

УДК 535.37

PACS number(s): 78.40.-q

## СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ CdBr<sub>2</sub>-Ag

**І. Болеста, С. Вельгош, Р. Гамерник<sup>1</sup>, І. Карбовник,  
І. Колич, С. Мартинів**

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. ген. М. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна*

*<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна*

Досліджено спектри поглинання легованих сріблом кристалів CdBr<sub>2</sub> до та після УФ-опромінення в інтервалі температур 78...300 К. Визначено складну структуру спектрів поглинання, яка змінюється після УФ-опромінення.

Природу поглинання та його зміну під дією світла пояснюють у рамках моделі, в якій домішкові іони Ag<sup>+</sup> (чи атоми Ag<sup>0</sup>) разом з дефектами ґратки формують кластери нанометричних розмірів. Володіючи дискретним спектром, електронні стани кластерів можуть потрапляти в заборонену зону, зумовлюючи поглинання кристала.

Для пояснення складної структури спектрів поглинання CdBr<sub>2</sub>-Ag потрібно враховувати фрактальний характер структур, утворений кластерами під час їхньої агрегатизації, та електродинамічну взаємодію між ними.

*Ключові слова:* спектри поглинання, фотохромний ефект, кластери срібла.

Кристали CdBr<sub>2</sub>, леговані іонами срібла Ag<sup>+</sup> та міді Cu<sup>+</sup>, володіють фотохромними властивостями, тому вивчення природи смуг поглинання та електронних процесів, які зумовлюють фотохромізм цих кристалів, є актуальним завданням.

За допомогою оптико-люмінесцентних досліджень визначено, що в легованих міддю кристалах CdBr<sub>2</sub> іони Cu<sup>+</sup> заміщують іони Cd<sup>2+</sup> (Cu<sup>+</sup><sub>Cd<sup>2+</sup></sub> – іони) у регулярних вузлах кристалічної ґратки, а ефективний від’ємний заряд, який виникає при такому заміщенні, компенсується іоном Cu<sup>+</sup><sub>i</sub>, розміщеним у міжвузлових позиціях (всередині шару Br–Cd–Br або у ван-дер-Ваальсовій щілині між двома сусідніми аніонними шарами) [1–4]. Як наслідок, утворюються домішкові центри типу [Cu<sup>+</sup><sub>Cd<sup>2+</sup></sub> – Cu<sup>+</sup><sub>i</sub>], які зумовлюють домішкові смуги поглинання з максимумами при 300 і 274 нм (4,13 і 4,53 еВ, відповідно) і люмінесценцію з максимумами при 448 і 396 нм (2,77 і 3,13 еВ, відповідно). Вважається, що ці домішкові смуги поглинання і люмінесцентні пов’язані з переходами електронів між рівнями електронних конфігурацій 3d<sup>10</sup> ↔ 3d<sup>9</sup>4s іона Cu<sup>+</sup><sub>Cd<sup>2+</sup></sub>.

Водночас іон Cu<sup>+</sup><sub>i</sub>, який також має октаедричне оточення з боку аніонів, а отже, володіє такою ж системою рівнів, не розглядають як „активний” при оптико-люмінесцентних переходах.

Фотохромізм  $\text{CdBr}_2\text{-Cu}^+$  пов'язують зі зміною зарядового стану  $[\text{Cu}_{\text{Cd}^{2+}}^+ - \text{Cu}_i^+]$  – центрів: при іонізації  $\text{Cu}_{\text{Cd}^{2+}}^+$  – іона електрон захоплюється  $\text{Cu}_i^+$  – іоном, внаслідок чого утворюється  $\text{Cu}_{\text{Cd}^{2+}}^{2+}$  та  $\text{Cu}_i^0$  – центри, які, відповідно, зумовлюють смуги поглинання при 395 і 615 нм [3–4]. При цьому ефективність фотохромних перетворень залежить від наявності у кристалах інших домішок [7].

