МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Лучечко Андрій Петрович

УДК 535.37, 53.096, 548.4

НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОННІ ФОТО- ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ В ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛАХ ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ НА ОСНОВІ ГАЛІЮ ТА АЛЮМІНІЮ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора фізико-математичних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі сенсорної та напівпровідникової електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Павлик Богдан Васильович,
Львівський національний університет імені Івана Франка, завідувач кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Неділько Сергій Герасимович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, завідувач науково-дослідної лабораторії «Спектроскопія конденсованого стану речовини»;

доктор фізико-математичних наук, професор
Сливка Олександр Георгійович,
Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», перший проректор;

доктор фізико-математичних наук, професор
Пелещак Роман Михайлович,
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, завідувач кафедри фізики.

Захист відбудеться «11» листопада 2020 р. о 15^{00} год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на вебсторінці http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розіслано «___» жовтня 2020 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09,
доктор фіз.-мат. наук, професор Ровенчак А. А.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Оксидні матеріали функціональної електроніки протягом останніх років продовжують привертати особливу увагу дослідників своїми унікальними фізико-хімічними властивостями. Серед таких матеріалів важливе місце займають галій- та алюмінійвмісні оксиди, що зумовлено їхнім практичним застосуванням у різних галузях науки і техніки. Зокрема, оксиди зі структурою гранату, перовскіту та шпінелі, володіють високою фоточутливістю та ефективною люмінесценцією і широко використовуються як електро- та катодолюмінофори, кристалофосфори, активні середовища оптичних квантових генераторів. Сцинтилятори та дозиметри на основі таких оксидних матеріалів мають високу термічну, хімічну та радіаційну стійкість. З іншого боку, галійвмісні оксиди, за певних умов отримання і легування, можуть додатково володіти напівпровідниковими властивостями, що робить їх перспективними матеріалами для створення приладів силової електроніки та оптоелектронних пристроїв, які працюють у далекій ультрафіолетовій ділянці спектра. Використання галійвмісних оксидів в електроніці суттєво підвищує вимоги до чистоти матеріалів, присутності в них власних та домішкових дефектів, які визначають робочі характеристики приладів.

Ефективність застосування вказаних сполук суттєво залежить від їхньої структурної досконалості та наявності іонів активаторів, а їхні властивості можна модифікувати завдяки легуванню, змінюючи умови синтезу або дією зовнішніх впливів. У цьому аспекті особливої актуальності набувають дослідження процесів дефектоутворення, стану власних і домішкових дефектів, впливу реальної структури на формування фізичних властивостей кристалів із наперед заданими параметрами. Останнім часом також актуальними є дослідження фізичних властивостей наноструктурованих оксидів, що, в значній мірі, стимулюються перспективою створення більш ефективних, порівняно з об’ємними аналогами, функціональних матеріалів та пристроїв.

Крім цього, квантовий вихід люмінесценції, ефективність перенесення енергії збудження від матриці до активаторних центрів, поява повільних компонент свічення, порогова енергія генерації лазерів також значною мірою визначаються наявністю локальних рівнів захоплення та рекомбінації носіїв заряду, які виявляються у фото- та термостимульованій люмінесценції.

Отже, успішному практичному використанню оксидних матеріалів на основі галію та алюмінію, а також створенню нових пристроїв на їхній основі, сприятиме чітке розуміння ролі власних дефектів структури та легуючих домішок у вищезгаданих фізичних процесах.

Попри значний обсяг досліджень у цій галузі, зазначена проблема ще безумовно потребує додаткового вивчення. Тому вивчення нерівноважних фото- та термостимульованих електронних процесів у оксидних матеріалах є актуальним напрямом функціонального матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі сенсорної та напівпровідникової електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка та відповідно до тематики держбюджетних науково-дослідних робіт:

- "Дефекти структури та їх асоціація і роль у формуванні властивостей складних оксидів" (номер державної реєстрації 0106U001319, термін виконання з 01.01.2006 по 31.12.2008);
- "Закономірності термо- і фотостимульованих процесів в монокристалах, полікристалах та нанокераміках складних оксидів" (номер державної реєстрації 0109U002083, термін виконання з 01.01.2009 по 31.12.2011);
- "Дослідження спектрально-люмінесцентних та кінетичних характеристик складних оксидів зі структурою граната" (номер державної реєстрації 0113U000874, термін виконання з 01.01.2013 по 31.12.2015);
- "Одержання та дослідження наносистем на основі халькогенідних напівпровідників з природними наноструктурованими матрицями" (номер державної реєстрації 0117U001229, термін виконання з 1.01.2017 по 31.12.2019);
- "Розроблення зчитувача для індивідуальної пасивної ОСЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання на основі кристалів YAP:Mn^{2+}" (номер державної реєстрації 0117U004443, термін виконання з 1.01.2017 по 31.12.2018);
- "Фізичні процеси у матеріалах сенсорики на основі оксидів та халькогенідів, активованих рідкісно-земельними елементами" (номер державної реєстрації № 0118U003612, термін виконання з 01.01.2018 по 31.12.2020),

а також міжнародного проекту НАТО:

- "Нова дозиметрія для сортування потерпілих, що зазнали ураження іонізуючою радіацією" у рамках Програми "Наука заради Миру і Безпеки" (номер G4649, термін виконання з 10.11.2014 по 09.11.2017).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала у встановленні природи та механізмів люмінесценції, з'ясуванні закономірностей процесів захоплення та рекомбінації носіїв заряду в оксидах на основі галію та алюмінію, для отримання нових функціональних матеріалів для люмінесцентних пристроїв.

Для досягнення поставленої мети розв'язувалися такі **задачі**:

- встановлення реальної структури і дослідження морфології поверхні нано- та полікристалів оксидів на основі галію;
- вивчення особливостей люмінесценції при УФ- та/або Х-променевому збудженнях, спектрального складу свічення, а також температурних залежностей інтенсивності та часу загасання люмінесценції в діапазоні температур 4,5-300 K;
- з'ясування закономірностей впливу структурних дефектів та легуючих домішок перехідних (Cr^{3+}, Mn^{2+}) та рідкісноземельних елементів (Tb^{3+}, Yb^{3+}, Eu^{3+}) на люмінесцентні характеристики та особливості перенесення енергії збудження залежно від структури матриці та типу іонів домішок;

– встановлення механізмів захоплення та рекомбінації носіїв заряду у випадку високоенергетичного зона-зонного збудження та встановлення природи локальних енергетичних рівнів, створених власними дефектами структури та домішковими іонами;
– розрахунок енергетичних параметрів центрів захоплення носіїв заряду, побудова моделей центрів свічення і нерівноважних фото- та термостимульованих електронних процесів в оксидах на основі галію та алюмінію;
– вивчення можливості та перспективи застосування ортоалюмінату ітрію, а також галатів магнію та цинку, легованих іонами Mn^{2+}, для ОСЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання;

Об'єктом дослідження слугували закономірності формування центрів люмінесценції, нерівноважні фото- та термостимульовані електронні процеси в оксидних матеріалах на основі галію (β-Ga_2O_3, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Lu_3Ga_5O_{12}$, $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$) та алюмінію ($Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$), легованих перехідними металами та рідкісноземельними елементами.

Предметом дослідження були люмінесцентні характеристики, спектральний склад свічення, процеси перенесення енергії збудження, центри захоплення та рекомбінації носіїв заряду в оксидах на базі галію та алюмінію.

Методи дослідження. Для розв'язання завдань та досягнення мети дисертації проведено комплексні дослідження з використанням методів Х-променевої дифракційної спектроскопії, растрової та трансмісійної електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, оптичної та люмінесцентної спектроскопії, термо- та оптично-стимульованої люмінесценції (ОСЛ), термостимульованої провідності, фотопровідності, кінетики загасання фотолюмінесценції. Люмінесцентні дослідження з високою спектральною роздільною здатністю в інтервалі температур 4,5-300 К проводились здобувачем на спектрофлуорометрі Horiba / Jobin-Yvon Fluorolog-3 в Інституті фізики Польської академії наук (м. Варшава, Польща), а результати часово-роздільної ОСЛ отримані здобувачем у лабораторії TOSL Близькосхідного технічного університету (м. Анкара, Туреччина).

Достовірність результатів та висновків забезпечена комплексом взаємодоповнюючих експериментальних методик із застосуванням, під час досліджень, сучасного обладнання та сертифікованих вимірювальних приладів, використанням апробованих теоретичних підходів, відтворюваністю результатів та їхнім узгодженням як між собою, так і з результатами інших авторів, ґрунтовним аналізом результатів, а також опублікуванням результатів у рейтингових журналах та апробацією на міжнародних наукових конференціях.

Наукова новизна. У результаті комплексних досліджень люмінесцентних характеристик, фото- та термостимульованих електронних процесів в оксидах на основі галію та алюмінію у дисертації **вперше:**

1. Проведено детальний аналіз температурних залежностей положення та півширини R-ліній, інтенсивності люмінесценції R-ліній та широкої смуги свічення, а також часу загасання фотолюмінесценції іонів Cr^{3+} в

монокристалах β-Ga_2O_3 в діапазоні температур 4,5-300 К. Розраховано фотолюмінесцентні параметри іонів Cr^{3+} в оксиді галію.

