

На правах рукописи

Киселев Александр Петрович

**Связь спектральных характеристик со структурным
состоянием молибдата европия**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико- математических наук

Черноголовка 2008

Работа выполнена в Институте физики твердого тела Российской Академии наук.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук Шмурак Семен Залманович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Васильев Андрей Николаевич

доктор физико-математических наук,
Пономарев Борис Константинович

Ведущая организация:

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук

Защита состоится « _ » 2008г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 002.100.01 при Институте физики твердого тела РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской области, ИФТТ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН.

Автореферат разослан « _ » 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук
В.Н. Зверев

Общая характеристика работы

Актуальность. Интенсивное развитие микроэлектроники и электронной техники требует как разработки материалов, обладающих рядом новых, подчас уникальных, физических свойств, так и поиска способов улучшения характеристик имеющихся материалов. Значительные достижения в модификации свойств широко используемых материалов достигнуты в последние годы благодаря направленным изменениям их структурного состояния, в особенности их аморфизации и нанокристаллизации. Тенденцией развития современной физики твердого тела является возрастание интереса к свойствам аморфных систем и объектов, размеры которых имеют нанометровый масштаб. В связи с этим представляются актуальными исследования фундаментальных характеристик аморфных систем, таких как, ближнего порядка, ширины оптической щели, распределения плотности электронных состояний в зонах и т.д., влияющих на оптические свойства аморфных веществ.

Оптические свойства аморфных полупроводниковых систем в значительной степени отличаются от их кристаллических аналогов и определяются локальным атомным порядком структуры. Отсутствие дальнего порядка в аморфных материалах приводит к нарушениям правил отбора для оптического возбуждения электронных и колебательных состояний, к смещению в область меньших энергий края оптического поглощения образца. Прикладной интерес к аморфным системам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в аморфное состояние, что уже обусловило их практическое применение. Так, например, благодаря прозрачности в длинноволновой области спектра, халькогенидные стекла применяются в оптическом приборостроении. Сочетание высокого сопротивления и большой фотопроводимости используется в электрофотографии и для изготовления фотопреобразователей изображений. Эффекты переключения и памяти позволяют получать быстродействующие переключатели и матрицы памяти. Пленки аморфного кремния и других аморфных соединений перспективны для создания солнечных батарей, а также для

электролюминофоров. Кроме широкого практического применения, аморфное состояние вещества может рассматриваться как начальный этап получения нанокристаллических материалов, столь интенсивно исследуемых в настоящее время. Одним из многих способов получения наноматериалов является кристаллизация аморфного образца при отжиге.

Существует большое количество способов получения аморфных систем, например, путем конденсации из газовой фазы на холодную подложку или быстрой закалкой расплава. В последние годы были развиты и некоторые другие нетрадиционные методы получения аморфных материалов, в том числе, так называемый метод твердофазной аморфизации (ТФА) - путем воздействия на кристаллический образец высокого давления. Как изменяются электронные свойства материала при таком способе аморфизации и какова связь между электронной структурой исходного кристалла и получаемым аморфным состоянием известно крайне мало. Для выяснения таких особенностей поведения электронной подсистемы необходимы прямые экспериментальные исследования, которые выполнены в настоящей работе.

В работе изучается влияние твердофазной аморфизации и последующего термического отжига на спектральные характеристики $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ЕМО).

Соединение $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ было выбрано по следующим соображениям. Редкоземельные элементы (РЗЭ), являются весьма эффективными в качестве структурно - чувствительных “меток”, так как свечение РЗ катионов обусловлено переходами внутри $4f^n$ электронной конфигурации. Переходы в $4f^n$ оболочке в значительной степени экранированы внешними замкнутыми $5s^2$ и $5p^6$ электронными оболочками, что обуславливает малую ширину линий (меньше 1нм) в спектрах люминесценции. Согласно правилам отбора, такие электронные переходы являются, вообще говоря, запрещенными. Однако кристаллическое поле частично снимает запрет. В то же время, энергия взаимодействия $4f -$ электронов с кристаллическим полем значительно больше, чем ширина линий, обусловленных переходами между $4f^n$ состояниями. Это приводит к существенным изменениям спектральных характеристик ионов РЗЭ при изменении их локального окружения, что позволяет

использовать ионы РЗЭ в качестве структурно-чувствительных меток с целью изучения ближнего порядка вещества.

Молибдат европия имеет несколько структурных модификаций, что позволяет переводить его из одной структурной модификации в другую и изучать взаимосвязь спектральных характеристик и его структуры.

Молибдаты РЗЭ используются в качестве преобразователей ионизирующих излучений, поэтому исследование взаимосвязи спектральных свойств и структуры таких материалов является актуальной задачей. В частности, максимум свечения молибдата европия находится в красной области спектра, что весьма удобно для регистрации свечения при использовании кремниевых детекторов, имеющих максимум чувствительности в ближней инфракрасной области спектра. Важно также отметить, что кристаллы и стекла, активированные РЗЭ, применяются в лазерной технике, а также используются в качестве эффективных люминофоров.

Цель работы. Исследование спектральных характеристик ЕМО, находящегося в разных кристаллических (α и β) модификациях. Изучение влияния твердофазной аморфизации на спектральные характеристики $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Нахождение способа управления спектральными характеристиками ЕМО путем аморфизации и последующего термического отжига.

Научная новизна работы и основные результаты, выносимые на защиту.

Впервые проведены исследования влияния твердофазной аморфизации на спектральные характеристики (спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции, спектры пропускания) молибдата европия. Установлена корреляция между структурным состоянием $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и его спектральными характеристиками. Впервые исследованы спектральные характеристики моноклинной α модификации молибдата европия. Определены красные границы оптического поглощения α фазы и аморфного ЕМО. Путем возбуждения фотолюминесценции образца разными длинами волн возбуждающего света исследовано локальное окружение Eu^{3+} как на поверхности, так и в объеме образца. Обнаружена необычная последовательность образования

кристаллических модификаций ЕМО при отжиге аморфных образцов.

Личный вклад автора. Автором выполнены исследования спектральных характеристик $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Дана интерпретация спектральных характеристик аморфного ЕМО. Установлено соответствие между спектральными характеристиками ЕМО и его структурным состоянием. Найден способ направленного изменения спектральных характеристик и структурного состояния молибдата европия путем его аморфизации и последующего термического отжига аморфных образцов. Проведены исследования процесса зарождения кристаллической фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при отжиге аморфного ЕМО с использованием методики фотолуминесценции.

Практическая значимость. Найден способ управления спектральными характеристиками $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ путем твердофазной аморфизации и последующего отжига при разных температурах. Воздействие всестороннего давления 9ГПа на поликристаллические образцы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ приводит к образованию аморфных частиц, размеры которых не превышают 10-15 нм.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на международных конференциях

1. SCINT 2005 Proceedings of the Eighth International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications. Alushta, Crimea, Ukraine, September 19-23, 2005.

2. IEEE 9th SCINT 2007 International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications June 4-8, 2007. Winston-Salem, NC USA.

3. IV Международная школа-конференция “Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений” 24-30 июня 2007г., г.Тамбов, Россия.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в реферируемых научных журналах и трудах конференций, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы; изложена на страницах, содержит библиографических наименований, рисунков и 8 таблиц.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулирована цель и основные результаты работы.

В литературном обзоре дано краткое описание основных физических свойств молибдатов РЗЭ, приводятся также данные об основных структурах молибдатов РЗЭ.

