно рассчитать энергии переходов между основным и возбужденным состояниями и моменты этих переходов. В используемом многоконфигурационном (MCSCF-CASSCF) методе в активное пространство было включено 10 орбиталей (семь Yb4f-орбиталей и три O3p-орбитали) с 9 электронами. Волновая функция представляла собой линейную комбинацию конфигурационных функций, соответствующих различному расположению дырки на 10 орбиталях. После расчета энергий состояний проводился расчет поправки, связанной с динамической электронной корреляцией, методом теории возмущений MCQDPT [14], а также расчет дипольных моментов переходов между всеми полученными состояниями.

Среди десяти полученных состояний три состояния с наибольшей энергией имеют наибольшие коэффициенты конфигурационного взаимодействия для конфигурационных функций, соответствующих дырке, расположенной на молекулярных орбиталях с наибольшим вкладом атомных O2p-орбиталей. Эти состояния были приписаны возбужденным состояниям с переносом заряда. Семь нижних по энергии квазивырожденных состояний соответствовали основному состоянию комплекса с переносом заряда с дыркой на Yb4f-орбиталях (рис.8).

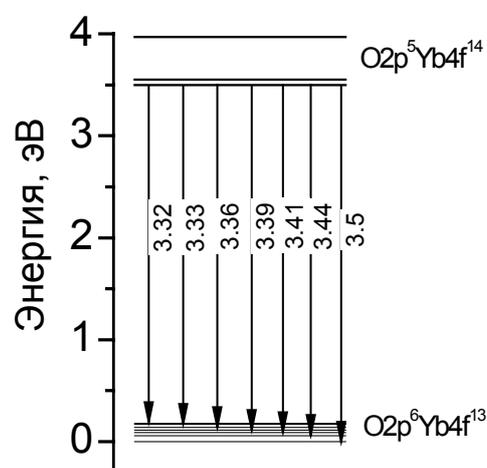


Рис. 8. Схема уровней, соответствующих основному  $O2p^6Yb4f^{13}$  и возбужденному  $O2p^5Yb4f^{14}$  состояниям центра  $C_2$  в  $Y_2O_3$ . Энергии рассчитаны с учетом поправки на энергию корреляции методом MCQDPT.

Расчеты были проведены для всех комплексов с переносом заряда, как в геометрии основного состояния, так и в геометрии возбужденного состояния, оптимизация которых проводилась методом Хартри-Фока. Для сравнения были проведены также расчеты спектра для геометрии, полученной при использовании функционала BHHLYP, в которой два иона кислорода, на которых была локализована спиновая плотность в возбужденном состоянии, были наиболее удалены от центрального иона  $Yb^{2+}$ . В этом случае в активное пространство были включены не три, а шесть 2p-орбиталей кислорода, на которых была локализована дырка.

Расчет времен жизни возбужденного СПЗ проводился с учетом переходов с нижнего уровня возбужденного состояния на все уровни основного состояния по формуле для коэффициента Эйнштейна спонтанного перехода:

$$\tau^{-1} = \sum_m \tau_m^{-1} = \sum_m \frac{\omega_m^3 n}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\mathbf{d}_m|^2,$$

где  $m$  – номер уровня основного состояния,  $\omega_m$  – частота перехода,  $n$  – показатель преломления неактивированного оксида,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\mathbf{d}_m$  – дипольный момент перехода.

Энергии переходов, имеющих максимальную интенсивность, были определены с учетом величин дипольных моментов для каждого из переходов. Энергии переходов, полученные при расчетах в геометрии основного состояния, рассматривались как энергии поглощения с переносом заряда, а полученные при расчетах в геометрии возбужденного состояния – как энергии ЛПЗ.