2. Показано, що в β-Ga_2O_3 плиткі донорні енергетичні рівні у забороненій зоні кристалу пов'язані з іонами міжвузлового галію поряд з неконтрольованими домішками кремнію та інших чотиривалентних іонів, а основними точковими дефектами, які створюють глибокі рівні захоплення електронів, є кисневі вакансії. Запропоновано зонну модель локальних рівнів у забороненій зоні оксиду галію.
3. Показано, що збільшення вмісту поліетиленгліколю в процесі синтезу нанокерамік $Gd_3Ga_5O_{12}$:Tb^{3+} спричиняє зменшення інтенсивності активаторного свічення при УФ- та високоенергетичному Х-променевому збудженнях. З'ясовано, що зростання інтенсивності випромінювання нанокерамік порівняно з полікристалами, в значній мірі, зумовлене відсутністю неконтрольованої домішки Cr^{3+}, яка створює конкуруючий канал втрати енергії збудження.
4. Показано, що термічна делокалізація електронів з асоціатів (Yb^{2+}-F^{+}) за температур, вищих 160 К, в монокристалічних плівках $Y_3Al_5O_{12}$, легованих іонами ітербію, призводить до гасіння люмінесценції при 480 нм та одночасного підсилення рекомбінаційного механізму збудження іонів Yb^{3+} в області *f-f* переходів у ближній ІЧ ділянці спектра.
5. З'ясовано механізми перенесення енергії збудження від матриці до іонів активаторів в полікристалах $MgGa_2O_4$:Eu^{3+}, Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$:Eu^{3+}, Mn^{2+}. Визначено, що в галатах магнію та цинку зі структурою шпінелі, одночасно легованих Mn^{2+} та Eu^{3+}, кількість та відносна інтенсивність вузьких ліній випромінювання іонів Eu^{3+} відображають високу асиметрію кристалічного поля навколо цих іонів. Розраховано колірні діаграми свічення досліджених полікристалічних кристалофосфорів на основі галатів.
6. Встановлено, що необхідною умовою ефективної оптично-стимульованої люмінесценції в зеленій спектральній ділянці та тривалого післясвічення полікристалів $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} є наявність плитких та глибоких електронних пасток у забороненій зоні. Характер температурних залежностей часово-роздільної ОСЛ галатів магнію та цинку активованих іонами Mn^{2+} корелює з відповідними кривими ТСЛ.
7. Показано можливість часового розділення оптично-стимульованої люмінесценції та фотолюмінесценції монокристалів $YAlO_3$: Mn^{2+} у режимі імпульсної модуляції та використання цього для ОСЛ дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані у роботі результати можна використати при розробці люмінесцентних пристроїв функціональної електроніки, таких як люмінофори світла видимого спектрального діапазону для світлодіодів, активні елементи ОСЛ дозиметрів, флуоресцентні сенсори температури, детектори УФ-випромінювання.

Низькотемпературні дослідження показали, що монокристали β-Ga_2O_3:Cr^{3+} є придатними для використання у безконтактній термометрії на основі вимірювання

часу загасання люмінесценції іонів Cr^{3+} в інтервалі температур 80-250 К, а також при використанні змін інтенсивності R-ліній люмінесценції в температурному діапазоні 30-150 К. Виявлену анізотропію спектрів фотопровідності монокристалів β-Ga_2O_3 можна використати для виготовлення селективного двоканального приймача УФ- випромінювання нечутливого до світла видимого та ІЧ діапазонів (230-250 і 255-270 нм).

Колірні координати хроматичності мікро- та нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1 мол.% Tb^{3+} є близькими до стандартних джерел випромінювання зеленого кольору, що робить гранати, леговані іонами Tb^{3+}, придатними для генерування зеленої компоненти світла в світлодіодах білого видимого випромінювання. Полікристали $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, одночасно леговані іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, при збудженні УФ випромінюванням демонструють свічення зеленого та червоного кольору, інтенсивність та спектральний склад якого залежить від довжини хвилі збуджуючого світла та концентрації домішок, що можна використати для створення нових люмінофорів видимого спектрального діапазону.

Отримані експериментальні результати оптично-стимульованої люмінесценції ортоалюмінату ітрію $YAlO_3$, а також галатів магнію та цинку ($MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$), легованих іонами Mn^{2+}, показують добру перспективу застосування пропонованих матеріалів для радіаційної дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Одержані результати впроваджені у навчальний процес на факультеті електроніки та комп’ютерних технологій, і використовуються при викладанні відповідних дисциплін у бакалаврських та магістерських освітніх програмах.

Особистий внесок здобувача.

Дисертація є узагальненням результатів досліджень, які були отримані особисто автором або при його визначальній участі в період з 2006 по 2020 роки.

Безпосередньо дисертантом одержано основні результати дисертаційної роботи, обґрунтовано актуальність, сформульовано мету та завдання роботи, вибрано об’єкти і методики дослідження, здійснено аналіз літературних даних, проведено інтерпретацію одержаних результатів.

В усіх працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить вирішальна роль у постановці задачі, вибір методик дослідження, результати вимірювання методами фотолюмінесценції, Х-променевої люмінесценції, оптично- та термостимульованої люмінесценції, аналіз експериментальних результатів, їхня інтерпретація, а також формулювання висновків. Більшість текстів спільних публікацій підготовлені автором особисто, а решта – за його безпосередньої участі.

Наукові положення, що виносяться на захист та висновки до роботи, сформульовані автором.

Апробація результатів дисертації. Результати та положення дисертації представлялись та обговорювались на таких вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах: 7th International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (27-30 August, 2019. – Kyiv, Ukraine); International Conference of Functional Materials and Nanotechnologies (2-5 October,

2018. – Riga, Latvia); 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (9-14 September, 2018. – Prague, Czech Republic); The Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (9-14 July, 2017. – Gdańsk, Poland); Fifth international conference on radiation and applications in various fields of research (12-16 June, 2017. – Budva, Montenegro); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (29 May – 2 June, 2017. – Lviv, Ukraine); International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (23-26 August, 2017. – Chernivtsi, Ukraine); 19th International Conference on Defects in Insulating Materials (10 – 15 July, 2016. – Lion, France); 19th Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (17-22 July, 2016. – Paris, France); International research and practical conference: Nanotechnology and Nanomaterials (24-27 August, 2016. – Lviv, Ukraine); 18th International Conference on Solid State Dosimetry (3-8 July, 2016. – Munich, Germany); VII Українсько-польська науково-практична конференція "Електроніка та інформаційні технології" (27-30 серпня, 2015 р., − Львів-Чинадієво, Україна); 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (20-25 September, 2015. − Tartu, Estonia); Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (13–15 травня 2015. – Львів, Україна); The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (31st August - 4th September, 2015. − Budva, Montenegro); Third International Conference on radiation and applications in various fields of research (8-12 June, 2015. − Slovenska Plaza, Bubva, Montenegro); The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (12 – 15 September, 2015. − Lviv. Ukraine); Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (15–17 травня 2014. – Львів, Україна); 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (13-18 July, 2014. – Wroclaw, Poland); The XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (May 20 – 25, 2013. − Ivano-Frankivsk, Ukraine); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (15-17 травня 2013. – Львів, Україна); 8^{-th} International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (10-14 September, 2012. – Halle (Saale), Germany, 2012); The XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (September 12 – 15, 2012. − Lviv, Ukraine); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (19–22 квітня 2012. – Львів, Україна); IV науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (30 серпня-2 вересня 2012. − Львів-Чинадієво); XIII Міжнар. конф. з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (16-21 травня 2011. – Івано-Франківськ, Україна); IV International Workshop "Physical Aspects of the Luminescence of Complex Oxides Dielectrics" (3-8 October, 2011. – Partenit, Ukraine); Всеукр. наук.-технічна конф. з міжнар. участю "Лазерні технології, лазери та їх застосування" (21-24 червня 2011. – Трускавець, Україна); XVI International seminar on Physics and Chemistry of Solids (6–9 June 2010. – Lviv, Ukraine); 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (12–16 July 2010. Pecs, Hungary); International Scientific Workchop "Oxide Materials for Electronic

Engineering – fabrication, properties and application (22-26 June, 2009. – Lviv, Ukraine); 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (31 August-6 September, 2008. – Lviv, Ukraine); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (19-21 травня 2008. Львів, Україна); International Conf. Crystal materials (17-20 September, 2007. – Kharkov, Ukraine); 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (June 19-23, 2006. – Lviv, Ukraine).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 76 наукових публікаціях, серед яких 25 рецензованих статей у наукових міжнародних журналах, що індексуються наукометричними базами даних Web of Science та/або Scopus (17 з них в журналах, які належать до квартилів Q1 та Q2), 9 статей у наукових фахових виданнях України, 1 патент України, 4 публікації у матеріалах міжнародних наукових конференцій, що входять до баз даних Web of Science та/або Scopus, 37 публікацій у вигляді тез доповідей та матеріалів міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 297 бібліографічних посилань та одного додатка, який включає перелік публікацій та апробацію результатів роботи. Обсяг дисертації становить 334 сторінки, в тому числі 136 рисунків та 6 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обговорено актуальність та доцільність проведених досліджень, відображено зв’язок роботи з держбюджетними та міжнародними науковими програмами, сформульовано мету та основні завдання роботи, визначено об’єкт і предмет дослідження, перелічено методи досліджень, відображено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів досліджень, публікації автора, структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ дисертаційної роботи носить оглядовий характер і присвячений висвітленню сучасного стану досліджень оксидних матеріалів, які є перспективними для застосування у функціональній електроніці, зокрема як напівпровідникові прилади, сенсори, фотодетектори, кристалофосфори та детектори іонізуючого випромінювання.

Проаналізовано фізичні властивості оксиду галію та складних оксидних матеріалів зі структурою гранату та шпінелі. Показано, що існує низка областей практичного застосування, які потребують глибшого розуміння природи фізичних процесів, що відбуваються в цих матеріалах.

Особливу увагу присвячено дослідженню явища оптично-стимульованої люмінесценції, яка інтенсивно вивчається протягом останнього десятиліття і може бути застосована для розробки дозиметрів іонізуючого випромінювання. Розглянуто методи зчитування відгуку ОСЛ. Показано можливість використання ОСЛ в медицині та для ретроспективної оцінки доз радіаційних аварій.

Проведений аналіз літературних джерел дозволив окреслити проблематику наукових досліджень, представлених в дисертаційній роботі, а також сформулювати мету та основні завдання даної роботи.

У другому розділі описано методи отримання монокристалів β-Ga_2O_3, $YAlO_3$:Mn^{2+}, епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$ з домішками Cr^{3+} та Bi^{3+}, $Lu_3Ga_5O_{12}$:Eu^{3+}, $Y_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+}, полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$ з домішками Cr^{3+} та Tb^{3+}, $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$ одночасно легованих іонами Mn^{2+} та Eu^{3+}, нанокераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$:Tb^{3+} та нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+}.

Представлено детальні результати дослідження структури та морфології поверхні полікристалів та нанокерамік гадоліній-галієвого гранату, а також полікристалів галатів магнію і цинку. Наведено інтерпретацію отриманих результатів. Встановлено кореляцію між результатами розрахунків розмірів кристалітів за формулою Шеррера та їхньою оцінкою за зображеннями отриманими з використанням растрової та трансмісійної електронної мікроскопії, а також атомно-силової мікроскопії. Встановлено, що збільшення вмісту поліетиленгліколю при синтезі нанорозмірної кераміки $Gd_3Ga_5O_{12}$ приводить до зменшення розмірів нанокерамічних зерен.