Молибдат европия имеет несколько структурных модификаций. Равновесной при температурах ниже 881°C является моноклинная α фаза. Ее основные параметры: пространственная группа $C2/c$, $a=7.554$, $b=11.459$, $c=11.497\text{\AA}$ $\beta=109^{\circ}$. Число формульных единиц в элементарной ячейке $Z=4$. При нагреве выше 881°C α модификация переходит в тетрагональную β фазу. Ее параметры: $P(-4)2_1m$ $a=7.363$, $c=10.727\text{\AA}$. Число формульных единиц $Z=2$. При выращивании из расплава кристаллы вырастают в тетрагональной β фазе. При охлаждении кристалла ниже температуры 881°C должен осуществляться переход $\beta \rightarrow \alpha$, который характеризуется значительным $\sim 25\%$ уменьшением удельного объема, поэтому этот переход имеет крайне медленную кинетику и кристаллы остаются в метастабильной β фазе ниже температуры 881°C . При температуре 180°C происходит подгрупповой переход в очень близкую по структуре орторомбическую, сегнетоэлектрическую β' фазу, которая также является метастабильной при комнатной температуре. Пространственная группа и параметры решетки β' фазы: $Pba2$, $a=10.411$, $b=10.444$, $c=10.727\text{\AA}$, $Z=4$.

В литературном обзоре приводятся данные об электронной конфигурации, энергетической структуре и правилах отбора электронных переходов для Eu^{3+} иона.

В первой главе также приведены сведения о влиянии твердофазной аморфизации на спектры комбинационного рассеяния молибдатов РЗЭ. Аморфизация таких систем как $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ сопровождается уширением полос в спектрах комбинационного рассеяния. Исследования, проведенные на $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, показали, что наиболее вероятной причиной такого уширения является искажение тетраэдров MoO_4 .

Вторая глава посвящена методической части работы. Здесь описывается методика приготовления образцов для структурных и люминесцентных исследований. В работе исследовались спектры люминесценции (СЛ), спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) и спектры пропускания света. Спектроскопические исследования проводились на автоматизированной установке, содержащей ксенонную лампу ДКСШ-120, монохроматоры МДР-4 и МДР-6, нановольтметр В2-38, фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106.

Перевод в аморфное состояние осуществлялся в камере высокого давления типа “тороид” под действием всестороннего давления 9ГПа при комнатной температуре как на поликристаллические, порошкообразные образцы, так и на монокристаллические образцы ($3 \times 3 \times 0.5 \text{ мм}^3$). Порошкообразные образцы выдерживались под давлением в течение 3-5 часов. Монокристаллы подвергались давлению в течение 7 суток. Такая длительная выдержка монокристалла ЕМО при высоком давлении обусловлена тем, что процесс окончательного формирования структуры в монокристалле при барических воздействиях происходит гораздо медленнее, чем в микрокристаллах ЕМО, в которых переход в аморфное состояние происходит в течение 3-5 часов. Для приготовления поликристаллических образцов исходные кристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ измельчались в порошок, с характерными размерами частиц ~ 10 мкм. Структурная аттестация порошкообразных образцов осуществлялась с помощью дифрактометра Simens D-500, с использованием Cu-K_α излучения. Структурные исследования монокристаллов, подвергнутым барическим воздействиям, осуществлялись с помощью дифрактометра Bruker X8APEX, с использованием Mo-K_α излучения. Для дифракционных экспериментов использовали образцы с размерами $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ мм}^3$. Электронно-микроскопические исследования были выполнены с помощью электронного микроскопа JEM-100СХ. Исследования спектральных характеристик, в основном, проводились при комнатной температуре. В отдельных случаях, для установления природы уширения полос люминесценции аморфного молибдата европия, эксперименты осуществлялись при температуре жидкого гелия и азота.

Третья глава диссертации посвящена исследованию влиянию барических воздействий на спектральные характеристики поликристаллического молибдата европия. Установлено, что при переходе в аморфное состояние (при барических воздействиях) происходят кардинальные изменения как спектра люминесценции, так и спектра возбуждения люминесценции. Обнаружено смещение красной границы поглощения в область меньших энергий при аморфизации $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

На рис.1,2 приведены спектры люминесценции (СЛ) исходного поликристаллического образца (β' фаза) и образца, подвергнутого всестороннему давлению 9ГПа. Основные, наиболее интенсивные полосы люминесценции соответствуют электронно-дипольному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Полосы люминесценции и соответствующие им электронные переходы разных структурных модификаций ЕМО представлены в таблице 1. После перевода кристалла в аморфное состояние СЛ кардинально изменяются, рис.2. Вместо узких спектральных линий наблюдается одна широкая, бесструктурная полоса с максимумом свечения ~ 613 нм и полушириной ~ 9 нм. СЛ аморфных образцов при температурах 77 и 4К практически совпадают со СЛ, полученными при комнатной температуре, что свидетельствует о неоднородном уширении СЛ.

Таблица1.

Основные максимумы СЛ различных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и соответствующие им электронные переходы.

Структура	λ_{max} , нм	
β' -фаза	608 609; 617.5	612; 614; 616.2; 622.3 625
α -фаза	610.9; 609; 617.7	612.8; 615.1; 616.2; 620.9
аморфный образец		613.5
электронный переход	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$

Переход молибдата европия в аморфное состояние подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. После барической обработки поликристаллических образцов наблюдаются кардинальные изменения дифрактограмм, рис.3. Вместо узких рефлексов, наблюдавшихся в исходных кристаллических образцах, дифрактограммы образцов, подвергнутых барическим воздействиям, представляют собой набор широких галообразных рефлексов, характерных для аморфного состояния.

Для дополнительного подтверждения перехода поликристаллического (ПЛ) ЕМО в аморфное состояние были проведены электронно-микроскопические исследования.

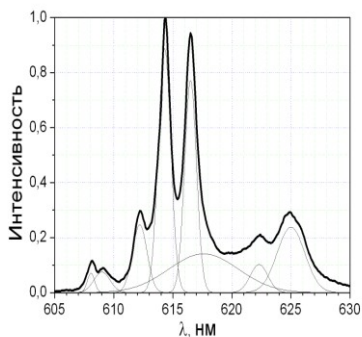


Рис.1 Спектр люминесценции поликристаллического образца (ПЛ ЕМО)

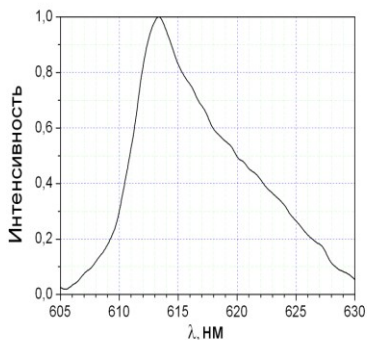


Рис.2 Спектр люминесценции ПЛ ЕМО после воздействия давления 9 ГПа

На электроннограмме, рис.4 четко видны диффузные кольца, характерные для аморфного состояния образца. Следует также отметить, что аморфный образец состоит из нанообластей, размер которых составляет 10–15 нм. Таким образом, данную методику можно рассматривать как способ получения аморфных частиц материала, размеры которых составляют ~10 нм.