Іони  $\text{Ag}^+$  з електронною конфігурацією  $4d^{10}$  є гомологічним аналогом  $\text{Cu}^+$  іонів. Однак, оптико-люмінесцентні спектри домішки та процеси, що відбуваються в  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  при УФ-опроміненні (на відміну від  $\text{CdBr}_2\text{-Cu}^+$ ), практично не досліджувалися [8, 9]. Тому мета статті полягала у вивченні природи смуг, які утворюються в легованих та УФ-опромінених кристалах  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$ , і з'ясуванні ймовірних причини фотохромних властивостей цих кристалів.

Кристали  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}^+$  вирощували методом Бріджмена–Стокбаргера у запаяних кварцових ампулах. Домішка срібла вводилася у вигляді солі  $\text{AgCl}$ , концентрація якої в шихті становила 0,1 мол.%. Зразки для вимірювань виколувалися по площинах спайності, їх розміри не перевищували  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ , а товщина підбиралася такою, щоб надійно проміряти контури смуг у спектрах поглинання.

Забарвлення кристалів  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  здійснювалося під час їх опромінення світлом ксенонової лампи ДКСШ–1000 через світлофільтр УФС–2 (або УФС–6). За час експозиції  $t \leq 3$  хв кристал набував стійкого забарвлення, яке зникало під час прогрівання зразків до температур  $T \geq 600 \text{ К}$ .

Математична обробка спектрів полягала в апроксимації їх методом найменших квадратів гаусівськими функціями з використанням пакета OriginPro 7.0. Температурні залежності смуг поглинання, а саме – спектральне положення, інтенсивність та півширина, отримувалися як значення відповідних параметрів гаусівських функцій за різних температур.

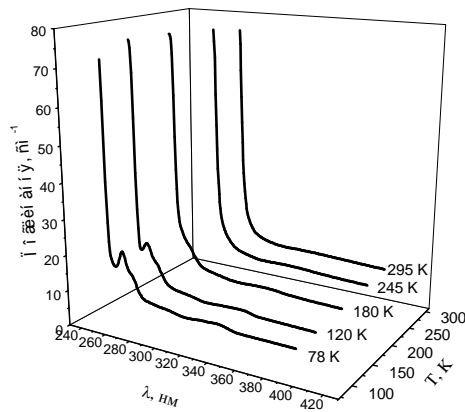


Рис. 1. Спектри поглинання  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$ , виміряні за різних температур

На рис. 1 наведено панорамні спектри поглинання  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  (0,1 мол.%) за різних температур. Як видно, в області прозорості кристалів спостерігаються смуги поглинання, максимума яких примикають до довгохвильового спаду краю власної

смуги. На рис. 2 показано спектр поглинання цього ж кристала при 78 К в іншому масштабі, обробкою якого визначено положення максимумів смуг: 273 та 280 нм (4,54 та 4,43 еВ, відповідно). У більш довгохвильовій області, на фоні досить значного поглинання ( $k \approx 10 \text{ см}^{-1}$ ) виділяється сходинка при 290...310 нм і слабкі смуги поглинання при 330 та 345 нм ( $k \leq 1...2 \text{ см}^{-1}$ ) (вставка на рис. 2).

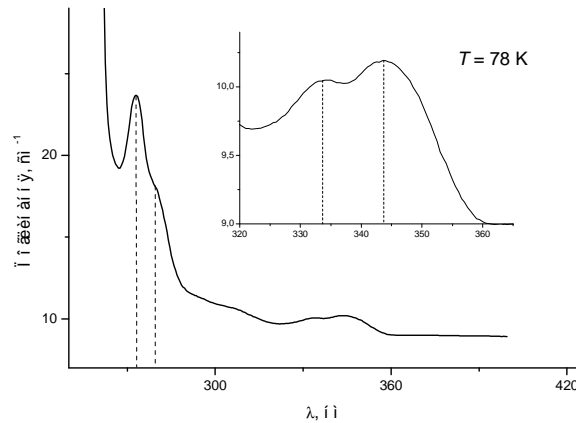


Рис. 2. Спектри поглинання CdBr<sub>2</sub>-Ag при  $T = 78 \text{ К}$ . На вставці виділено в іншому масштабі поглинання в області 320...360 нм