Зображення кристалітів $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, отримані з використанням трансмісійної електронної мікроскопії, мають розміри понад 100 нм. Застосування методики енергетично-дисперсійної Х-променевої (ЕДХ) спектроскопії підтвердило рівномірний розподіл хімічних елементів, а також іонів Eu^{3+} в кристалітах галатів магнію та цинку, отриманих методом високотемпературного твердофазного синтезу (рис. 1)

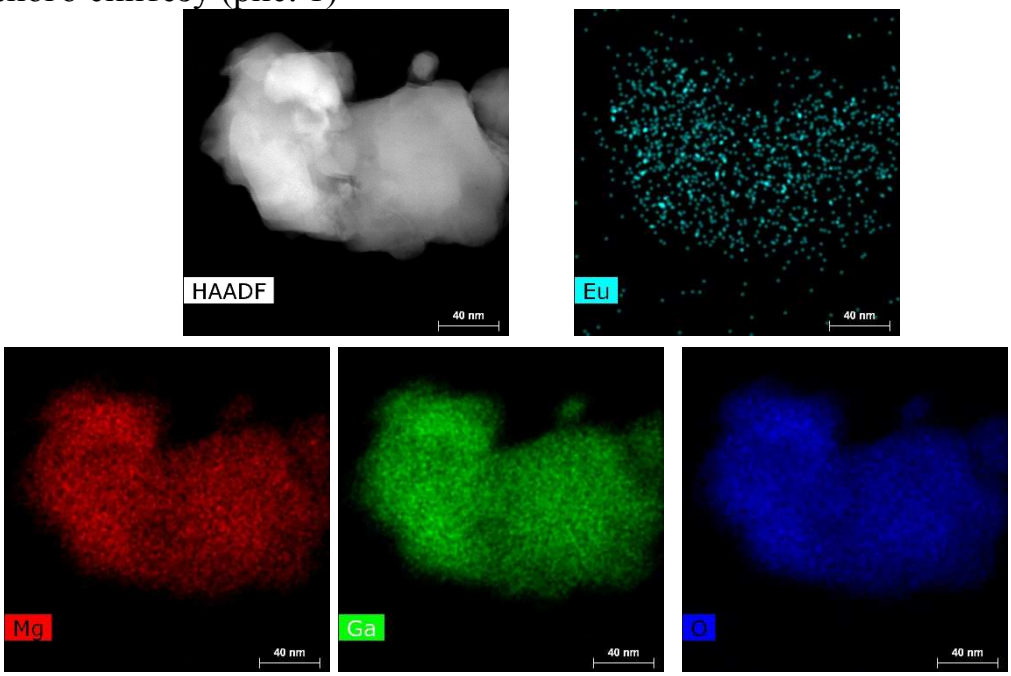

Рис. 1. Зображення кристалітів та ЕДХ-карти компонент хімічних елементів у полікристалах $MgGa_2O_4$: 0,05 мол.% Mn^{2+}, 4 мол.% Eu^{3+}

Наведено методики, що використовувалися для характеризації зразків та проведення люмінесцентних та спектрально-кінетичних досліджень.

Проаналізовано особливості проведення вимірювань оптично-стимульованої люмінесценції.

В третьому розділі розглянуто особливості фото- і термостимульованих процесів в нелегованому і активованому іонами Cr^{3+} та Mg^{2+} оксиді β-Ga_2O_3. Запропоновано моделі точкових дефектів і механізми рекомбінаційних процесів. Розглянуто фізичні процеси, які можна використати для практичного використання оксиду галію як сенсорів температури, детекторів УФ-випромінювання, люмінофорів, а також при виготовленні приладів силової електроніки.

Детально вивчено спектроскопічні характеристики іонів Cr^{3+} в монокристалах β-Ga_2O_3: 0,05 % Cr^{3+} в широкому діапазоні температур 4,5÷300 K. Зокрема при температурі 4.5 K в спектрі люмінесценції помітна тільки R_1-лінія при 695,3 нм та низка малоінтенсивних вузьких ліній в ділянці довжин хвиль 700-735 нм, зумовлених переходами в іонах хрому за участю фононів (рис. 2). Збільшення температури приводить до зміщення положення R-ліній та зростання їхньої півширини (рис. 3). Показано, що коливання ґратки та деформації кисневих октаедрів, що містять іони хрому, приводять до зростання півширини і зміщення положення R-ліній.

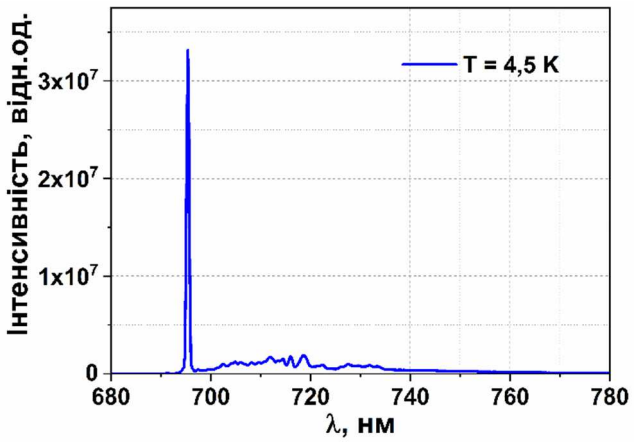

Рис. 2. Спектри свічення монокристалів β-Ga_2O_3: 0,05 % Cr^{3+} при 4,5 K ($\lambda_{збудж}$ = 440 нм)

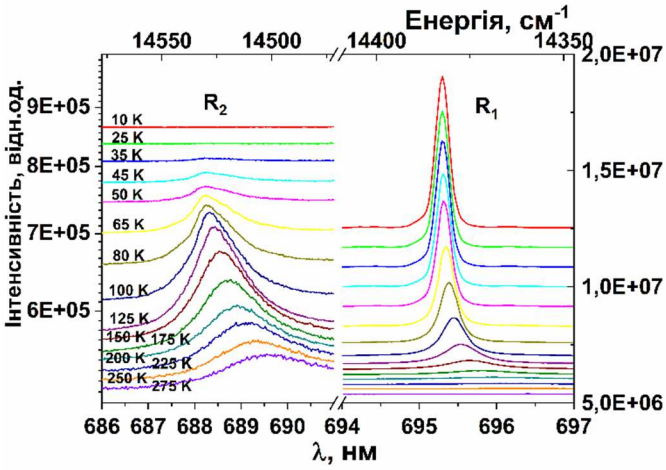

Рис. 3. Вигляд спектру люмінесценції кристалу β-Ga_2O_3: 0,05 % Cr в області R_1 і R_2 ліній за різних температур (спектральне розділення – 0,1 нм; крок – 0,03 нм)

Енергія активації гасіння люмінесценції в R_1-лінії (ΔE_1=0,017 еВ) корелює з енергетичною відстанню між розщепленими підрівнями метастабільного ^2E рівня (142 $см^{-1}$, або 0,0176 еВ). В цьому діапазоні температур наявне просте термічне закидання електронів із нижнього на верхній підрівень ^2E стану. Гасіння R_2-люмінесценції іона Cr^{3+} з енергією активації 0,086 еВ зумовлене термічною делокалізацією електрона із збудженого рівня ^2E на рівень $^4T_2$.

Всі криві загасання фотолюмінесценції (ФЛ) іонів Cr^{3+} описуються одинарною експонентою (рис. 4). Залежність часу загасання в діапазоні температур нижчих ніж 300 K апроксимовано рівнянням, що описує скорочення часу загасання в результаті фонон-індукованих переходів з енергією $\hbar\overline{\omega}$, та за рахунок ефекту термалізації між верхнім підрівнем метастабільного ^2E стану та найближчими станами рівня $^4T_2$, які розділені енергією ΔE. Розраховані енергії корелюють зі

значеннями, отриманими за результатами температурного гасіння люмінесценції R-ліній.

Встановлено, що незважаючи на порівняно велику ширину забороненої зони (~4,8 еВ), неактивовані кристали β-Ga_2O_3, вирощені методом оптичної зонної плавки, є низькоомними, а енергія термічної активації електропровідності складає ~ 0,02-0,15 еВ. В таких кристалах висока провідність зумовлена плиткими донорними рівнями. Відпал в атмосфері кисню приводить до зростання питомого опору кристалів у 10^2-10^6 разів при зміні тривалості відпалу в межах 10-100 год. Енергія термічної активації, розрахована за температурною залежністю провідності у високоомних зразках складає 0,6-0,8 еВ. Положення максимумів термостимульованої провідності у кристалах β-Ga_2O_3 в діапазоні температур 85-400 К добре корелює з розташуванням максимумів ТСЛ нелегованих кристалів оксиду галію, що вказує на електронну природу центрів захоплення носіїв заряду. Встановлено, що плиткі донорні рівні в β-Ga_2O_3 створюються не тільки домішковими іонами кремнію чи олова, а також і власними дефектами кристалічної гратки – міжвузловим галієм.

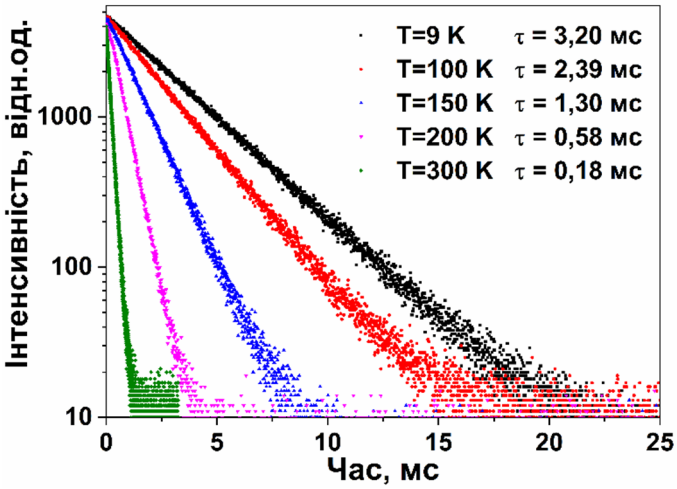

Рис. 4. Криві загасання ФЛ іонів Cr^{3+} при збудженні 440 нм та реєстрації в околі 695,5 нм

Для встановлення природи глибоких рівнів захоплення, які визначають провідність β-Ga_2O_3 за високих температур і дозиметричні характеристики оксиду галію, детально проаналізовано криві термостимульованої люмінесценції монокристалів β-Ga_2O_3, β-Ga_2O_3: Mg^{2+}, β-Ga_2O_3: Cr^{3+}, β-Ga_2O_3: Cr^{3+}, Mg^{2+}. Встановлено, що власні точкові дефекти, зокрема вакансії кисню та галію, їхні асоціати, а також міжвузлові атоми галію та кисню приймають активну участь в процесах електронно-діркової рекомбінації.