Результаты расчетов показали, что при использовании геометрии, полученной методом Хартри-Фока (дырка на одном ионе кислорода), энергии поглощения, излучения и времена жизни возбужденного состояния хорошо соответствуют экспериментальным данным (Табл.3). Энергии, полученные при использовании геометрии, рассчитанной с применением метода функционала плотности с включением в активное пространство  $2p$ -орбиталей более чем одного атома кислорода, существенно превышают экспериментальные значения.

Таблица 3. Результаты расчета энергий переходов и времен жизни.

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Yb энергия, эВ / время жизни, нс	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Yb энергия, эВ / время жизни, нс
C <sub>2</sub> - излучение	3.41 / 69	3.68 / 77
C <sub>3i</sub> - излучение	3.48 / 50	3.68 / 75
максимум высокоэнергетической полосы из эксперимента	3.46 / ~80	3.6 / ~80
C <sub>2</sub> - поглощение	5.38	5.55
C <sub>3i</sub> - поглощение	5.64	5.75
центр полосы возбуждения ЛПЗ из эксперимента	5.5	5.5

Следует отметить, что при расчетах получилась правильная зависимость величины стоксова сдвига (Табл.2) и энергии излучательного перехода (Табл.3) от размера катиона, замещаемого ионом Yb<sup>3+</sup>. То есть для ЛПЗ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb стоксов сдвиг больше, а энергии переходов меньше, чем для ЛПЗ Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb, что находится в соответствии с экспериментальными данными и тенденцией, ожидаемой из соотношения ионных радиусов.

### Результаты расчета формы линии люминесценции и поглощения с переносом заряда

Результаты расчетов методом Хартри-Фока были использованы для получения таких параметров центров ЛПЗ как колебательные частоты и факторы Хуанга-Риса основного и возбужденного состояний (Табл.4). Колебательная частота основного состояния в одномодовой модели хорошо соответствуют литературным данным для частоты полносимметричных колебаний октаэдра RE-O<sub>6</sub> в Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15].

Полученные параметры позволяют рассчитать интегралы перекрытия колебательных волновых функций основного и возбужденного состояний и построить форму линии излучения и поглощения с переносом заряда с учетом электронно-колебательного взаимодействия методом Страка-Фонгера.

Таблица 4. Колебательные частоты  $\hbar\omega_u$  и  $\hbar\omega_v$  и факторы Хуанга-Риса  $S_u$  и  $S_v$  основного и возбужденного состояния соответственно.

	$\hbar\omega_u$ , см <sup>-1</sup>	$\hbar\omega_v$ , см <sup>-1</sup>	$S_u$	$S_v$
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Yb C <sub>2</sub>	403	357	24	21
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Yb C <sub>3i</sub>	401	369	24	22
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Yb	373	339	22	20

Высокоэнергетическая полоса ЛПЗ была построена как суперпозиция полосы центра C<sub>2</sub> и центра C<sub>3i</sub> с вкладом каждого из них в соответствии с концентрацией этих центров в кристалле (75% и 25% соответственно). Низкоэнергетическая полоса ЛПЗ была получена путем сдвига высокоэнергетической на величину спин-орбитального расщепления (10000 см<sup>-1</sup>). Экспериментальный и смоделированный спектры были нормированы, интенсивность низкоэнергетической полосы была уменьшена так, чтобы соотношение интенсивностей двух полос соответствовало экспериментальному, результат такого построения приведен на Рис.9.

Расчетные значения ширины полос ЛПЗ несколько меньше экспериментальных (Табл.5). Однако если принять во внимание возможное уширение экспериментальных спектров за счет суперпозиции полос, соответствующих переходам с СПЗ на штарковские компоненты уровней <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> и <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>, соответствие можно считать хорошим.