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) также претерпевают радикальные изменения при переходе молибдата европия в аморфное состояние, рис.5,6. СВЛ кристаллического молибдата европия можно представить в виде суперпозиции двух спектральных кривых: 1 - спектра, соответствующего резонансному

возбуждению ионов европия (Eu^{3+}), и 2 – нерезонансному возбуждению свечения Eu^{3+} - спектральной зависимости возбуждения внутрицентрового свечения Eu^{3+} в результате

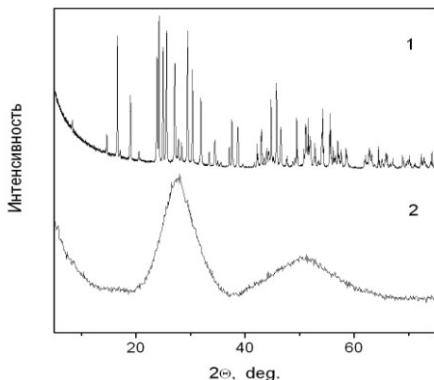


Рис.3 Дифрактограммы образцов 1-исходный ПЛ, 2 – аморфный ЕМО

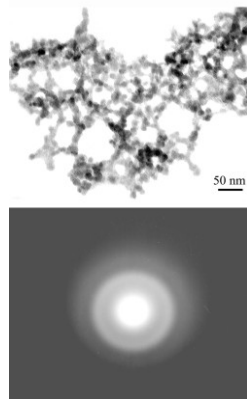
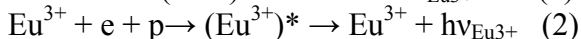
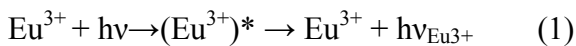


Рис.4 Микрофотография и электронограмма аморфного образца

рождения при освещении образца электронно-дырочных пар и последующей рекомбинации их на Eu^{3+} , рис.5. Эти два процесса возбуждения Eu^{3+} схематически можно представить следующим образом:



Процесс (2) реализуется при возбуждении образца светом с энергией большей, чем ширина запрещенной зоны (E_g) кристалла. Когда энергия возбуждающего света меньше E_g , рождения электронно-дырочных пар не происходит и свечение по механизму (2) отсутствует.

Следует заметить, что длинноволновый край нерезонансного возбуждения Eu^{3+} в спектре возбуждения

люминесценции при понижении температуры синхронно с E_g сдвигается в область больших энергий и практически совпадает с началом пропускания кристалла, рис.5,7. Это позволяет по длинноволновой границе кривой 2 СВЛ (по спаду кривой 2) оценить красную границу поглощения образца.

СВЛ аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ существенно отличаются от СВЛ кристаллов. Их главные отличительные особенности заключаются в отсутствии провала в области длин волн 330-360 нм и исчезновении ряда резонансных пиков, рис.6.

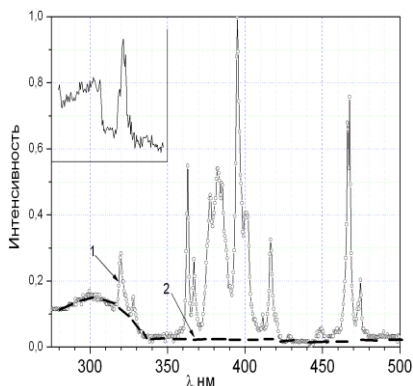


Рис.5 Спектр возбуждения люминесценции ПЛ ЕМО с $\lambda_{\text{max}}=614$ нм 1-резонансная составляющая; 2-нерезонансная составляющая СВЛ. На вставке - участок СВЛ при $T=77\text{K}$

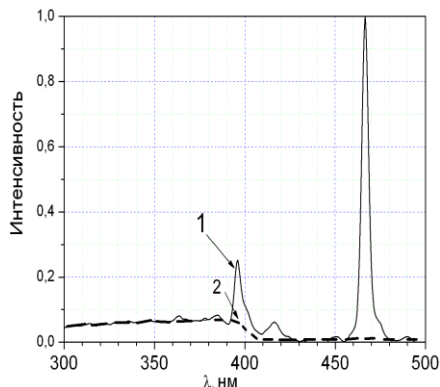


Рис.6 Спектр возбуждения ПЛ ЕМО после давления 9 ГПа с $\lambda_{\text{max}}=614$ нм (обозначения 1,2 как на Рис.5)

Как видно из этого рисунка, в аморфных образцах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ свечение эффективно возбуждается при энергиях, меньших ширины запрещенной зоны кристалла ($E_g \approx 4\text{эВ}$).

Если, как и для кристалла, представить СВЛ аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в виде суперпозиции двух кривых, то видно, что они существенно отличаются от соответствующих спектров кристаллического ЕМО. В спектре аморфного образца первые семь пиков отсутствуют, оставшиеся полосы уширяются и

происходит перераспределение интенсивности в полосах $\lambda=395, 466$ нм. Интенсивность максимума 466 нм становится в несколько раз больше, чем интенсивность пика 395 нм. Также исчезает тонкая структура в области 466 нм, где вместо двух линий 466 и 466.5 нм наблюдается одна, с максимумом 466 нм. Нерезонансная составляющая СВЛ (кривая 2) аморфного молибдата европия значительно смещена в область больших длин волн, что свидетельствует о смещении красной границы поглощения аморфного образца в область меньших энергий. Отсутствие резонансных полос, расположенных при $\lambda < 395$ нм, а также резкое уменьшение ее интенсивности, свидетельствует о том, что красная граница оптического поглощения аморфного ЕМО ($\lambda_{ам}$) находится примерно при $\lambda_{ам} \sim 395$ нм (~ 3.2 эВ).

Таким образом, аморфизация $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ приводит к неоднородному уширению СЛ, а также значительному сдвигу (Δ) края оптического поглощения в область меньших энергий, $\Delta \sim 0.8$ эВ. Аналогичный сдвиг границ оптического поглощения наблюдался ранее при аморфизации классических полупроводников. Так, например, Δ для Si и As_2Se_3 составляет 0.27 и 0.35 эВ, соответственно.

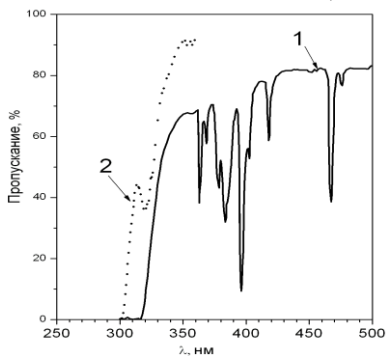


Рис.7 Спектры пропускания $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ 1-при $T=300\text{K}$, 2-при $T=77\text{K}$

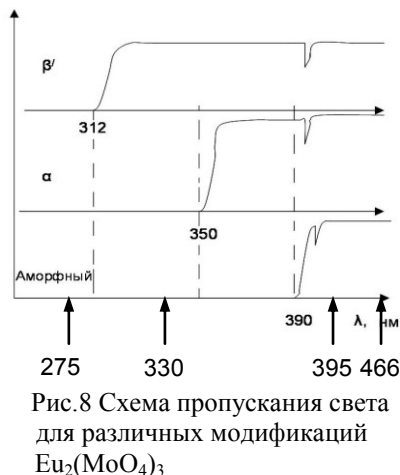


Рис.8 Схема пропускания света для различных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

В четвертой главе рассмотрена эволюция спектров люминесценции (СЛ), спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) и структуры молибдата европия $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при отжиге аморфных образцов. Исследована последовательность образования кристаллических модификаций при отжиге аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Впервые изучены СЛ и СВЛ, а также определена красная граница оптического поглощения моноклинной α фазы молибдата европия.

При возбуждении свечения образца разными длинами волн света, свет с энергией $E > E_g$ поглощается приповерхностными слоями, а фотоны с $E < E_g$ проникают вглубь образца. Поэтому, изменяя длину волны возбуждающего света, можно по спектрам люминесценции следить за изменением ближнего порядка как на поверхности, так и в объеме образца. Эта уникальная возможность наблюдения за изменением ближнего порядка в различных областях образца позволяет глубже понять механизмы структурных перестроек при отжиге аморфного молибдата европия.