Найбільш чутливими до зміни концентрації домішки магнію виявилися максимуми ТСЛ при 354 і 385 К, відносна інтенсивність яких зростає на порядок у випадку легування іонами Mg^{2+}. Входження домішки Mg^{2+} в кристали вимагає компенсації заряду і супроводжується утворенням додаткових кисневих вакансій. Відпал в атмосфері кисню також змінює інтенсивність високотемпературних максимумів. Встановлено, що вихід ТСЛ кристалів β-Ga_2O_3: Cr^{3+} при реєстрації свічення в червоній ділянці спіктру, пов'язаного з іонами Cr^{3+}, зростає більш ніж на порядок при відпалі кристалів в атмосфері кисню, або при одночасному легуванні іонами Cr^{3+} та Mg^{2+}. Одночасне легування кристалів β-Ga_2O_3 домішками хрому і магнію приводить до виникнення максимуму ТСЛ при 320 К та зменшення інтенсивностей максимумів, що пов'язані з кисневими вакансіями та іонами Cr^{3+}. Наявність кисневої вакансії поблизу домішкового іона хрому сприяє безвипромінювальній релаксації енергії збудження.

Кореляція між умовами отримання кристалів оксиду галію, легуванням іонами Mg^{2+} та Cr^{3+}, інтенсивністю окремих максимумів ТСЛ, а також наявність додаткових смуг в спектрах фотопровідності кристалів β-Ga_2O_3:Mg, дозволили побудувати схему локальних енергетичних рівнів у забороненій зоні оксиду галію, утворених власними дефектами кристалічної ґратки та домішковими іонами (рис. 5).

Оптичні переходи електронів з рівнів, пов'язаних з кисневими вакансіями, у зону провідності, проявляються у додаткових смугах фотопровідності ~2 і 3,8 еВ. Іони Mg^{2+} , які заміщають Ga^{3+}, створюють глибокий акцепторний рівень біля стелі валентної зони. Перехід електрона з цього рівня в зону провідності призводить до появи смуги фотопровідності 4,6-4,7 еВ.

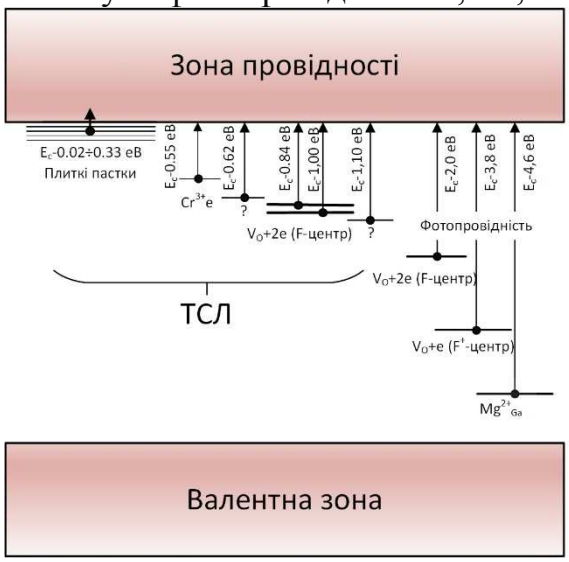

Рис. 5. Схема рівнів пасток, виявлених за допомогою ТСЛ та фотопровідності в β-Ga_2O_3: Mg^{2+}

Запропоновано модель двоканального приймача УФ-випромінювання бактерицидної ділянки спектра 230-270 нм, що побудований на основі монокристалічної пластинки оксиду галію та поляризатора, який обертається між двома фіксованими положеннями (E⊥b та E∥b), почергово фіксуючи інтенсивність на різних довжинах хвиль. Вісь поляризатора збігається з напрямком поширення світлової хвилі.

У **четвертому розділі** висвітлено результати вивчення особливостей люмінесценції та центрів захоплення носіїв заряду в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$, активованих домішками хрому та тербію, монокристалічних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr, Mg та $Y_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+}. Запропоновано механізми перенесення енергії збудження. З'ясовано особливості гасіння люмінесценції у нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}$:Yb^{3+}.

Для $Gd_3Ga_5O_{12}$, як і для інших галієвих гранатів та оксиду галію, різниця енергій між рівнями $^4T_2$ і ^2E іона хрому є малою, що приводить до термалізації цих двох рівнів. Тому, випромінюючі стани виникають як результат змішування симетрії $^4T_2$ і ^2E рівнів. Цей ефект пояснює спостережувані температурні залежності спектрів люмінесценції і кінетики загасання ФЛ іонів Cr^{3+} (рис. 6, 7). Проте, отримані експериментальні результати, зокрема, неоднорідне розширення R-лінії (півширина якої складає близько 60 $см^{-1}$) дозволяють стверджувати, що частина іонів Cr^{3+} може бути розташована в злегка спотворених октаедричних позиціях структури гранату. Таке спотворення можна пояснити наявністю структурних дефектів (наприклад, киснева вакансія) в ближньому кисневому оточенні або в наступних координаційних сферах. Локальне кристалічне поле, як і ступінь змішування рівнів, змінюється для різних центрів Cr^{3+} приводить до розширення R-лінії і неекспоненційної поведінки загасання люмінесценції.

Випромінювання іонів Cr^{3+}, наявне у всіх максимумах ТСЛ, а спектральний склад термостимульованої люмінесценції співпадає зі спектром ФЛ, записаним за відповідної температури. Це вказує на те, що випромінювальна рекомбінація за умови звільнення носіїв з центрів захоплення проходить через ті ж центри Cr^{3+}, що і в режимах ФЛ і стаціонарної радіолюмінесценції.

Вплив відпалу в окислювальній або відновлювальній атмосферах на інтенсивність люмінесценції монокристалічних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr, Mg пов'язаний із зміною співвідношення іонів Cr^{3+} і Cr^{4+} в октаедричних позиціях структури граната. У сильно легованих плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr, Mg, зміна валентності іонів хрому може бути здійснена не тільки нелокальною компенсацією заряду іонами Mg^{2+}, а й за рахунок утворення кисневих вакансій (V_O^{2+}) або F^+ -центрів, які виникають на їх основі.

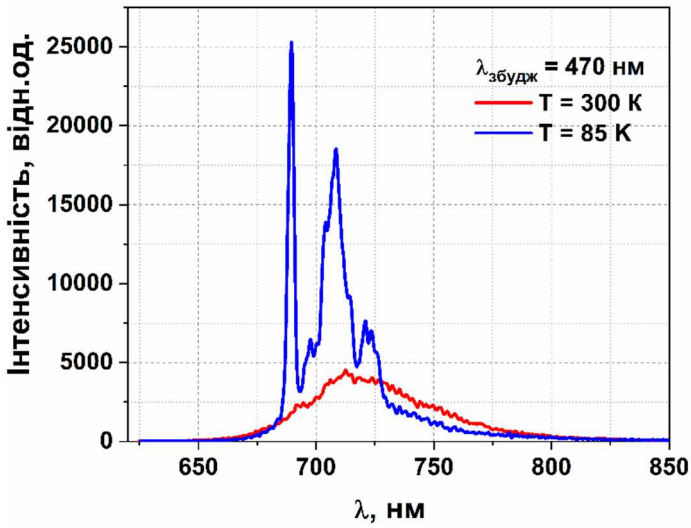

Рис. 6. Спектри свічення $Gd_3Ga_5O_{12}$: 0.1 мол.% Cr^{3+} при 85 та 300 К

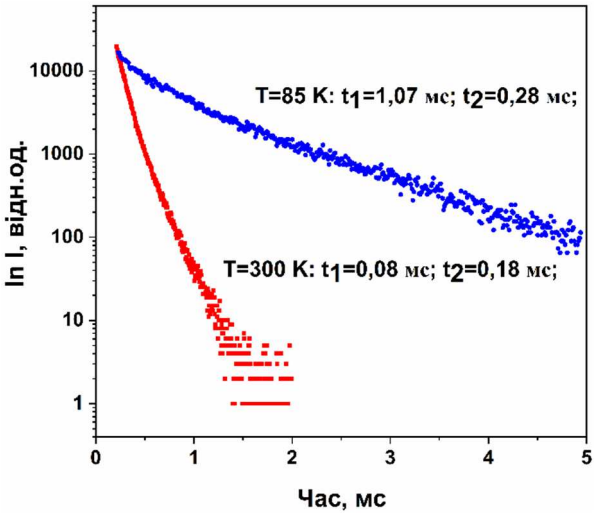

Рис. 7. Кінетика загасання люмінесценції $Gd_3Ga_5O_{12}$:0,1 мол.% Cr^{3+} для температур 85 та 300 К ($\lambda_{збудж}$ = 470 нм, ($\lambda_{люм}$ = 740 нм)

Проаналізовано люмінесцентні характеристики іонів Bi^{3+}, які входять в монокристалічні плівки $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr та $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr, Mg як компоненти флюсу в процесі вирощування плівок. Показано, що поряд зі свіченням іонів Cr^{3+} в досліджених плівках спостерігається широка смуга люмінесценції в діапазоні 1,9-3,45 еВ з максимумом 2,69 еВ (460 нм), яка пов'язана з розпадом екситонів локалізованих в околі іонів Bi^{3+}. Встановлено, що це свічення ефективно збуджується у смугах поглинання Gd^{3+}, що вказує на передачу енергії між іонами $Gd^{3+} \rightarrow Bi^{3+}$.

Відносна інтенсивність випромінювання Tb^{3+} у зеленій ділянці спектра (переходи $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$) переважає над випромінюванням у фіолетово-синій ділянці (переходи $^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$) для концентрації активатора Tb^{3+} 1 мол.% в мікро- та нанокераміці $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+}. Аналіз спектрів ФЛ та її збудження засвідчив, що характер розщеплення рівнів і співвідношення між інтенсивностями смуг не відрізняються в разі збудження у *f–d* смузі поглинання або на λ_m = 314 нм ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ перехід в іонах Gd^{3+}). Водночас, ефективність ФЛ помітно знижується у випадку збудження у *f–d* смузі поглинання на довжині хвилі λ_m= 266 нм з підвищенням температури від 85 до 300 К (рис. 8). Це можна пов'язати зі зсувом

краю фундаментального поглинання у довгохвильову ділянку з підвищенням температури до кімнатної та зростанням імовірності термоактиваційних переходів між *f–d*-рівнем (λ_m = 266 нм) іона Tb^{3+} і зоною провідності. У цьому випадку процес збудження люмінесценції частково відбуватиметься рекомбінаційним способом. Оскільки іон Tb^{3+} є центром локалізації дірок, то активаторна люмінесценція може збуджуватися рекомбінацією електронів із локалізованою біля Tb^{3+} діркою з подальшим перенесенням енергії збудження іонам Tb^{3+}. Водночас, частина електронів може рекомбінувати безвипромінювально. Кінетика загасання ФЛ має моноекспоненційний характер у мікро- та нанокераміці з концентрацією активатора 1 мол.% (рис. 9), що вказує на формування одного типу центрів свічення, пов'язаних з активатором Tb^{3+}. Слід зазначити, що ефективність люмінесценції в зеленій ділянці спектра в нанокераміках $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1 мол.% Tb^{3+} зростає приблизно втричі відносно інтенсивності активаторного свічення у полікристалах, що є важливим при їхньому використанні як люмінофорів "зеленого" свічення.