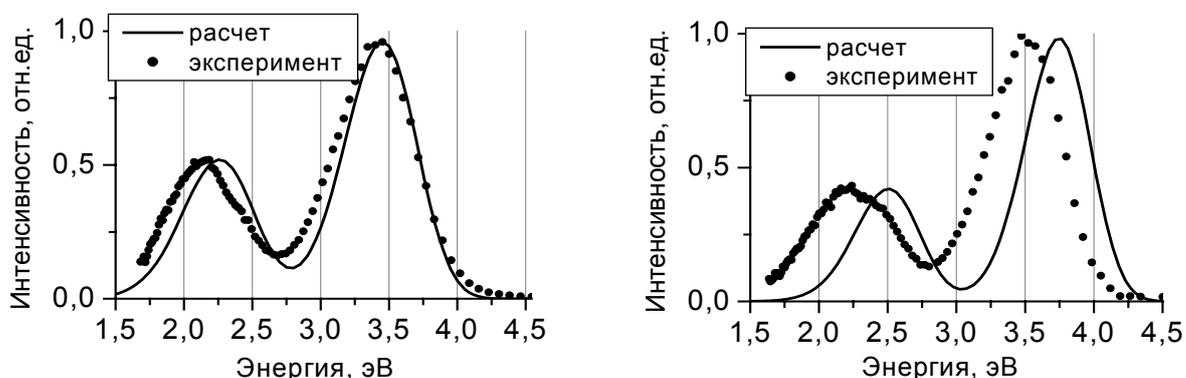


Рис.9. Рассчитанный и экспериментальный спектры ЛПЗ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb (слева) и Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb (справа).

С использованием дипольных моментов переходов с поглощением с переносом заряда были рассчитаны

Таблица 5. Ширины полос ЛПЗ.

	Ширина эксперим. полосы, эВ	Ширина расчетной полосы, эВ
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Yb	0.66	0.62
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Yb	0.61	0.55

спектральные зависимости коэффициента поглощения в абсолютных единицах и спектры поглощения в толще кристалла с учетом толщины кристаллов (~2 мм) по формулам

$$k(\hbar\omega) = 1 - e^{-\alpha(\hbar\omega)d}, \quad \alpha(\hbar\omega) = \frac{n_1\pi\omega}{3\varepsilon_0\hbar c} |\mathbf{d}|^2 g(\hbar\omega),$$

где  $k(\hbar\omega)$  – нормированный спектр поглощения в толще кристалла,  $\alpha(\hbar\omega)$  – спектральная зависимость коэффициента поглощения,  $d$  – толщина кристалла,  $\mathbf{d}$  – дипольный момент перехода,  $g(\hbar\omega)$  – нормированная функция формы линии поглощения, полученная методом Страка-Фонгера.

Поглощение с переносом заряда почти на 2 порядка интенсивнее собственного поглощения матрицы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области 5-6 эВ, и возбуждающее излучение с энергией в окрестности максимума полосы поглощения не проникает на всю толщину кристалла. За счет различия коэффициента поглощения в центральной части и на краях полосы поглощения при прохождении сквозь толщу кристалла спектральное распределение интенсивности поглощенного излучения существенно изменяется, и появляется плато.

Если расчетные спектры поглощения разместить так, чтобы низкоэнергетический край полосы поглощения точно совпал с краем экспериментального спектра возбуждения с переносом заряда (Рис.10), то можно сделать следующие выводы.