Спектральне положення смуг з максимумами при 273 і 280 нм слабо залежить від температури ( $\frac{\partial E}{\partial T} \approx 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ ), тоді як край смуги власного поглинання зміщується у довгохвильову область зі швидкістю  $\frac{\partial E}{\partial T} = -1,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$  (рис. 3). Величина коефіцієнта поглинання в області смуг 280 і 273 нм та їх півширина практично не змінюються при підвищенні температури, а при температурах, вищих від  $\sim 170 \text{ К}$ , вказані смуги не реєструються у спектрах (рис. 1). Якщо зникнення смуги з максимумом 273 нм можна пов'язати із напливом краю смуги власного поглинання, то причина зникнення смуги 280 нм є, імовірно, іншою, оскільки енергетична відстань між краєм та цією смугою при  $T = 170 \text{ К}$  є значною (рис. 3).

На рис. 4 показано результати дослідження впливу УФ-опромінення на спектри поглинання CdBr<sub>2</sub>-Ag. Як видно, після УФ-опромінення довгохвильовий край смуги власного поглинання (крива 2) зміщується в область більших довжин хвиль. З різницевого спектра (крива 3) це можна описати появою більш короткохвильової смуги в області  $\sim 260 \text{ нм}$ . Крім того, зменшується інтенсивність смуги з максимумом при 280 нм, з'являється суттєве "фонове" поглинання у більш довгохвильовій області, на якому вирізняється смуга в області 290...300 нм. Попередні дослідження свідчать про існування смуги поглинання з максимумом при 515 нм [12].

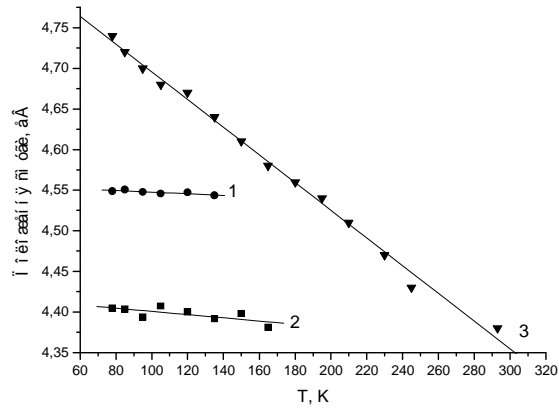


Рис. 3. Температурна залежність спектрального положення смуг при 273 (крива 1) і 280 (крива 2) нм. Кривою 3 зображено зсув краю власного поглинання (при  $k = 40 \text{ cm}^{-1}$ ) з температурою

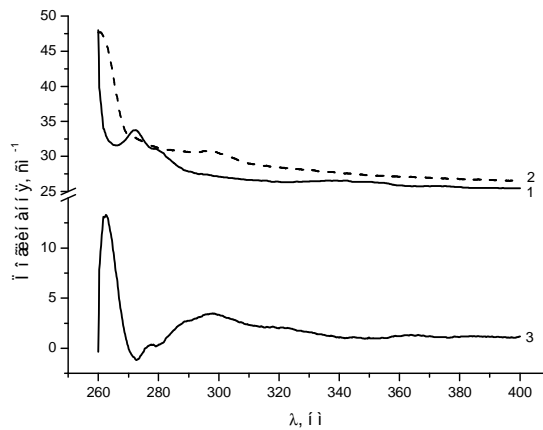


Рис. 4. Спектри поглинання  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  до (крива 1) та після (крива 2) УФ-опромінення ( $T = 78 \text{ K}$ ). Кривою 3 наведено різницевий спектр

Як бачимо з наведених результатів, спектри легованих та опромінених УФ-світлом кристалів  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  є складними, і вони відображають складну структуру центрів, які наявні в цих кристалах. Проаналізуємо імовірні механізми виникнення центрів, які зумовлюють поглинання легованих кристалів та їхнє забарвлення під час УФ-опромінення.

Передусім зазначимо, що смуга поглинання в області 273 нм властива ґратці  $\text{CdBr}_2$  і вона пов'язується з центрами, утвореними власними дефектами ґратки, природа яких не є остаточно встановленою [10]. З цього робимо висновки, що смуга з максимумом при

280 нм, сходинка при 290...310 нм та слабкі смуги при 330 і 350 нм пов'язані із домішкою срібла.