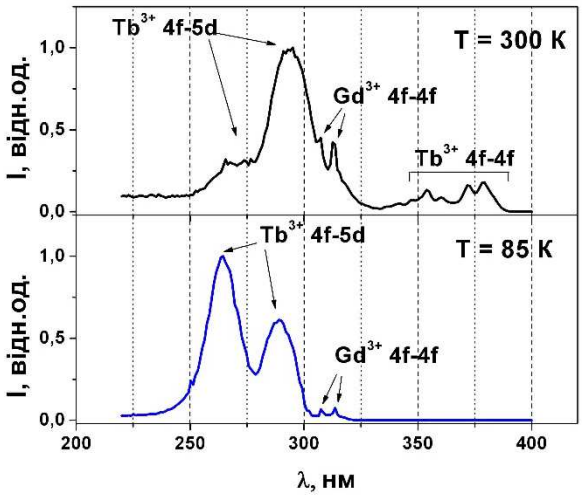

Рис. 8. Спектри збудження ФЛ у $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1 мол.% Tb^{3+} при 85 та 300 К

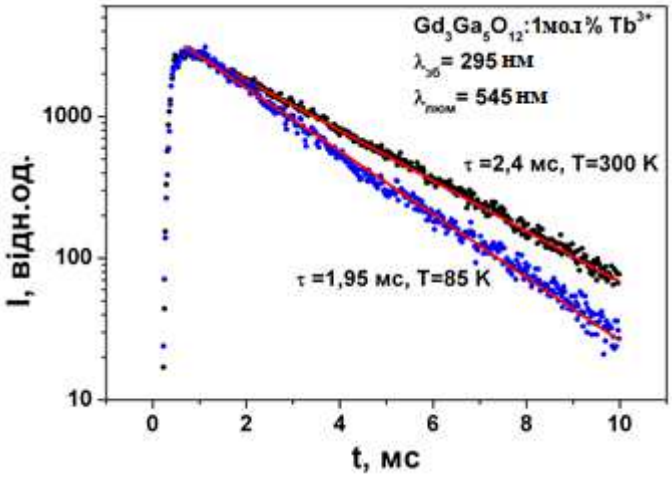

Рис. 9. Криві загасання ФЛ іонів Tb^{3+} у зеленій ділянці спектра з максимумом 546 нм (перехід $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) у $Gd_3Ga_5O_{12}$

Відносна простота штарківської структури енергетичних рівнів іона Yb^{3+} забезпечує необхідні оптико-люмінесцентні властивості оксидів легованих цими іонами для практичного застосування як активних середовищ в потужних твердотільних лазерах з діодним накачуванням. У спектрах свічення епітаксійних плівок $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+} спостерігаються смуги, які відповідають випромінювальним *f-f* переходам іонів Yb^{3+}, розташованих в додекаедричних позиціях структури гранату. Температура росту плівок та тривалий відпал на повітрі суттєво впливають на люмінесцентні властивості іонів ітербію
(рис. 10). Поряд з цим, у спектрі Х-променевої люмінесценції плівок при 90 К спостерігається широка смуга свічення з максимумом поблизу 450 нм (рис. 11), інтенсивність якої залежить від умов отримання плівок. Елементарні смуги свічення з півширинами ~ 0,5 еВ, отримані при розкладанні гаусіани, розміщені при 2,95 та 2,54 еВ і пов'язані з іонами Bi^{3+} та локально компенсованими іонами Yb^{2+} (асоціати Yb^{2+}-F^+). Температурні залежності видимої та ІЧ люмінесценції вказують

на існування рекомбінаційних каналів, які конкурують зі збудженням $^2F_{5/2}$ станів іонів Yb^{3+} (рис. 12).

Розрахована глибина залягання пасток, які проявляються у максимумі ТСЛ в околі 165 К, корелює з енергією температурного гасіння люмінесценції при 480 нм, що вказує на рекомбінаційну природу цього свічення. Скорочення часу життя збуджених станів Yb^{3+} в плівках YAG:Yb, де спостерігаються смуги поглинання Yb^{2+}-центрів, та його наближення до значень характерних для внутрішньоцентрових *f-f* переходів (після високотемпературного відпалу на повітрі) є наслідком безвипромінювальної передачі енергії збудження від Yb^{3+} до Yb^{2+}.

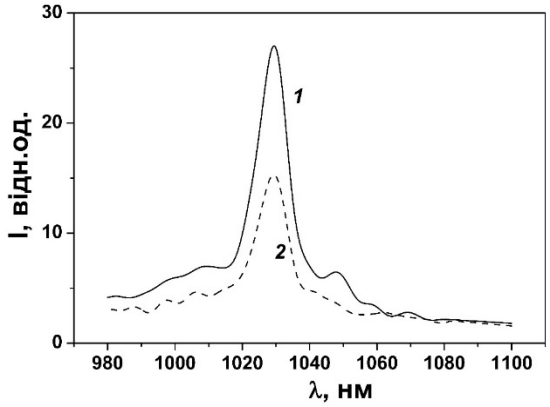

Рис.10. Спектр ФЛ епітаксійних плівок YAG: Yb, отриманих за різних температур росту, при збудженні 968 нм (1- T=940°C, 2- T=1040°C)

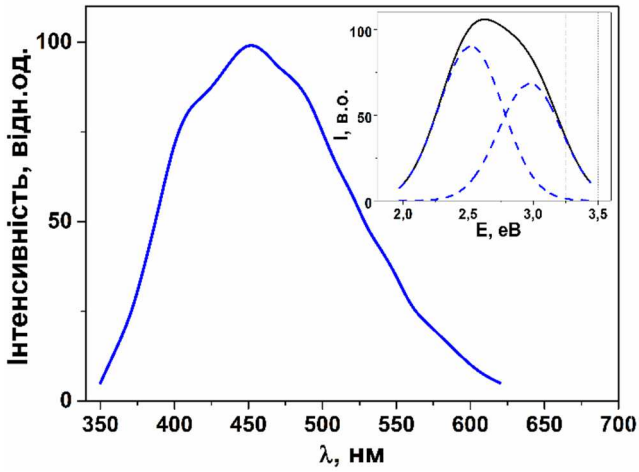

Рис. 11. Спектр свічення плівок YAG:Yb при X-променевому збудженні при 90 К. На вставці представлено розклад спектра свічення на елементарні смуги

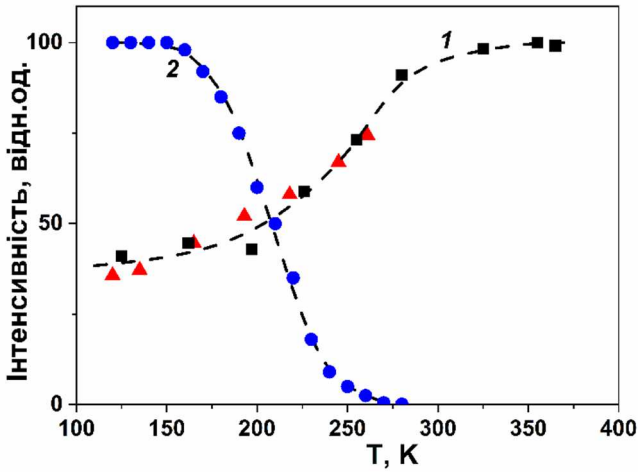

Рис. 12. Температурні залежності інтенсивності свічення плівок YAG:Yb *1* – *f-f* переходи в іонах Yb^{3+} (квадратики – при нагріванні, трикутники – при охолодженні); *2* – смуга свічення ~ 480 нм

Усі досліджені нанопорошки $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+} проявляють характерне випромінювання іонів Yb^{3+} (перехід $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$) в ближній ІЧ-ділянці спектра при збудженні в діапазоні 920-960 нм (рис. 13). Інтенсивність ФЛ після відпалу нанопорошків при 1200°C зросла приблизно вдвічі, що пояснюється збільшенням розмірів зерен і, таким чином, зменшенням ефекту міжзеренних границь. Зростання відносної інтенсивності ліній люмінесценції в інтервалі 960-1020 нм при зростанні концентрації ітербію у нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+}, відпалених при 1000 °C, пов'язане з розташуванням іонів Yb^{3+} в кристалографічних положеннях відмінних від додекаедричних, тобто з виникненням центрів $Yb^{3+}{}_{Al}$. Спектри ФЛ відпалених нанопорошків, практично однакові у всьому діапазоні випромінювання Yb^{3+}, що підтверджує існування одного типу центрів Yb^{3+} після відпалу.

Розрахована початкова концентрація гасіння ФЛ у досліджуваних нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}$, відпалених при 1000 і 1200°C, становить 7,0 та 6,8%, відповідно. Основний механізм концентраційного гасіння люмінесценції для іонів Yb^{3+} можна віднести до дипольно-квадрупольної (d-q) взаємодії.

Час загасання ФЛ іонів Yb^{3+} у нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+} ($t_{відп}$=1000°C) поступово скорочується із збільшенням вмісту ітербію від 5 до 30 ат.% (рис. 14). Повільніша компонента загасання пов'язана з іонами Yb^{3+}, що займають октаедричні позиції Al^{3+} в структурі $Y_3Al_5O_{12}$. При цьому кінетика загасання для нанопорошків відпалених при 1200°C добре апроксимується одинарною експонентою.