На рис.8 представлена схема спектров пропускания света для разных структурных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Красная граница оптического поглощения β' фазы находится при $\lambda_k \sim 312$ нм, рис.7. Граница оптического поглощения α фазы (λ_α) была оценена нами впервые по спектрам возбуждения люминесценции и, как будет показано ниже, $\lambda_\alpha \sim 350$ нм. Граница оптического поглощения аморфной модификации ЕМО, как было показано в главе 3, находится при $\lambda_{\text{ам}} \sim 395$ нм. Если возбуждать образец светом с длиной волны меньшей 312 нм, то излучение поглощается приповерхностным слоем всех структурных модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, поэтому в СЛ должны проявляться спектральные полосы всех модификаций $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. При возбуждении образца светом с длинами волн от 312 до 350 нм, поглощение осуществляется α и аморфной фазами, поэтому в СЛ должны проявляться полосы этих модификаций. Если образец возбуждать в одной из

резонансных полос (395, 466 нм), то в этом случае возбуждается объем микрообразца и наблюдается свечение всех фаз молибдата европия.

Таким образом, возбуждая образец светом с $\lambda = 275, 330, 395$ и 466 нм, можно исследовать процесс зарождения одной структурной модификации внутри другой при отжиге аморфной фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Поскольку ионы РЗЭ чувствительны к ближайшему окружению, по изменению спектральных характеристик ионов РЗЭ можно судить об изменении их локального окружения даже тогда, когда дальний порядок отсутствует. В то же время, дифракционные методики, например, рентгеноструктурный анализ, дает информацию о структуре только в том случае, если существует дальний порядок. Поэтому использование структурно – чувствительных меток позволяет получать информацию о самых начальных стадиях формирования новой периодической структуры, когда происходят изменения ближайшего окружения ионов РЗЭ.

На рис.9 представлены спектры люминесценции исходного поликристаллического образца (β' фаза), аморфного образца и образцов, полученных после отжига аморфного материала при разных температурах и длинах волн возбуждающего света. СЛ всех образцов при возбуждении светом с $\lambda=395$ и 466 нм совпадают, поэтому на рис.9 СЛ при возбуждении 466 нм не приводятся.

СЛ поликристаллического и аморфного образцов практически не зависят от энергии квантов света, стимулирующих свечение, рис.9(a,b). После отжига аморфных образцов при температурах $550^0, 700^0, 750^0, 850^0, 950^0\text{C}$ (рис.9 d,g,h,i,k) спектры люминесценции также практически не зависят от длины волны возбуждающего света. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, аморфные образцы после отжига при температурах 550^0C и 950^0C и последующего охлаждения до комнатной температуры имеют

структуру исходного поликристаллического образца (β' фазы). На дифрактограммах таких образцов присутствуют рефлексы, принадлежащие β' фазе. После отжига аморфных ЕМО при температурах 700° , 750° , 850°C и также охлажденных до комнатной температуры, образцы имеют структуру α фазы, их дифрактограммы содержат рефлексы, соответствующие α фазе ЕМО.

Основные полосы свечения β' фазы находятся при $\lambda_{\text{max}}=612.0$, 614.0 и 616.2 нм, в то время как максимумы полос люминесценции α фазы наблюдаются при $\lambda_{\text{max}}=612.8$, 615.1 , 616.2 нм.

Сопоставление данных о структуре образцов и спектров люминесценции позволило сделать важный вывод: если спектры люминесценции совпадают при всех длинах волн возбуждающего света, т.е. ближайшее окружение ионов Eu^{3+} одинаково во всем образце, на поверхности и в объеме, то образец является однофазным.

Таким образом, на основании спектральных и рентгеноструктурных исследований, была обнаружена следующая последовательность образования кристаллических фаз молибдата европия при отжиге аморфных образцов.

аморфное состояние $\rightarrow (550^{\circ}\text{C})$ β фаза (метастабильная при $T < 881^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow (700^{\circ}\text{C})$ α фаза (термодинамически стабильная при $T < 881^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow (\sim 881^{\circ}\text{C})$ β фаза.

Аморфная фаза, обладающая большей энергией Гиббса, переходит при отжиге в метастабильную β' фазу, которая в дальнейшем превращается в равновесную α модификацию, имеющую наименьшую энергию, то есть переход из метастабильного в равновесное состояние осуществляется через промежуточное по энергии метастабильное состояние. Такая закономерность не является уникальной. Подобная последовательность перехода из метастабильного состояния в стабильную фазу через другую метастабильную фазу, как промежуточное состояние, характерна для многих аморфных

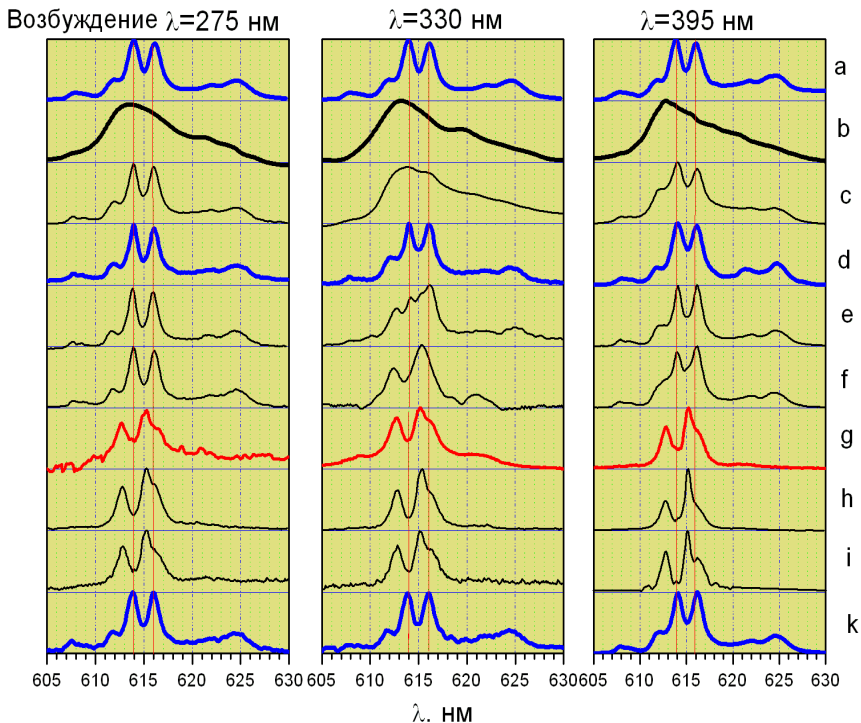


Рис.9 СЛ: а-микрористаллического; б-аморфного; аморфных образцов, отожженных при различных температурах, с-500⁰С, d-550⁰С, е-600⁰С, f-650⁰С, g-700⁰С, h-750⁰С, i-850⁰С, k-950⁰С при возбуждении светом с $\lambda=275,330,395$ нм.

систем, например, для аморфного сплава Fe-B.

В работе впервые исследованы спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции α фазы ЕМО. Основные полосы свечения моноклинной α фазы ЕМО и, соответствующие им электронные переходы, приведены на рис.10 и в табл.1. Впервые по СВЛ оценена красная граница оптического поглощения α модификации (λ_α). Из рис.11, на котором приведен участок спектра возбуждения люминесценции, следует, что нерезонансная составляющая СВЛ резко убывает при $\lambda \sim 350$ нм, т.е красная граница

поглощения α фазы находится при $\lambda_{\alpha} \sim 350$ нм. Прямое определение красной границы поглощения по спектрам поглощения α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, к сожалению, выполнить невозможно, так как образец непрозрачен.