За аналогією з CdBr<sub>2</sub>-Cu<sup>+</sup> можна було б припустити, що смуга з максимумом при 280 нм в кристалах CdBr<sub>2</sub>-Ag<sup>+</sup> пов'язана з внутрішньоцентровими переходами в [Ag<sub>Cd<sup>2+</sup></sub><sup>+</sup> - Ag<sub>i</sub><sup>+</sup>]-центрах, які утворюються внаслідок заміщення іонами Ag<sup>+</sup> іонів Cd<sup>2+</sup> у регулярних вузлах кристалічної ґратки, ефективний від'ємний заряд яких компенсується іоном Ag<sub>i</sub><sup>+</sup>. Однак, низка чинників заперечують такий висновок.

Передусім, оскільки радіус іона Ag<sup>+</sup> більший від радіуса Cu<sup>+</sup>, то коефіцієнт „стискання” електронних переходів  $4d^{10} \rightleftharpoons 4d^9 5s^1$  іона Ag<sup>+</sup> кристалічним полем ґратки повинен бути більшим, ніж для Cu<sup>+</sup>. Тому смуга поглинання [Ag<sub>Cd<sup>2+</sup></sub><sup>+</sup> - Ag<sub>i</sub><sup>+</sup>]-центрів повинна реєструватися у більш довгохвильовій області спектра, порівняно з поглинанням [Cu<sub>Cd<sup>2+</sup></sub><sup>+</sup> - Cu<sub>i</sub><sup>+</sup>]-центрів, смуги якого реєструються при 274 і 300 нм.

Можна припустити, що з центрами [Ag<sub>Cd<sup>2+</sup></sub><sup>+</sup> - Ag<sub>i</sub><sup>+</sup>] пов'язане поглинання в області 330 і 345 нм, а мале значення їх коефіцієнта поглинання ( $k \sim 1 \dots 2 \text{ см}^{-1}$ ) у цій області свідчить про незначну ймовірність утворення таких центрів в CdBr<sub>2</sub>-Ag. Справді, оскільки однозарядні іони у катіонних вузлах ґратки володіють ефективним від'ємним зарядом, то кулонівська сила зв'язку  $F = \frac{e^2}{\epsilon r^2}$  між його компонентами є пропорційною до ефективного заряду домішкових іонів. „Злипанню” компонент-центру протидіє, очевидно, потенціальний бар'єр  $U_0$ , який має подолати той чи інший компонент центру в разі їхнього зближення. В моделі іонного зв'язку величина заряду Cu<sub>Cd<sup>2+</sup></sub><sup>+</sup> є більшою ніж Ag<sub>Cd<sup>2+</sup></sub><sup>+</sup>, оскільки ступінь іонності зв'язку Cu-Br більший ніж Ag-Br. Відповідно зв'язок між компонентами центра [Ag<sub>Cd<sup>2+</sup></sub><sup>+</sup> - Ag<sub>i</sub><sup>+</sup>] є меншим, ніж у [Cu<sub>Cd<sup>2+</sup></sub><sup>+</sup> - Cu<sub>i</sub><sup>+</sup>], тому під дією фізичних полів (наприклад, температури) ці центри розпадаються. При цьому Ag<sup>+</sup>-іони у вузлах та міжвузлових позиціях унаслідок пружних деформацій ґратки витіснятимуться переважно біля дефектів кристалічної ґратки, де вони утворюватимуть нові центри.

Зазначимо, що у процесі росту кристалів іони Ag<sup>+</sup> можуть хімічно відновлюватись унаслідок захоплення ними електронів (наприклад, з неконтрольованих органічних домішок):



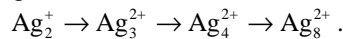
що спричинить утворення нейтральних атомів срібла Ag<sup>0</sup>. Ці атоми, разом з іонами Ag<sub>i</sub><sup>+</sup>, Ag<sub>Cd<sup>2+</sup></sub><sup>+</sup> та власними дефектами ґратки (найімовірніше з міжвузловими атомами кадмію та неконтрольованими домішками) можуть формувати нанорозмірні кластери, а рушійною силою їх утворення можуть слугувати пружні, кулонівські та хімічні взаємодії між компонентами. Нанометричні кластери мають дискретний спектр і, якщо деякі з енергетичних рівнів кластерів потраплятимуть у заборонену зону CdBr<sub>2</sub>, то вони зможуть зумовлювати „домішкові” смуги поглинання, служити центрами випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації, центрами захоплення тощо [11, 12]. У цьому сенсі нанометричні кластери поведуться подібно до активаторних домішок, які