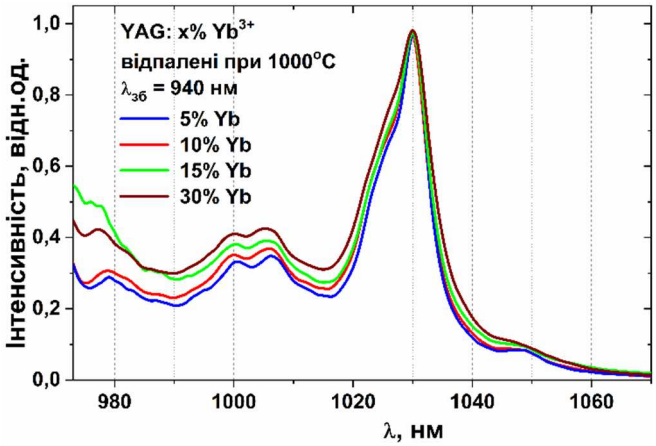

Рис. 13. Нормовані спектри ФЛ серії нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+} відпалених при 1000°C, зареєстровані за кімнатної температури при збудженні 940 нм

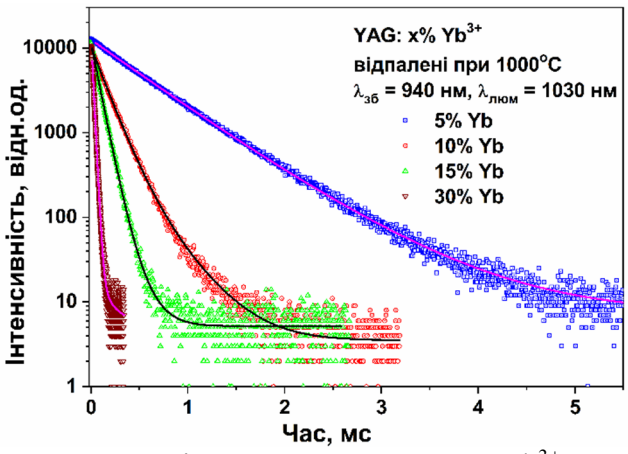

Рис. 14. Кінетика загасання ФЛ Yb^{3+} в нанопорошках $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+} відпалених при 1000°C ($\lambda_{збудж}$ = 940 нм, $\lambda_{люм}$ = 1030 нм)

П'ятий розділ присвячений вивченню особливостей збудження фотолюмінесценції та випромінювання галійвмісних оксидів зі структурою шпінелі ($MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$) та гранату ($Lu_3Ga_5O_{12}$), легованих іонами європію. Виявлено зміну кольору свічення залежно від довжини хвилі збудження люмінесценції та концентрації активатора. Розраховано хроматичні діаграми світності зразків.

Полікристали $MgGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} демонструють інтенсивне збудження люмінесценції в далекій УФ-ділянці спектра 230-260 нм, пов'язане із поглинанням матриці галату магнію при реєстрації свічення на 505 нм (рис. 15, 16). Смуги збудження свічення матриці та іонів Mn^{2+} в діапазоні 325-450 нм ефективно гасяться при наявності іонів Eu^{3+}. Цей ефект пояснюється перерозподілом енергії збудження між активаторами Mn^{2+} та Eu^{3+}. При реєстрації люмінесценції на довжині хвилі 617 нм спостерігається широка смуга збудження свічення, пов'язана з перенесенням заряду від іонів O^{2-} до Eu^{3+}. Лінії збудження свічення в спектральній ділянці 350–550 нм зумовлені *f–f* переходами в іонах Eu^{3+} з двома найбільш інтенсивними лініями при 393 нм (переходи $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) і 462 нм (переходи $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$).

Поряд з інтенсивною широкою смугою ФЛ із максимумом при 505 нм, пов'язаною з іонами Mn^{2+}, полікристали галатів проявляють випромінювання при 575-650 нм, що належить до переходів із збудженого рівня $^5D_0$ до основного стану ^7F_J (j = 1, 2) іонів Eu^{3+} (рис. 15, 16). У спектрі ФЛ домінує лінія випромінювання червоного кольору при 617 нм, пов'язана з переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в іонах Eu^{3+}. Слід зазначити, що люмінесценція матриці повністю гаситься в цих полікристалах після легування іонами Eu^{3+}.

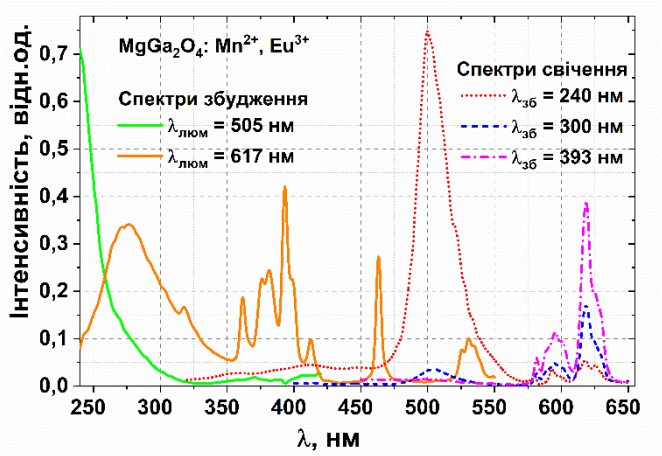

Рис. 15. Спектри збудження ФЛ та спектри випромінювання $MgGa_2O_4$: 0,05 мол.% Mn^{2+}, 4 мол.% Eu^{3+}

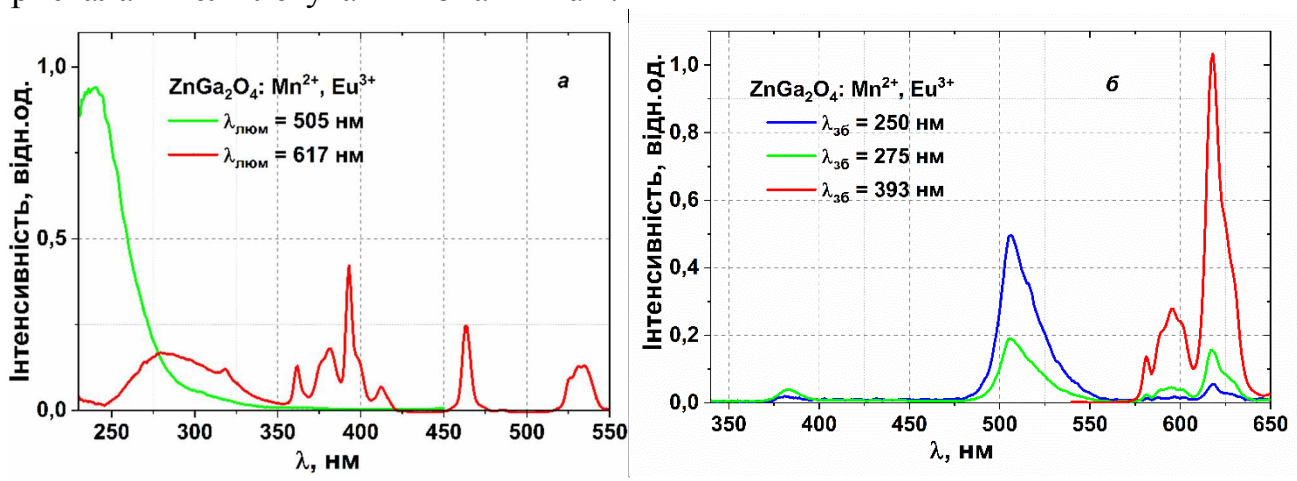

Рис. 16. Спектри збудження люмінесценції (а) та ФЛ (б) $ZnGa_2O_4$: 0,05 мол.% Mn^{2+}, 4 мол.% Eu^{3+}

Форма спектру випромінювання іонів Eu^{3+} залежить від локальної симетрії позицій Eu^{3+} в ґратці. Згідно з теорією Джадда-Офельта, магнітний дипольний перехід при ~ 593 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), приписується іонам, що займають позиції з вищою симетрією, тоді як електричні дипольні переходи в околі 617 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) виникають від іонів Eu^{3+} в місцях із нижчою симетрією. Чим більш асиметричним є локальне оточення навколо іона Eu^{3+}, тим вища інтенсивність електричних дипольних переходів. Інтенсивне випромінювання червоного кольору від іонів Eu^{3+} зумовлене домінуванням електричних дипольних переходів у полікристалах $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, легованих одночасно іонами Eu^{3+} та Mn^{2+}. Розрахований коефіцієнт асиметрії ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) для полікристалів $MgGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} дорівнює 3,4 для відношення інтенсивностей (I_{617}/I_{593}) та 2,7 для відношення площ відповідних груп ліній ($S_{605\text{-}640}/S_{585\text{-}605}$). Отримані значення асиметрії вказують на те, що координаційний багатогранник навколо іонів Eu^{3+} є досить спотвореним або асиметричним, тобто іони Eu^{3+} займають позиції з низькою локальною симетрією без центра інверсії в ґратці шпінелі цих полікристалів. Співвідношення між інтенсивностями електричних та магнітних дипольних переходів для

$ZnGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} становить ~ 3,68, вказуючи на ще більш асиметричне розташування іонів Eu^{3+} порівняно з галатом магнію одночасно легованим іонами європію та марганцю.

Розраховано хроматичні діаграми свічення полікристалів $MgGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} для різних довжин хвиль збудження випромінювання та при зміні концентрації іонів Eu^{3+} в діапазоні 0÷8 мол.%. Слід зазначити, що варіація цих параметрів люмінесценції впливає на співвідношення між інтенсивностями смуг свічення матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} в синій, зеленій та червоній ділянках спектра відповідно і, тим самим, визначає колір свічення люмінофорів на основі галатів магнію та цинку (рис. 17).

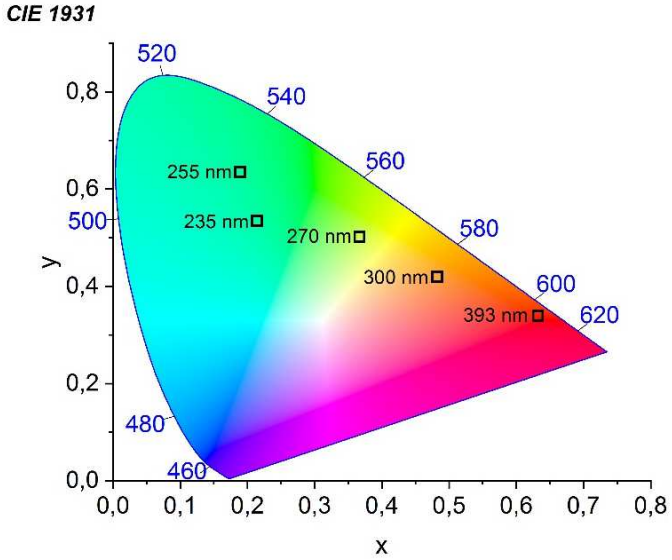

Рис. 17. Хроматичні діаграми свічення $ZnGa_2O_4$: 0.05 мол.% Mn^{2+}, 4 мол.% Eu^{3+}, за різних довжин хвиль збуджуючого випромінювання

В спектрах збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} в монокристалічних плівках гранату $Lu_3Ga_5O_{12}$ разом зі смугою перенесення заряду та лініями, зумовленими *f-f* переходами в іонах європію, спостерігається смуга збудження, пов'язана з переходами $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ в іонах Bi^{3+}, які є компонентами флюсу і потрапляють у плівки в процесі вирощування, а також смуга збудження у вигляді перегину 308÷312 нм пов'язана з іонами Gd^{3+}. Крім того, в плівках $Lu_3(Ga, In)_5O_{12}$: Eu^{3+} під впливом УФ-випромінювання виявлено "помаранчеве" свічення з домінуючими електричними дипольними переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в іонах Eu^{3+} при 593 нм (рис. 18), що вказує на високу симетрію локального оточення іонів Eu^{3+}, на відміну від полікристалів галатів магнію та цинку, легованих європієм. Відносна інтенсивність *f-f* ліній випромінювання не залежить від довжини хвилі УФ збудження.