При отжиге аморфных образцов при $T < 550^\circ\text{C}$, а также при температурах 600° , 650°C образцы не являются однофазными. На дифрактограммах аморфных ЕМО, отожженных при $T < 550^\circ\text{C}$ и охлажденных до комнатной температуры, присутствуют рефлексы, принадлежащие α , β' фазам, а также имеется аморфная составляющая. На дифрактограммах аморфных ЕМО, отожженных при $T = 600^\circ$ и 650°C присутствуют рефлексы, соответствующие α и β' фазам. Кроме того, СЛ являются различными при разных длинах волн возбуждающего света, рис.9 (с,е,ф).

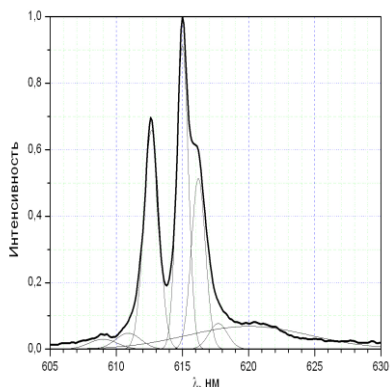


Рис. 10 Спектр люминесценции α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

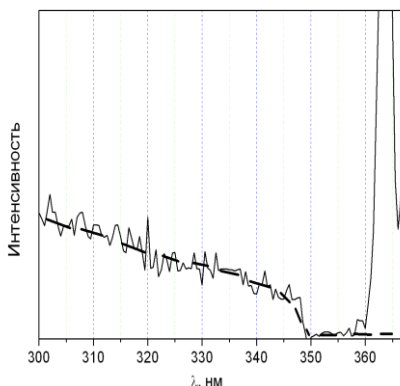


Рис.11 Участок СВЛ α фазы полосы $\lambda = 615.1$ нм, штрихи – нерезонансная составляющая СВЛ

Исследования показали, что формирование β фазы при отжиге аморфных образцов при $T = 500^\circ\text{C}$ происходит как на поверхности, так и в объеме микрообразцов, рис.9(с). При возбуждении объема ($\lambda = 395$ нм) и поверхности микрочастиц ($\lambda = 275$ нм) наблюдаются спектры, характерные для β' фазы, т.е.

ближайшее окружение ионов Eu^{3+} соответствует локальному окружению β' фазы.

В то же время, образование равновесной моноклинной α фазы при отжиге аморфной фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $T=650^\circ\text{C}$ происходит в объеме микрообразцов. Действительно, при возбуждении поверхности ($\lambda=275$ нм) и объема ($\lambda=395$ нм) образцов наблюдаются спектры, характерные для β' фазы, в то же время при возбуждении объема микрообразца ($\lambda=330$ нм) наблюдается спектр, характерный для α ЕМО, рис.9 (f).

Таким образом, при отжиге аморфного ЕМО обнаружена необычная последовательность формирования кристаллических фаз: аморфный ЕМО переходит при 550°C в метастабильную β фазу, затем при 700°C в стабильную α фазу, и при 950°C образец переходит в стабильную при этой температуре β фазу. Показано, что зарождение α фазы происходит в объеме микрообразца, в то время как β фаза образуется как в объеме, так и на поверхности микрочастиц. Впервые исследованы спектральные характеристики α фазы ЕМО. Установлено однозначное соответствие между спектральными характеристиками и структурным состоянием ЕМО.

В пятой главе диссертации проводятся исследования монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($3 \times 3 \times 0.5 \text{ мм}^3$), подвергнутых всестороннему давлению 9ГПа. Исследования СЛ и СВЛ монокристаллов, подвергнутых барическим воздействиям ($\text{P}\beta'$ -ЕМО), показали, что они практически совпадают со СЛ и СВЛ аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, рис.12,13. Совпадение СЛ $\text{P}\beta'$ -ЕМО и аморфных ЕМО свидетельствует о том, что локальные окружения Eu^{3+} в этих образцах близки. Практически полное совпадение СВЛ аморфного ЕМО и $\text{P}\beta'$ -ЕМО, свидетельствует о близости красных границ оптического поглощения этих образцов.

Так как кристаллы $\text{P}\beta'$ -ЕМО остаются прозрачными, то их красная граница оптического поглощения ($\lambda_{\text{р}\beta}$) может быть

определена по спектрам пропускания света. Согласно рис.14, красная граница оптического поглощения $\beta\beta'$ -ЕМО находится при $\lambda_{\beta\beta'} \sim 400$ нм, в то время как оценка для аморфного $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, проведенная в главе 3 по СВЛ, дает близкое значение $\lambda_{\text{ам}} \sim 395$ нм.

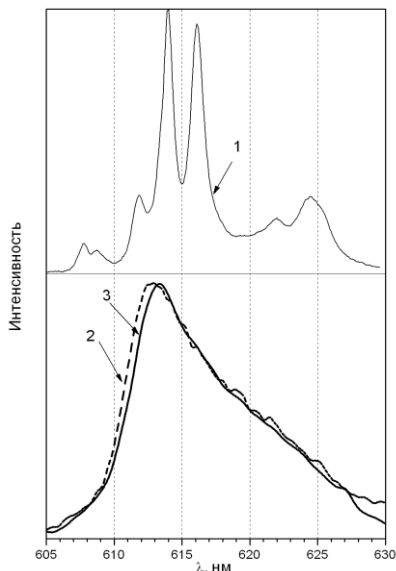


Рис.12 СВЛ: 1- исходный монокристалл $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ 2-аморфный образец, 3- $\beta\beta'$ -ЕМО

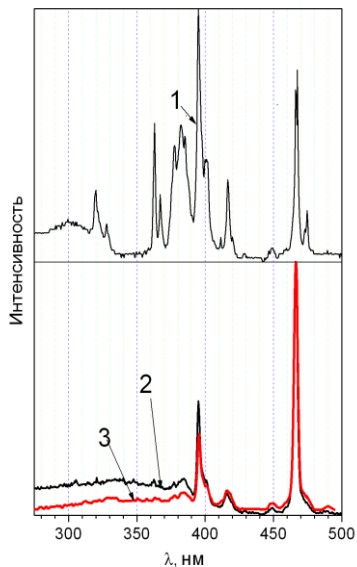


Рис.13 СВЛ (обозначения такие же, как на рис.12)

Рентгендифракционные исследования монокристаллов, подвергнутых барическим воздействиям, свидетельствуют о том, что эти образцы являются структурно-неоднородными, рис.15. На дифракционной картине видны кольца диффузного рассеяния и достаточно интенсивные рефлексы внутри первого диффузного кольца. Наличие на картине дифракции диффузных колец свидетельствует о том, что кристалл, подвергнутый барическим воздействиям, содержит аморфоподобную составляющую. Дифракционные рефлексы

соответствуют кристаллической фазе – фазе высокого давления (ФВД), присутствующей в образце. Небольшое количество рефлексов, соответствующих ФВД ~ 120 (в исходном кристалле наблюдается $\sim 10^4$ рефлексов), расположенных только внутри первого 1-го диффузного кольца, свидетельствует о том, что ФВД является сильно разупорядоченным кристаллом, для которого дальний порядок, характерный для «нормального» кристалла отсутствует.