також зумовлюють появу локальних енергетичних рівнів у забороненій зоні кристалів. Однак, на відміну від домішкових центрів, температурне положення, максимуму смуг яких визначається термічним розширенням ґратки та електрон-фононою взаємодією, спектральне положення максимуму смуг, зумовлених кластерами, повинно слабо залежати від температури, оскільки воно визначається структурою кластера, що практично не залежить від температури.

Отож, смуга в області 280 нм в  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$ , спектральне положення якої майже не залежить від температури, може бути зумовлена нанорозмірними кластерами, складовими елементами яких є атоми та/або іони срібла і власні дефекти кристалічної ґратки. Зникнення смуги поглинання за температур більших від 160 К, можна пояснити розпадом цих нанометричних кластерів унаслідок малого значення енергії зв'язку між їхніми компонентами.

Проаналізуємо вплив УФ-опромінення на спектри поглинання  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$ . Оскільки енергія квантів опромінюючого світла потрапляє в область краю власного поглинання  $\text{CdBr}_2$  і „домішкових” смуг, то при УФ-опроміненні виникають вільні електрони і дірки. Внаслідок цього ефективнішими стають процеси відновлення срібла згідно з реакцією (1), можливими є також процеси зміни зарядового стану іонів срібла, та „первинних” нанометричних кластерів внаслідок їх іонізації та/або захоплення ними вільних носіїв. Це зумовить зміну їхньої структури, фотостимульованого утворення (в тому числі за участю відновлених атомів  $\text{Ag}^0$  та іонів  $\text{Ag}^+$ ) інших кластерів зі „своїм” енергетичним спектром та енергією зв'язку між компонентами.

Дослідження свідчать [13, 14], що у водних розчинах іони  $\text{Ag}^+$  та атоми  $\text{Ag}^0$  при УФ-опроміненні утворюють малі нестійкі кластери, які коагулюють у більші, формуючи таке сімейство „магічних” кластерів:



Кластеру  $\text{Ag}_8^{2+}$  відповідають смуги поглинання при 290 і 325 нм. За подальшого росту кількість частинок виникають квазіметалічні центри, для яких характерна широка смуга поглинання з максимумом в області 350...370 нм. Більш довгохвильове поглинання ( $\lambda_{\text{max}} > 400$  нм) пов'язують із плазмонним поглинанням світла, максимум якого зміщується у червону ділянку спектра зі збільшенням кількості частинок у металічному кластері.

З урахуванням цих даних різницеві спектри поглинання опроміненних кристалів  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  можна пояснити утворенням малих кластерів срібла з різною кількістю частинок. Зокрема, додаткове поглинання з максимумом в області  $\sim 300$  нм (рис. 4, крива 3) можна пов'язати з метастабільними кластерами  $\text{Ag}_8^{2+}$ . У водних розчинах їх час життя становить десятки хвилин [13], а в кристалах, внаслідок значно меншої чутливості компонент, їхній час життя може бути значно більшим. Суцільне поглинання у більш довгохвильовій області може бути пов'язане з кластерами з більшим числом частинок (квазіметалічними центрами), а смуга з максимумом при 515 нм пов'язана з поверхневим плазмонним резонансом у кластерах  $(\text{Ag})_n$  [15].

Зникнення додаткового поглинання під час прогрівання опроміненних кристалів  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  до температур  $T \geq 600$  К в рамках запропонованої моделі пояснюють розпадом утворених кластерів і, відповідно, відновленням їхньої вихідної структури.

На рис. 5 показано нормований до максимуму різницевий спектр поглинання опроміненних та неопроміненних кристалів  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  в області смуги з максимумом при

515 нм, яка зумовлена поверхневим плазмонним резонансом у кластерах срібла (Ag)<sub>n</sub> [10, 11, 15].