У **шостому розділі** представлено результати досліджень оптично- та термостимульованої люмінесценції в полікристалах галатів магнію та цинку, а також монокристалах ортоалюмінату ітрію активованих іонами Mn^{2+}.

Природа збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} в $MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ та $YAlO_3$ є складною і передбачає як рекомбінаційний механізм, так і резонансне збудження іонів активатора. Зокрема, інтенсивна смуга 230-250 нм в галатах належить до переходів типу зона-зона і вказує на рекомбінаційний механізм збудження свічення іонів Mn^{2+}. Перегин в околі 270 нм викликаний перенесенням заряду від матриці (аніонів O^{2-}) до іонів Mn^{2+}.

Складна форма спектру збудження люмінесценції в ділянці 320-460 нм у галатах магнію та цинку і ортоалюмінаті ітрію зумовлена лініями, які пов'язані із внутрішньоцентровими переходами в іонах Mn^{2+}.

Спектри ФЛ іонів Mn^{2+} представляють собою широку смугу випромінювання в діапазоні довжин хвиль 450-600 нм з максимумом при 505 нм для галатів магнію та цинку і при 530 для ортоалюмінату ітрію, зумовлену переходами $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ у іонах Mn^{2+}. Аналогічні за формою спектри люмінесценції спостерігається при збудженні X-променями.

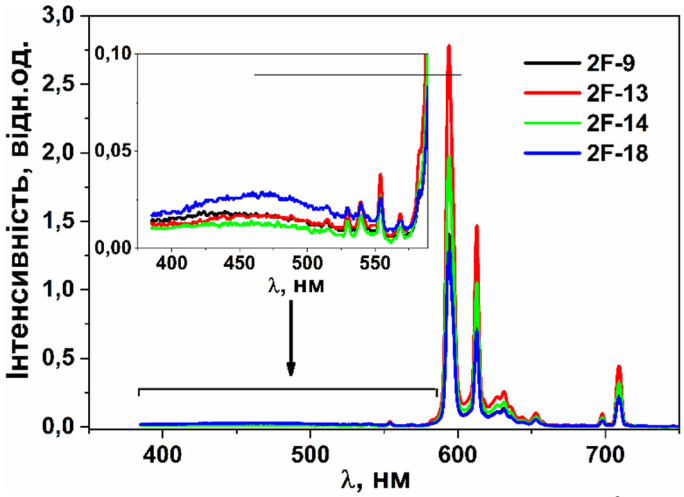

Рис. 18. Спектри свічення іонів Eu^{3+} в епітаксійних плівках $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}$ при збудженні 288 нм

У спектрі свічення монокристалів $YAlO_3$: Mn^{2+}, Si при збудженні X-променями спостерігаються дві широкі смуги свічення в зеленій та червоній ділянках спектра. Менш інтенсивна смуга випромінювання при довжинах хвиль 650-800 нм з максимумом в околі 705 нм, зумовлена переходами в іонах Mn^{4+} та їх фононними повтореннями. При цьому інтенсивність випромінювання іонів Mn^{2+} та Mn^{4+} зростає на ~ 24 % зі збільшенням концентрації іонів активатора від 0,02 до 0,035 %, а при подальшому збільшенні концентрації марганцю до 0,05 % зменшується на ~ 18 %. Крім того, для досліджуваних концентрацій марганцю, відношення інтенсивностей випромінювання в максимумах смуг (I_{530}/I_{705}) становить ~ 1,85. Для монокристала $YAlO_3$: 0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf люмінесценція іонів Mn^{2+} при 530 нм в ~ 4,4 рази переважає свічення іонів Mn^{4+} при 705 нм. Основний максимум ТСЛ в монокристалах $YAlO_3$: Mn^{2+} спостерігається в околі 195°C. При цьому домішки Si^{4+} та Hf^{4+} вводились в ортоалюмінат ітрію для стабілізації зарядового стану Mn^{2+}.

Слід зазначити, що випромінювання зеленого кольору при резонансному (внутрішньоцентровому) збудженні 320-450 нм є відносно слабкими, оскільки всі переходи в іонах Mn^{2+} з основного стану до більш високоенергетичного рівня є забороненими за спіном. Тому інтенсивне свічення іонів Mn^{2+} зазвичай спостерігається при високоенергетичному збудженні, зокрема X-променями.

Для визначення стабільності збереження світлосуми за кімнатної температури та оцінки розподілу центрів захоплення, криві ТСЛ полікристалів $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, реєструвались через різні проміжки часу після X-опромінення. Зсув максимуму ТСЛ у сторону вищих температур при збільшенні часу зберігання вказує на те, що виникнення ТСЛ пов'язане із розподілом пасток різної глибини. Спостережувана ТСЛ у $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} майже повністю зникає після 16 діб зберігання опроміненого зразка в темноті. Це відрізняє досліджуваний галат цинку, активований іонами Mn^{2+} від $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, для якого значна частина інтенсивності ТСЛ для максимуму при температурі близько 150°C все ще

спостерігається після такого самого періоду зберігання зразка (рис. 20). Більш складна форма кривих ТСЛ сполуки $MgGa_2O_4$ пов'язана з наявністю в галаті магнію значної кількості дефектів антиструктури (коли атоми Mg і Ga обмінюються положеннями в ґратці шпінелі), тоді як галат цинку не володіє такого роду дефектами.

Криві ТСЛ полікристалів $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, опромінених дозою 100 Гр джерелом β-частинок Sr^{90}/Y^{90}, після року зберігання в темноті демонструють домінуючий максимум при 160°C для галату магнію (рис. 21) та при 180°C для галату цинку, що вказує на можливість використання цих люмінофорів як дозиметричних матеріалів. Інтенсивність ТСЛ для $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} через рік після опромінення дозою 100 Гр еквівалентна інтенсивності ТСЛ, отриманій одразу після дії Х-променів протягом 20 хв (45 кВ, 300 мкА). Аналогічне порівняння для $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} показує інтенсивність ТСЛ після року зберігання зразка в темноті на 50 % меншу.

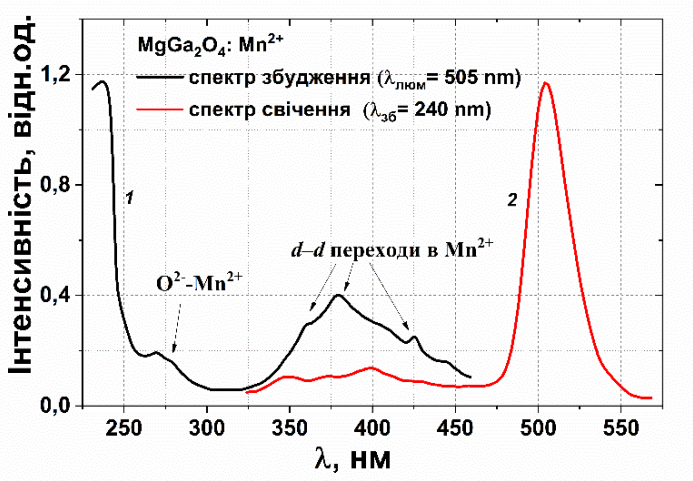

Рис. 19. Спектри збудження люмінесценції ($\lambda_{люм}$ = 505 нм) та ФЛ ($\lambda_{зб}$ = 240 нм) іонів Mn^{2+} у $MgGa_2O_4$

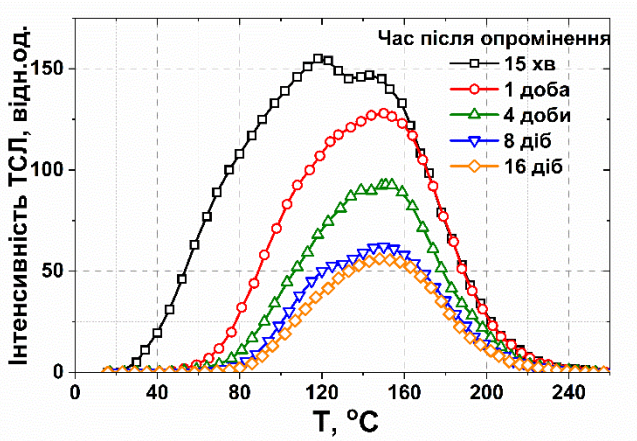

Рис. 20. Криві ТСЛ зразків $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, отримані при реєстрації свічення на 505 нм зі швидкістю нагрівання 0,2 К/с через різні часові інтервали після опромінення Х-променями

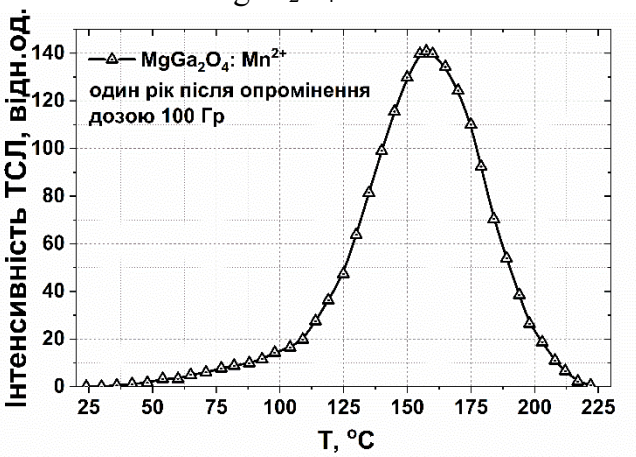

Рис. 21. Крива ТСЛ зразка $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} опроміненого джерелом β-частинок дозою 100 Гр та отримана при реєстрації свічення на 505 нм після одного року зберігання зразка в темноті за кімнатної температури

Опромінений люмінофор $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} демонструє яскраве і достатньо тривале післясвічення зеленого кольору (рис. 22), видиме неозброєним оком у темноті протягом однієї години, яке пов'язане з плиткими пастками, утвореними вакансіями цинку, що відповідають за максимум ТСЛ в околі 320 К. Після вимкнення Х-променевого збудження, інтенсивність люмінесценції спадає до початкового рівня сигналу післясвічення, що становить приблизно 44% від рівня

інтенсивності стаціонарної люмінесценції. Приблизно 3% інтенсивності стаціонарної люмінесценції все ще реєструється після 60 хвилин спостереження.