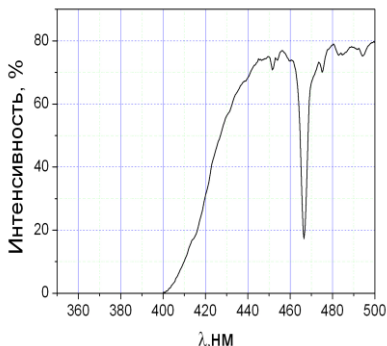


Рис.14 Спектр пропускания света $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после воздействия давления 9ГПа

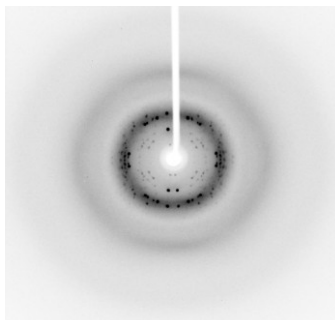


Рис.15 Картина дифракции монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после давления 9ГПа при вращении вокруг произвольной оси на 360°

Оценка количества аморфоподобной составляющей в $\text{P}\beta'/\text{ЕМО}$ может быть выполнена путем интегрирования двумерного дифракционного спектра образца, рис.16. На представленном спектре наблюдаются три диффузных пика, на первый из которых накладываются слабые кристаллические дифракционные пики, которые формируются ФВД. На одномерном спектре дифракционные максимумы ФВД расположены при $2\theta \approx 7^\circ$ и 8.5° , а также в области $12-13^\circ$. Интегральная интенсивность спектра аморфоподобной составляющей значительно превышает

интегральную интенсивность спектра ФВД, это свидетельствует о том, что аморфоподобная составляющая является доминирующей.

Для оценки количества ФВД в $P\beta'$ -ЕМО был проведен модельный эксперимент. В аморфный ЕМО добавлялось небольшое количество порошкообразного, кристаллического ЕМО. При добавлении в аморфный образец 10% кристаллической фазы в СЛ появляются характерные для β' фазы ЕМО полосы с $\lambda_{\max} \sim 614$ и 616 нм.

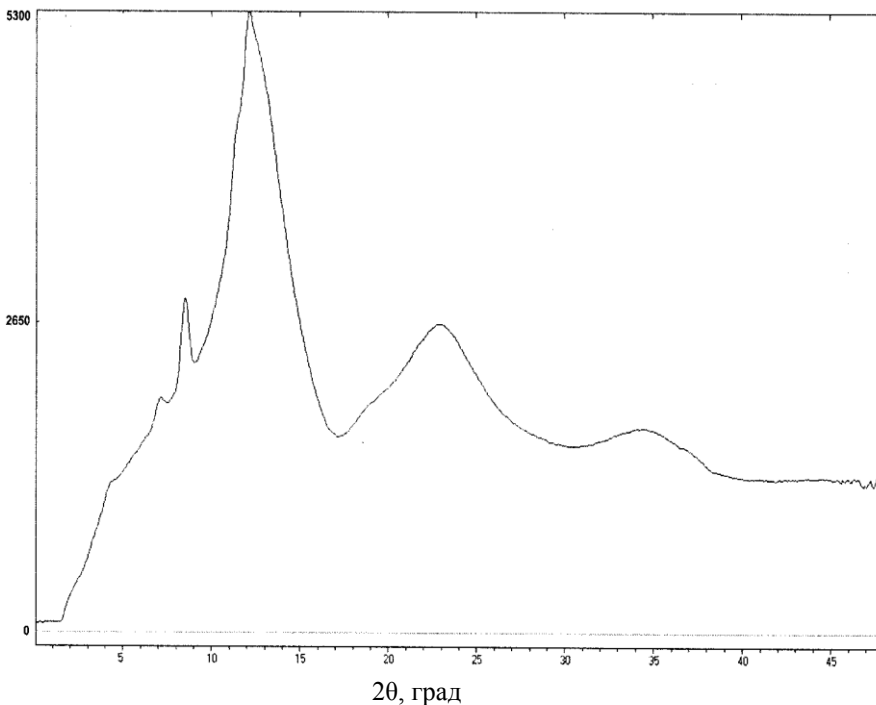


Рис.16 Дифрактограмма $P\beta'$ -ЕМО

Таким образом, отсутствие узких полос в СЛ монокристаллов, подвергнутых барическим воздействиям, объясняется малым количеством кристаллической ФВД, а

также тем, что ФВД является сильно неупорядоченным кристаллом. С оптической точки зрения аморфная фаза ЕМО и аморфоподобная Рβ'-ЕМО являются идентичными.

Отжиг монокристаллов, подвергнутых барическим воздействиям, показал, что последовательности изменения спектральных характеристик и формирования структуры ЕМО остаются практически такими же, как и при отжиге аморфного ЕМО.

(Рβ'-ЕМО)→(~550⁰С) β-фаза (метастабильная при Т<881⁰С)→(~800⁰С) α-фаза (термодинамически стабильная при Т<881⁰С)→(~900⁰С) β-фаза (термодинамически стабильная вплоть до точки плавления).

Отжиг Рβ'-ЕМО при температуре 550⁰С приводит к образованию поликристаллической β фазы молибдата европия, рис.17. Дифракционная картина образца содержит кристаллические рефлексы и дебаевские кольца, которые свидетельствуют о поликристаллическом состоянии образца. Следует отметить, что все рефлексы расположены на дебаевских кольцах, что говорит о том, что кольца и рефлексы принадлежат одной фазе ЕМО. После отжига при 800⁰С, вследствие большого изменения объема (25%), β фаза переходит в поликристаллическую α фазу ЕМО. Наличие дебаевских колец свидетельствует о поликристаллическом состоянии образцов, рис.18.

Поскольку СЛ, СВЛ и оптические щели аморфного ЕМО и Рβ'-ЕМО совпадают, а также совпадают последовательности формирования кристаллических модификаций ЕМО при отжиге аморфного ЕМО и Рβ'-ЕМО, то можно утверждать, что барические воздействия (9ГПа), как на микрокристаллы (d~10мкм), так и на монокристаллы (3×3×0.5 мм³), приводят к образованию фаз, спектральные характеристики которых практически совпадают и ближние порядки близки.

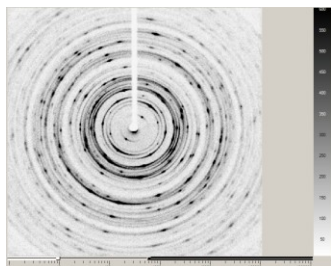


Рис.17 Картина дифракции Pβ'-ЕМО, отожженного при 550⁰С, β' фаза

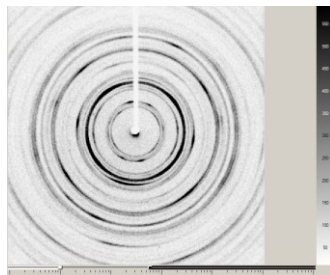


Рис.18 Картина дифракции Pβ'-ЕМО, отожженного при 800⁰С, α фаза

Шестая глава диссертации посвящена исследованию спектральных характеристик Eu^{3+} иона в составе некоторых других систем. В этой главе показано, что аморфизация изоструктурных молибдатов приводит к близким локальным окружениям ионов РЗЭ.