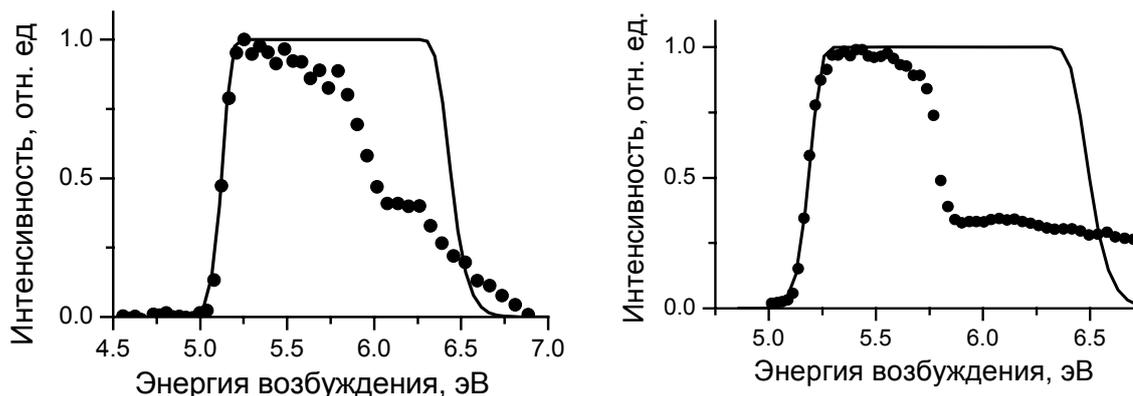


Рис. 10. Поглощение с переносом заряда (точки) и спектр возбуждения ЛПЗ, измеренный при 10 К (сплошная линия), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb (слева) и Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb (справа).

Форма низкоэнергетического края расчетного спектра поглощения хорошо соответствует низкоэнергетическому краю экспериментальной полосы возбуждения с переносом заряда, что говорит о корректно рассчитанном коэффициенте поглощения. Высокоэнергетический

край полосы поглощения с переносом заряда слабо влияет на вид спектра возбуждения ЛПЗ, так как в этой области основную роль играет собственное поглощение матрицы.

### ***Анализ механизма внутреннего тушения ЛПЗ***

Зависимость квантового выхода ЛПЗ от температуры была рассчитана по формуле  $Q(T) = R / (R + N(T))$ , где  $R$  – вероятность излучательной релаксации, полученная из расчетов,  $N$  – вероятность безызлучательной релаксации, рассчитываемая методом Страка-Фонгера через интегралы перекрытия колебательных волновых функций основного и возбужденного состояний с нулевой энергией перехода между ними. В интервале температур 10-300 К полученные температурные зависимости не соответствуют наблюдаемым экспериментально, так как расчетная вероятность безызлучательной релаксации намного меньше вероятности излучательной релаксации  $R \gg N$ . Это может быть обусловлено двумя причинами – либо используемая для моделирования спектров модель не позволяет корректно описывать тушение ЛПЗ, либо полученные при расчетах параметры данной модели некорректны.

Если подобрать параметры модели конфигурационных кривых так, чтобы расчетная температурная зависимость выхода ЛПЗ соответствовала экспериментальной, то ширина линий спектров ЛПЗ, полученных с использованием этих параметров, более чем на треть превышает ширину линий экспериментальных спектров ЛПЗ. Если учесть, что реальная линия может уширяться благодаря переходам из СПЗ на различные штарковские компоненты основного уровня, то становится очевидно, что подобранные таким образом параметры не могут соответствовать реальным центрам ЛПЗ.

Отсюда можно сделать вывод о том, что параметры модели, полученные из результатов *ab initio* расчетов, являются корректными, однако сама модель не подходит для количественного описания температурного тушения в данном случае. Метод Страка-Фонгера основывается на достаточно простой модели колебательных состояний гармонических осцилляторов и рассматривает только одну локальную моду. Такая модель часто используется для качественного описания температурного тушения люминесценции. Однако в случае комплексов с переносом заряда с Yb этот подход является слишком упрощенным для количественного описания тушения. Для того чтобы исследовать механизм внутреннего тушения ЛПЗ необходимо использовать более сложные методы, учитывающие разделение локальных колебательных мод на акцептирующие и промотирующие, такие как, например, индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов [16].