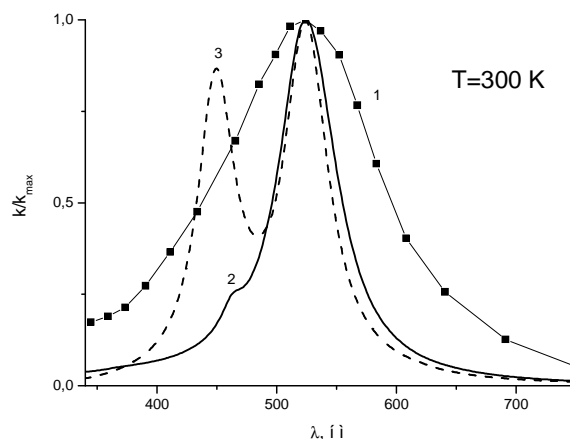


Рис. 5. Нормований до максимуму спектр поглинання опромінених кристалів CdBr<sub>2</sub>-Ag в області смуги плазмонного резонансу (Ag)<sub>n</sub>-кластерів (крива 1). Крива 2 зображає спектр поглинання, розрахований в рамках теорії Мі, а крива 3 – спектр (Ag)<sub>n</sub>-кластерів з урахуванням динамічної взаємодії між ними

Крива 2 на цьому рисунку зображає розрахований у рамках теорії Мі [13] нормований спектр екстинкції монодисперсних кластерів срібла в CdBr<sub>2</sub>. Задовільне узгодження спектрального положення експериментального та розрахованого спектрів досягається при значенні радіусів кластерів срібла  $R \approx 2,0$  нм. Отримане значення  $R$  дає

підстави оцінити кількість частинок у кластері:  $N = \left(\frac{R}{r_{ws}}\right)^3$ , де  $r_{ws} = 0,16$  нм – радіус

Вігнера-Зейтца срібла. Розраховане значення  $N \approx 1,7 \cdot 10^3$  не є фізично розумним, оскільки важко пояснити утворення (за доволі короткий час при УФ-опроміненні) та зникнення (під час прогрівання опромінених кристалів до  $T \geq 600$  К) кластерів із такої значної кількості атомів. Окрім того, розрахована півширина смуги поверхневого плазмонного резонансу є значно меншою від експериментальної.

Природа такої відмінності між розрахованими та експериментальними спектрами кластерів зумовлена нехтуванням дисперсією розмірів частинок та неврахуванням динамічної взаємодії між металічними кластерами [17] (в теорії Мі ця взаємодія не враховується). Крім того, агрегатизація частинок супроводжується утворенням фрактальних структур, параметри яких також потрібно враховувати при описі та поясненні спектрів [17, 18]. На рис. 5, кривою 3 зображено розрахований спектр поглинання (Ag)<sub>n</sub> кластерів методом дискретної дипольної апроксимації [17], в якому враховується динамічна взаємодія між частинками. Як бачимо, врахування взаємодії призводить до розщеплення смуги, величина якої суттєво залежить від розмірів кластерів та відстані між ними.

Зазначимо, що виникнення неперервного поглинання в широкому спектральному діапазоні (270...800 нм, рис. 2, 4) опромінених кристалів  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  в моделі електронних переходів у локальних центрах пояснити важко. В запропонованій моделі спектри поглинання можна описати як суму спектрів фрактальних агрегатів (з певною „ваговою функцією”), утворених кластерами  $(\text{Ag})_n$  різних розмірів (в тому числі з окремими іонами срібла  $\text{Ag}_i^+$ ,  $\text{Ag}_{\text{Cd}^{2+}}^+$  та власними дефектами), які динамічно взаємодіють між собою (детальніше це питання буде розглянуто в іншій статті).

У спектрах поглинання  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  виникають смуги поглинання в області 273 і 280 нм та більш довгохвильове неперервне поглинання, на фоні якого виділяється сходи́нка при 290...310 нм і слабкі смуги при 330 і 345 нм. Експериментальні дані пояснюються у рамках моделі, у якій домішкові іони  $\text{Ag}^+$  (та атоми  $\text{Ag}^0$ ) разом з власними дефектами ґратки формують нанометричні кластери. Володіючи дискретним енергетичним спектром, деякі рівні кластерів потрапляють у заборонену зону  $\text{CdBr}_2$ , зумовлюючи появу смуги поглинання в області прозорості кристала ( $T = 77$  К).