В предыдущих главах были представлены результаты исследований $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, который содержит 8 ионов Eu^{3+} в каждой элементарной ячейке. Представляет интерес исследовать ионы Eu^{3+} в качестве структурно-чувствительных меток, внедренных в небольших количествах в другие молибдаты, для изучения локального окружения РЗЭ при воздействии высоких давлений. В качестве такого объекта, был выбран молибдат гадолиния, легированный 0,5% Eu - $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ (GMO:Eu). Молибдаты европия и гадолиния являются изоструктурными соединениями, поэтому ионы Eu^{3+} в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ должны находиться в кристаллографических позициях, занимаемых ионами Gd^{3+} .

СЛ кристаллического GMO:Eu совпадает со СЛ ЕМО, рис.20. Это свидетельствует о том, что Eu^{3+} ионы действительно замещают Gd^{3+} . После воздействия высокого всестороннего давления 9ГПа на GMO:Eu, СЛ становится практически таким же, как и для аморфного ЕМО. В СЛ

наблюдается широкая бесструктурная полоса с максимумом свечения ~ 612.7 нм и полушириной ~ 10 нм, рис.21.

Рентгеноструктурные исследования показывают, что после барических воздействий GMO:Eu переходит в аморфное состояние, рис.22. На дифрактограмме GMO:Eu , подвергнутого всестороннему давлению 9ГПа, присутствуют широкие, галообразные рефлексы, положения которых практически совпадают с положениями рефлексов аморфного ЕМО. Более того, эти две кривые выглядят подобными. Это свидетельствует о том, что аморфные фазы ЕМО и GMO:Eu являются практически одинаковыми.

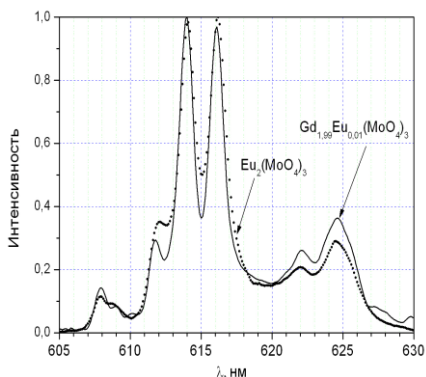


Рис.20 СЛ кристаллов ЕМО и $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$

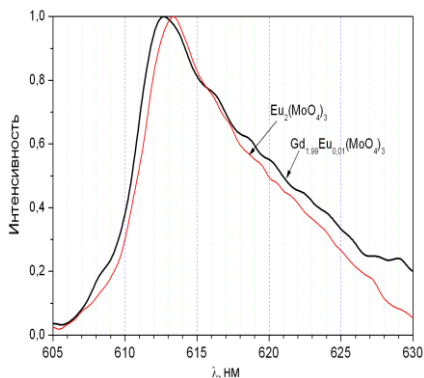


Рис.21 СЛ аморфных ЕМО и $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$

Исследования СВЛ аморфного $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ показали, что также как и в молибдате европия, происходит значительный сдвиг красной границы оптического поглощения при переходе GMO:Eu в аморфное состояние. В СВЛ аморфного GMO:Eu присутствует только одна резонансная полоса возбуждения люминесценции с $\lambda=466$ нм и отсутствует полоса с $\lambda=395$ нм, рис.23. Это, как было показано в главе 3, свидетельствует о том, что красная граница оптического поглощения аморфного GMO:Eu находится при $395 < \lambda < 466$ нм. Край оптического поглощения

кристаллического GMO:Eu, определенный по спектрам пропускания света, находится при $\lambda \sim 300$ нм, в то время как в ЕМО, он расположен при $\lambda \sim 312$ нм. Таким образом, при аморфизации GMO:Eu имеет место еще больший сдвиг границы оптического поглощения по сравнению со смещением края поглощения при аморфизации $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

В таблицах 2 и 3 приведены основные структурные характеристики β' фаз $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и расстояния между ионами редкой земли и ближайшими 7 ионами кислорода (Eu-O), (Gd-O). Поскольку ЕМО и GMO изоструктурны и имеют близкие параметры решетки, то Eu-O и Gd-O также очень близки. Согласно таблице 3, расстояния Eu-O и Gd-O в этих молибдатах отличаются не более чем на $\sim 1\%$. Так как в GMO:Eu ионы Eu^{3+} замещают Gd^{3+} , то расстояния между ионами Eu^{3+} и O^{2-} в GMO:Eu, будут такими же как и между Gd^{3+} и O^{2-} в GMO. Поскольку СЛ кристаллов ЕМО и GMO:Eu совпадают, то можно утверждать, что изменение расстояний Eu-O на 1% не влияет на положения спектральных полос Eu^{3+} .

СЛ аморфных GMO:Eu и ЕМО неоднородно уширены. Положения максимумов свечения и полуширин спектров будут характеризовать дисперсию расстояний Eu-O. Почти полное совпадение СЛ аморфных ЕМО и GMO:Eu свидетельствует о том, что дисперсия расстояний Eu-O, а значит и Gd-O, в этих аморфных молибдатах практически одинакова и значительно больше 1%. Таким образом, аморфизация изоструктурных молибдатов при одних и тех же условиях приводит к близким локальным окружениям РЗЭ. Для того чтобы оценить величину разброса расстояний Eu-O в аморфных ЕМО и GMO:Eu, нужно исследовать зависимость смещений спектральных полос Eu^{3+} от расстояний Eu-O. Для этого необходимо рассмотреть СЛ соединений, имеющих одинаковые структуры, но различные расстояния Eu-O. Для β' фаз ЕМО и GMO:Eu разница расстояний составляет 1% и не

Таблица 2
Основные структурные данные β' фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	$a=10.411\text{\AA}$	$b=10.444\text{\AA}$	$c=10.727\text{\AA}$	Pba2	$Z = 4$
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	$a=10.388\text{\AA}$	$b=10.419\text{\AA}$	$c=10.701\text{\AA}$	Pba2	$Z = 4$

Таблица 3
Расстояния Eu-O и Gd-O (\AA) в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	1	2	3	4	5	6	7
	2.289	2.282	2.357	2.354	2.414	2,376	2.449
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	2.272	2.283	2.346	2.356	2.392	2.395	2.442

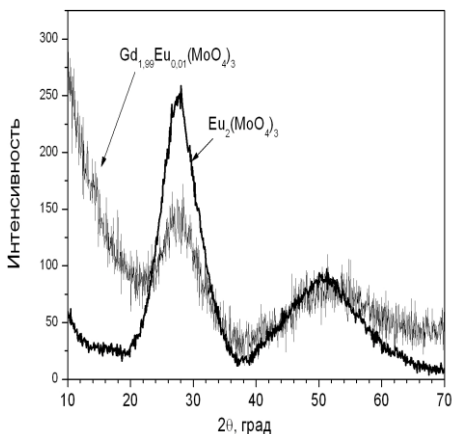


Рис.22
Дифрактограммы ЕМО и $\text{Gd}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ после воздействия давления 9ГПа

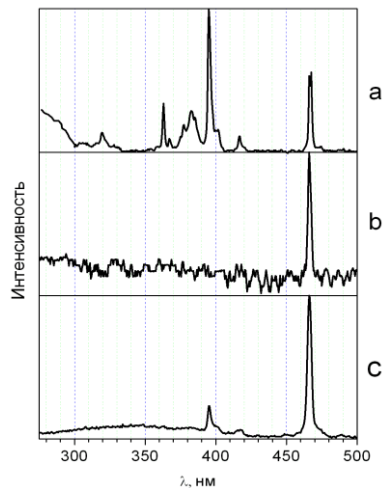


Рис.23
СВЛ: а – исходный ГМО:Eu
б- после воздействия давления
с- аморфный ЕМО

вызывает существенного смещения полос люминесценции Eu^{3+} . С целью изучения смещения полос Eu^{3+} от расстояний до ближайших ионов в соединениях, имеющих структуру α фазы, в этой же главе проводятся исследования СЛ $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$.