**В заключении** приводятся основные результаты и выводы работы.

### **Основные выводы и результаты работы:**

1. В результате проведенных измерений обнаружено, что  $Y_2O_3-Yb$  и  $Lu_2O_3-Yb$  демонстрируют ЛПЗ при возбуждении фотонами с энергией выше 5 эВ. Интенсивность и время затухания ЛПЗ зависит от температуры. Температура тушения ЛПЗ составляет около 130 К, время затухания составляет от 80 нс при 10 К до нескольких наносекунд при 300 К.
2. При температурах ниже 70 К наблюдается аномальное уширение двух полос ЛПЗ обоих образцов, которое может быть связано с появлением в спектрах ЛПЗ свечения дополнительных возбужденных состояний с несколько большей энергией излучения, чем “обычная ЛПЗ”.
3. В спектрах ЛПЗ  $Lu_2O_3-Yb$  не обнаружен вклад собственной люминесценции матрицы. В спектрах люминесценции  $Y_2O_3-Yb$  проявляется собственное свечение матрицы, интенсивность которого зависит от температуры. Это приводит к изменению соотношения интенсивностей двух полос ЛПЗ.
4. При возбуждении в полосе с переносом заряда имеет место последовательный процесс  $СПЗ \rightarrow {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  с излучательной либо безызлучательной передачей энергии на уровень  ${}^2F_{5/2}$  и последующим высвечиванием в ИК-области.
5. Результаты расчетов и моделирования характеристик ЛПЗ и сравнения их с экспериментальными данными показали, что возбужденное состояние комплекса с переносом наиболее адекватно описывается в предположении полной локализации дырки на одном из ионов кислорода в первой координационной сфере иттербия. Расчетная величина стокова сдвига, максимумы и ширина полос ЛПЗ и время жизни, полученные в такой модели, хорошо соответствуют экспериментальным данным.
6. Наблюдаемое в эксперименте температурное тушение ЛПЗ не может быть смоделировано при учете только внутреннего тушения посредством взаимодействия с одной эффективной колебательной модой.
7. Большая величина коэффициента поглощения с переносом заряда ( $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) приводит к эффекту насыщения в спектрах возбуждения ЛПЗ.

### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Д.Н. Красиков, Н.В. Герасимова, И.А. Каменских, В.В. Михайлин *Люминесценция иттербий-содержащих полупрозрачных оксидов* // Тезисы конференции ВНКСФ-10, 1-7 апреля 2004 г., Москва, стр. 583-584.
2. D.N. Krasikov, N.V. Guerassimova, I.A. Kamenskikh, V.V. Mikhailin *Charge-transfer luminescence of ytterbium-doped sesquioxides* // Abstracts of the “International Jubilee

- Conference, Single crystals and their application in the XXI century”, 8-11 June, 2004, VNIISIMS, Alexandrov, Russia, p.108.
3. D.N. Krasikov, N.V. Guerassimova, I.A. Kamenskikh, V.V. Mikhailin, S.N. Scherbinin, K. Petermann, D.F de Sousa, C. Pedrini and G. Zimmerer *Charge-transfer luminescence of ytterbium-doped sesquioxides* // Abstracts of International conference “Vacuum ultraviolet spectroscopy and radiation interaction with condensed matter VUVS 2005”, July 18-22, 2005, Irkutsk, p. 26.
  4. Guerassimova N.V., Kamenskikh I.A., Krasikov D.N., Mikhailin V.V., Scherbinin S.N., Petermann K., de Sousa D.F., Zimmerer G. *Charge-transfer luminescence of ytterbium-doped sesquioxides: Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Yb, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Yb, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Yb and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // Proceedings of the Eighth International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications, SCINT 2005, September 19-23, 2005, Alushta, Ukraine, p.47-49.
  5. Д.Н. Красиков, Н.В. Герасимова, И.А. Каменских, В.В. Михайлин, С.Н. Щербинин Люминесценция с переносом заряда иттербий-содержащих полуторных оксидов // Вестник Московского университета, серия Физика. Астрономия, 1 (2006) с.53.
  6. D.N. Krasikov, N.V. Guerassimova, I.A. Kamenskikh, V.V. Mikhailin, S.N. Scherbinin, K. Petermann, D.F de Sousa and G. Zimmerer *Centers of charge-transfer luminescence in ytterbium-doped sesquioxides* // Известия высших учебных заведений. Физика, 49 (2006) 4, приложение, с. 81-84.
  7. Д.Н. Красиков, Н.В. Герасимова, В.В. Михайлин, И.А. Каменских *Центры люминесценции с переносом заряда в иттербий содержащих полуторных оксидах* // Тезисы конференции “Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики”, 25-28 февраля 2006 г., Москва, ФИАН, стр. 199.
  8. N. Guerassimova, I. Kamenskikh, D. Krasikov, V. Mikhailin, D. Spasski, K. Petermann, A. Petrosyan, G. Zimmerer *Charge transfer luminescence in Yb-doped complex oxides* // Abstract of 6<sup>th</sup> European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2006, June 19-23, 2006, Lviv, Ukraine.
  9. N. Guerassimova, I. Kamenskikh, D. Krasikov, V. Mikhailin, A. Zagumennyi, S. Koutovoi, Yu. Zavartsev *Luminescent properties of Yb-doped LaSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> under VUV excitation* // Radiation Measurements 42 (2007) 874-877.
  10. C. Pedrini, I. Kamenskikh, A. Petrosyan, C. Dujardin, G. Ledoux, N. Guerassimova, D. Krasikov *Charge transfer luminescence of Yb-doped oxide crystals* // IEEE 9<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, SCINT 2007, June 4-8, 2007, Wake Forest University, Winston-Salem, NC USA, abstract book p.98.