При УФ-опроміненні відбувається відновлення іонів срібла та змінюється зарядовий стан первинних нанометричних кластерів. Це спричинює формування атомами  $\text{Ag}^0$  та іонами  $\text{Ag}^+$  інших кластерних утворень, швидкість росту яких суттєво зростає під дією світла. Зокрема, індуковане УФ-світлом поглинання в області  $\sim 300$  нм пов'язується з кластерами  $\text{Ag}_8^{2+}$ , кластери з більшою кількістю атомів (квазіметалічні центри) мають смугу поглинання в області 350...370 нм, а смуга при 515 нм пов'язана з поверхневим плазмонним резонансом у металічних кластерах срібла  $(\text{Ag})_n$ . Зникнення додаткового поглинання при  $T > 600$  К опромінених кристалів  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  пояснюють розпадом кластерів і відновленням вихідної структури первинних кластерів.

Показано, що для пояснення складної структури спектрів поглинання  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  потрібно враховувати фрактальний характер структур, утворених кластерами під час їх агрегатизації, та електродинамічну взаємодію між ними.

- 
1. Лискович О.Б. Фотохімічні перетворення і оптико-люмінесцентні властивості кристалів  $\text{CdBr}_2\text{-CuCl}$  / О.Б. Лискович, С.С. Новосад, О.Я. Кравчук, Р.О. Ковалюк, Р.Е. Дудзінський // Укр. фіз. журн. – 1995. – Т. 40, № 9. – С. 1001–1004.
  2. *Novosad S.S.* Effect of Ultraviolet Light Irradiation on Electrical Properties of  $\text{CdBr}_2: \text{Cu}^+$  Single Crystals / S.S. Novosad, O.V. Gal'chynskyy, R.O. Kovalyuk // Nucl. Instrum. Method Phys. Res. (B). – 1996. – Vol. 116. – P. 265–268.
  3. *Novosad S.S.* Вплив фотохімічних перетворень на спектрально-кінетичні характеристики кристалів  $\text{CdBr}_2: \text{Cu}, \text{Pb}$  / С.С. Новосад, Б.М. Костюк // Укр. фіз. журн. – 1997. – Т. 42, № 5. – С. 568–571.
  4. *Novosad S.S.* Influence of Iodine Impurity on Photochemical and Emission Processes in  $\text{CdBr}_2: \text{Cu}$  Crystals / S.S. Novosad, I.S. Novosad // Functional Materials. – 2004. – Vol. 11, N 2. – P. 258–263.
  5. *Naoe Sh.* Polarized Absorption Spectra of the  $\text{Cu}^+$ -center in  $\text{CdCl}_2$  and  $\text{CdBr}_2$  Single Crystals / Shun-ichi Naoe, Ken-ichi Kan'no, Y. Nakai // J. Phys. Soc. Japan. – 1977. – Vol. 42, N 5. – P. 1609–1616.
  6. *Matsumoto H.* Optical Properties of Cooper Impurities in  $\text{CdCl}_2$  and  $\text{CdBr}_2$  / H. Matsumoto, H. Nakagawa, H. Kuwabara // J. Phys. Soc. Japan. – 1978. – Vol. 44, N 3. – P. 957–964.