Вольфрамат европия, в отличие от молибдата европия, имеет одну структурную модификацию, очень близкую к структуре α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Ионы Mo^{6+} и W^{6+} не отличаются зарядами и имеют равные ионные радиусы. В таблицах 4 и 5 представлены основные структурные данные для ЕМО (α фаза) и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, а также расстояния между ионами Eu^{3+} и O^{2-} . Как видно из таблицы 5, расстояния $\text{Eu}-\text{O}$ в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ слабо отличаются. Максимальная разница расстояний $\text{Eu}-\text{O}$ в этих системах не превышает 2%.

Как показали исследования, спектры люминесценции $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ практически совпадают, рис.24.

Таблица 4 Основные структурные данные α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	a=7.554 Å	b=11.459 Å	c=11.497 Å	C2/c	$\beta = 109^0$	Z= 4
$\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	a=7.676 Å	b=11.463 Å	c=11.396 Å	C2/c	$\beta = 109.6^0$	Z= 4

Таблица 5 Расстояния $\text{Eu}-\text{O}$ (Å) в α фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$.

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	1	2	3	4	5	6	7	8
	2,45	2,39	2,41	2,32	2,47	2,41	2,42	2,49
$\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	2.44	2.38	2.42	2.36	2.46	2.45	2.42	2.47

Таким образом, разница расстояний Eu-O на 2% не вызывает (в пределах точности измерений) смещения спектральных линий. На основании этого можно утверждать, что в аморфных ЕМО и GMO:Eu дисперсия Eu-O значительно превышает 2%.

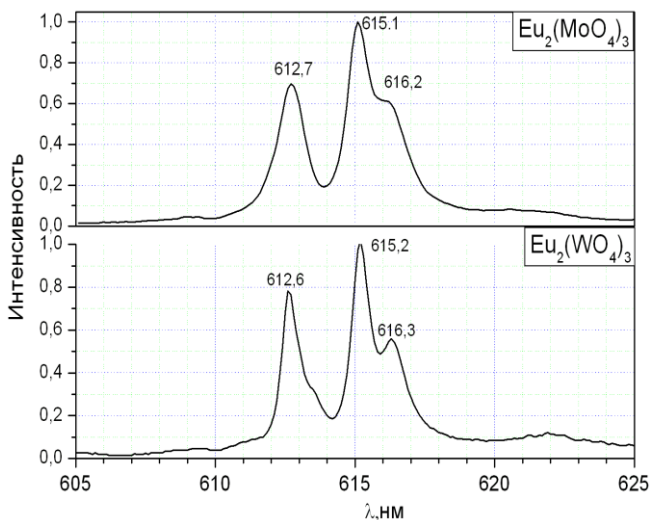


Рис.24 Спектры люминесценции $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$

Основные результаты и выводы

1. Обнаружены кардинальные изменения спектральных характеристик $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при переходе из кристаллического в аморфное состояние:

-в спектре люминесценции вместо семи узких линий в спектральном интервале 605-630 нм, характерных для кристаллического ЕМО, наблюдается одна широкая полоса;

-в спектре возбуждения люминесценции аморфного молибдата европия исчезает ряд резонансных линий с $\lambda < 395$ нм;

-красная граница поглощения при аморфизации $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ смещается в область меньших энергий на ~ 0.8 эВ.

2. Обнаружена необычная последовательность формирования структурных состояний при отжиге аморфного молибдата европия.

Аморфное состояние \rightarrow ($T \sim 550^\circ\text{C}$) β фаза, (термодинамически метастабильная при $T \leq 881^\circ\text{C}$) \rightarrow ($T \sim 700^\circ\text{C}$) α фаза (термодинамически устойчивая при $T \leq 881^\circ\text{C}$) \rightarrow ($T \sim 881^\circ\text{C}$) β фаза (термодинамически устойчивая при $T \geq 881^\circ$)

3. Исследованы спектральные характеристики α фазы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$:

- максимумы основных полос α фазы ЕМО смещены на $\sim 10\text{\AA}$ в область больших длин волн относительно β' фазы ЕМО;

- в спектре возбуждения люминесценции исчезают резонансные линии с $\lambda < 350$ нм;

- определена красная граница оптического поглощения α фазы ЕМО $E_\alpha \approx 3.54$ эВ.

4. Показано, что по спектрам люминесценции, изменяя длину волны возбуждающего света, можно следить за изменением ближайшего окружения R^{3+} - ионов как на поверхности, так и в объеме образца. Использование данной методики позволило установить, что при отжиге аморфного молибдата европия зарождение β фазы при $T \sim 500^\circ\text{C}$ происходит как на поверхности, так и в объеме образца, в то время как α фаза при $T = 600 - 650^\circ\text{C}$ возникает в объеме образца.

5. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых всестороннему давлению 9 ГПа ($\text{P}\beta'$ -ЕМО), показали, что они являются структурно-неоднородными. $\text{P}\beta'$ -ЕМО образцы содержат кристаллическую и аморфоподобную составляющие, причем доля аморфоподобной является доминирующей.

6. Показано, что спектральные характеристики (СЛ, СВЛ, красная граница оптического поглощения) монокристаллов ЕМО, подвергнутых всестороннему давлению 9 ГПа ($\text{P}\beta'$ -ЕМО), практически совпадают с соответствующими характеристиками аморфного ЕМО.

7. Последовательность формирования структурных модификаций при отжиге монокристаллов ЕМО, подвергнутых всестороннему воздействию 9ГПа оказывается такой же, как и при отжиге аморфных образцов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, что также свидетельствует о близости структур аморфного ЕМО и $\text{P}\beta'$ -ЕМО.

8. Установлено прямое соответствие между структурным состоянием и спектральными характеристиками молибдата европия. Разработан метод направленного изменения спектральных характеристик $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ путем отжига аморфного молибдата европия при определенных температурах.

Список публикаций

1. С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, А.С. Аронин, Б.С.Редькин, Е.Г. Понятовский. Оптическая спектроскопия кристаллического и аморфного состояний молибдата европия. // ФТТ. 2006. Т.48. N1.С48.

2. А.П.Киселев, С.З. Шмурак, Б.С.Редькин, В.В.Сеницын, И.М.Шмытько, Е.А.Кудренко, Е.Г. Понятовский. Эволюция спектральных характеристик при отжиге аморфного молибдата европия. // ФТТ. 2006.Т.48. N8.С.1458.

3. S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, V.V.Sinitsyn, B.S. Red'kin, A.P. Kiselev, N.V.Klassen, E.A. Kudrenko, N.F.Prokopiuk Correlation of light emission properties of rare earth molybdates with modifications of their structure. SCINT 2005 Proceedings of the Eighth International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications. Alushta, Crimea, Ukraine, September 19-23, 2005.

4. А.П.Киселев,С.З.Шмурак, В.В.Сеницын, Е.Г.Понятовский, Б.С. Редькин, А.Алексеев, С.С.Хасанов. Спектроскопия монокристаллов молибдата европия после термобарических воздействий Известия РАН сер. физ. 2008 (в печати).

5. S.Z Shmurak, A.P. Kiselev, N.V. Klassen, V.V.Sinitsyn, I.M. Shmyt'ko, B.S. Red'kin, S.S Khasanov. Modifications of light emission spectra and atomic structure of europium molybdate bulk crystals by high pressure and thermal treatments. Nuclear Instruments and Methods in Physics 2008 (в печати).