11. О.В. Григорьевская, С.Н. Иванов, И.А. Каменских, Д.Н. Красиков, В.В. Михайлин, М.М. Чугунова *Люминесценция с переносом заряда кислородсодержащих соединений, активированных  $Yb^{3+}$*  // Тезисы конференции по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению, 26-30 ноября, 2007г., Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва, Россия.
12. Красиков Д.Н., Михайлин В.В. *Модель центров люминесценции с переносом заряда в активированных иттербием полторных оксидах* // Тезисы конференции «Ломоносовские чтения», 16-25 апреля 2008 г., Москва, физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, стр.15.

#### Цитируемая литература

1. E. Nakazawa // Chem. Phys. Lett. 56 (1978) 161-163.
2. R.S. Raghavan // Phys. Rev. Letters 78 (1997) 3618-3621.
3. G. Bressi, G. Carugno, E. Conti et al. // Nucl. Instr. and Meth. A 461 (2001) 361-364.
4. P. Antonini, S. Belogurov, G. Bressi, G. Carugno, P. Santilli // Nucl. Instr. and Meth. A 468 (2002) 591-603.
5. C.W. Struck and W.H. Fonger // J. Luminescence 10 (1975) 1-30.
6. G. Zimmerer // Nucl. Instr. and Meth. A308 (1991) 178-186.
7. V. Peters, A. Bolz, K. Petermann et al. // J. Crystal Growth 237–239 (2002) 879–883.
8. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, et al. // J. Comput. Chem. 14 (1993) 1347.
9. A. A. Granovsky // PC GAMESS 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
10. L. van Pieterse, M. Heeroma, E. de Heer et al. // J. Luminesc., v. 91 (2000) p. 177–193.
11. J. Sablayrolles, V. Jubera, F. Guillen, A. Garcia // Spectrochimica Acta Part A Mol Biomol Spectrosc 69(3) (2008) 1010-1019.
12. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss // Theor. Chim. Acta 75, 173 (1989).
13. D. Chipman // Theor. Chim. Acta 76, 73 (1989).
14. H. Nakano // J. Chem. Phys. 99, 10 (1993) 7983-7992.
15. L. Laversenne, Y. Guyot, C. Goutaudier et al. // Optical Materials 16 (2001) 475-483.
16. В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова, Е.Н. Бодунов // УФН 166, 3 (1996) 279-302.

Подписано к печати 20.05.08

Тираж 100 Заказ 72

Отпечатано в отделе оперативной печати  
физического факультета МГУ