7. *Новосад С.С.* Влияние примеси йода на люминесцентные свойства фотохромного материала CdBr<sub>2</sub>: Cu<sup>+</sup> / С.С. Новосад, И.С. Новосад, А.В. Бородчук // Неорг. материалы. – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 235–239.
8. *Новосад С.С.* Вплив домішки йоду на спектральні характеристики фотохромного матеріалу CdBr<sub>2</sub>: Ag / С.С. Новосад, Б.М. Костюк // Укр. фіз. журн. – 1998. – Т. 43, № 7. – С. 871–875.
9. *Novosad S.S.* Photostimulated Processes in CdBr<sub>2</sub>-Cu, Pb and CdBr<sub>2</sub>-Ag, Pb Crystals / S.S. Novosad, В.М. Kostyuk // Functional Materials. – 1998. – Vol. 5, N 2. – P. 171–174.
10. Лыскович А.Б. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Н.К. Глосковская, О.Б. Кушнир, И.М. Болеста и др.; под. ред. А.Б. Лысковича. – Львов : Вища шк., 1982. – 148 с.
11. *Мильвидский М.Г.* Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов / М.Г. Мильвидский, В.В. Галдышев // Физ. техн. полупроводников. – 1998. – Т. 32, № 5. – С. 513–522.
12. *Мильвидский М.Г.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников / М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. – М. : Металлургия, 1984. – 256 с.
13. *Ершов Б.Г.* Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б.Г. Ершов // Рос. хим. журн. (Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. 45, № 3. – С. 20–30.
14. *Симакин А.В.* Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в гидкостях / А.В. Симакин, В.В. Воронов, Г.А. Шадеев // Труды ин-та об-ва физ. им. А.М. Прохорова РАН. – 2004. – Т. 60. – С. 83–107.
15. *Мартинів С.Д.* Люмінесцентні властивості активованих сріблом кристалів CdBr<sub>2</sub> / С.Д. Мартинів, О.Б. Лискович, В.Г. Антонюк, Н.В. Мартинів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фізична “Фізика і хімія матеріалів електронної техніки”. – 1998. – Вип. 31. – С. 64–67.
16. *Венгер Е.Ф.* Оптика малих частинок і диспергованих середовищ / Е.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. – К. : Наукова думка, 1999. – 328 с.
17. *Карпов С.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных солей металлов / С.В. Карпов, В.В. Слабко. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2003. – 265 с.
18. *Shalaev V.M.* Electromagnetic Properties of Small Particle Composites / V.M. Shalaev // Phys. Reports. – 1996. – Vol. 272. – P. 61–137.

### ABSORPTION SPECTRA OF CdBr<sub>2</sub>-Ag

**I. Bolesta, S. Velgosh, R. Gamernyk<sup>1</sup>, I. Karbovnyk, I. Kolych, S. Martyniv**

*Ivan Franko National University of Lviv  
107 gen. M. Tarnavskogo Str., Lviv 79017, Ukraine  
<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv  
8 Kyryla i Mefodiya Str., Lviv 79017, Ukraine*

Absorption spectra of CdBr<sub>2</sub> crystals doped with silver have been investigated before and after UV irradiation. Measurements were performed in the temperature range 78...3000 K. Complex structure of the absorption spectra has been shown to change after UV-irradiation.

The origin of absorption and its change under UV light is explained in the framework of the following model.  $\text{Ag}^+$  ions (or neutral  $\text{Ag}^0$  atoms) and lattice defects form clusters of nanometric size. Due to a discrete energy spectrum of the cluster electronic states of clusters might be located in the band gap, thus determining the absorption of the crystal.

In order to explain the complex structure of  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  absorption spectra it is necessary to consider the fractal character of cluster aggregates and electrodynamic interaction between clusters.

*Key words:* absorption spectra, photochromic effect, silver clusters.

### СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$

**І. Болеста, С. Вельгош, Р. Гамерник<sup>1</sup>, І. Карбовнык, І. Колыч, С. Мартынив**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. ген. М. Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина*

*<sup>1</sup>Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина*

Исследованы спектры поглощения легированных серебром кристаллов  $\text{CdBr}_2$  до и после УФ-облучения в интервале температур 78...300 К. Обнаружена сложная структура спектров поглощения, которая изменяется после УФ-облучения.

Природа поглощения и его изменение под действием света объясняется в рамках модели, в которой примесные ионы  $\text{Ag}^+$  (или атомы  $\text{Ag}^0$ ) вместе с дефектами решетки формируют кластеры нанометрических размеров. Владея дискретным спектром, электронные состояния кластеров могут попадать в запрещенную зону, обуславливая поглощение кристалла.

Для объяснения сложной структуры спектров поглощения  $\text{CdBr}_2\text{-Ag}$  необходимо учитывать фрактальный характер структур, образованный кластерами при их агрегатизации, и электродинамическое взаимодействие между ними.

*Ключевые слова:* спектры поглощения, фотохромный эффект, кластеры серебра.

Стаття надійшла до редколегії 18.02.2010

Прийнята до друку 07.06.2010