Сигнал часово-роздільної ОСЛ, отриманий після опромінення $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} дозою 5 Гр, показує наявність швидкої та повільної компонент із часами життя 7,1 і 158 мс (рис. 23). Попередній прогрів зразків при температурі 100°C протягом 2 хв виключає вплив плитких пасток, спрощуючи форму спостережуваного профілю кривої ОСЛ. Швидка складова загасання відповідає кінетиці загасання ФЛ іонів Mn^{2+}, яка представляє профіль загасання часово-роздільної ОСЛ у смузі свічення Mn^{2+} для неопроміненого зразка, попередньо нагрітого до 650°C. У цьому випадку спостережуване загасання (крива 2) можна апроксимувати лише однією експоненційною складовою з часом загасання приблизно 7,1 мс. Сигнал ФЛ, виміряний за таких умов (збудження зеленим світлодіодом), можливий завдяки відносно великій смузі свічення світлодіоду та широкій смузі збудження іонів Mn^{2+} у видимій спектральній ділянці.

Слід відзначити, що сигнал ФЛ, виміряний за таких умов, є фоном для вимірювань часово-роздільної ОСЛ. Подібні результати отримано при вивченні часово-роздільної ОСЛ в $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, для якого час загасання швидкої компоненти свічення становить $\tau_{ФЛ}$ = 5,1 мс та повільної компоненти – $\tau_{ОСЛ}$ = 132 мс. Значення часово-роздільної ОСЛ для монокристалічного $YAlO_3$: Mn^{2+} становить ~ 80 мс. У той же час, стала часу загасання ФЛ іонів Mn^{2+} у зразках $YAlO_3$ за кімнатної температури дорівнює 3,5 мс.

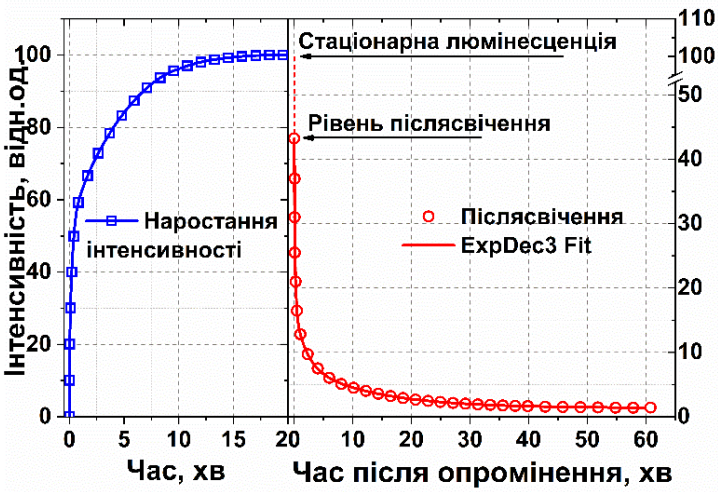

Рис. 22. Криві наростання інтенсивності свічення (зліва) при опроміненні X-променями за кімнатної температури та післясвічення (справа) $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} при моніторингу свічення та післясвічення на 505 нм

Константа загасання часово-роздільної ОСЛ ($\tau_{ОСЛ}$) залежить від імовірності (p) оптичного переходу локалізованого електрона в зону провідності під дією світла стимуляції. При цьому імовірність оптичної іонізації пастки визначається перерізом ($\sigma_{ст}$) захоплення фотона оптичної стимуляції центром захоплення електрона (перерізом фотоіонізації) та потужністю потоку світла стимуляції ($I_{ст}$): $\tau_{ОСЛ}^{-1} = p = \sigma_{ст} I_{ст}$.

Характер температурної залежності часово-роздільної ОСЛ добре корелює з відповідними положеннями максимумів ТСЛ для полікристалів $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, а також монокристалів $YAlO_3$: Mn^{2+}. Інтегрований сигнал ОСЛ визначений як площа під кривою часово-роздільної ОСЛ в інтервалі часу від 0 до 0,655 с. У той же час, інтенсивність сигналу ФЛ, виміряна за той же часовий інтервал, віднімалася як фон. Інтенсивність сигналу ОСЛ нормувалася за допомогою кривої оптичних втрат сигналу часово-роздільної ОСЛ для корекції зменшення сигналу внаслідок попередніх зчитувань.

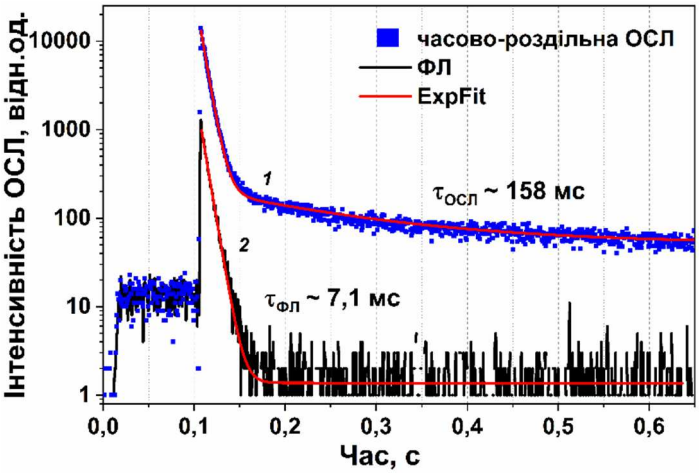

Рис. 23. Типовий сигнал часово-роздільної ОСЛ, отриманий за кімнатної температури для $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}: 1 - після опромінення 5 Гр та попереднього прогрівання (2 хв при 100 ° С), 2 - не опромінений зразок (аналог загасання ФЛ)

Зміна сигналу часово-роздільної ОСЛ при низьких температурах зумовлена спустошенням плитких пасток, які відповідають за низькотемпературні максимуми ТСЛ. Зокрема, процес термічного виснаження інтенсивності часово-роздільної ОСЛ для $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} починається вже за кімнатної температури, демонструючи стрімке падіння майже до 80°С. Таке різке зниження сигналу часово-роздільної ОСЛ пояснюється сильним післясвіченням, яке, як описано вище, пов'язане з вивільненням носіїв заряду з плитких пасток, пов'язаних з вакансіями цинку. Слід зауважити, що дослідження термічної стійкості $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} не виявили аналогічного різкого зменшення сигналу ОСЛ у низькотемпературній ділянці 40-80°С, а навпаки його поступове зменшення. Температурне гасіння сигналу ОСЛ наявне в околі основних максимумів ТСЛ і завершується при температурах 200-250°С. Для монокристалів $YAlO_3$: Mn^{2+} основний діапазон зниження інтенсивності ОСЛ починається після 120°С і характеризується спустошенням пасток, відповідальних за основний максимум ТСЛ, розташований в околі 200°С (рис. 24)

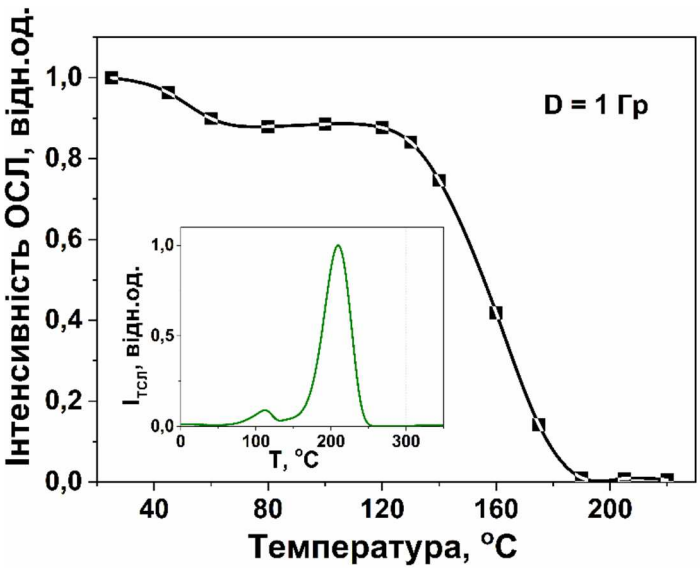

Рис. 24. Залежність сигналу часово-роздільної ОСЛ після опромінення монокристалів $YAlO_3$: 0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf дозою 1 Гр від температури попереднього нагрівання. На вставці – крива ТСЛ цього зразка, отримана при швидкості нагрівання 2 град/с

Криві загасання інтегральної інтенсивності сигналу часово-роздільної ОСЛ як функція сукупного часу стимуляції (аналог загасання ОСЛ в режимі неперервної стимуляції) описуються сумою двох експоненційних функцій, що вказує на існування більше ніж одного рекомбінаційного центру, залученого до процесу ОСЛ в $MgGa_2O_4$: Mn^{2+}, $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} та $YAlO_3Mn^{2+}$. При часі стимуляції 600 с з густино потужності 10 мВт/см^2 ($\lambda_{ст}$=525 нм) амплітуда інтегрованого сигналу часово-роздільної ОСЛ зменшувалася до ~ 3% від рівня

початкового сигналу для $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та до ~ 11 % для $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}. Крім того, час за який сигнал ОСЛ дорівнював апаратному фону, тобто сигналу ФЛ, для галату цинку є вдвічі більшим ніж для галату магнію.

Ефективність оптичної стимуляції зменшується, якщо довжина хвилі стимуляції зміщується у сторону "червоного" спектрального діапазону (рис. 25). Однак, оптична стимуляція в УФ-діапазоні є менш придатною для зчитування сигналу ОСЛ, оскільки може генерувати сигнал ТСЛ. Для оптичної стимуляції монокристалів $YAlO_3$: Mn^{2+} оптимальним є світло з довжиною хвилі 450-500 нм. Тому оптична стимуляція довжиною хвилі 450 нм, яка не створює сигналу ТСЛ і є спектрально розділена випромінюванням ОСЛ при 530 нм, є придатною для реєстрації ОСЛ в режимі неперервної стимуляції (рис. 26).

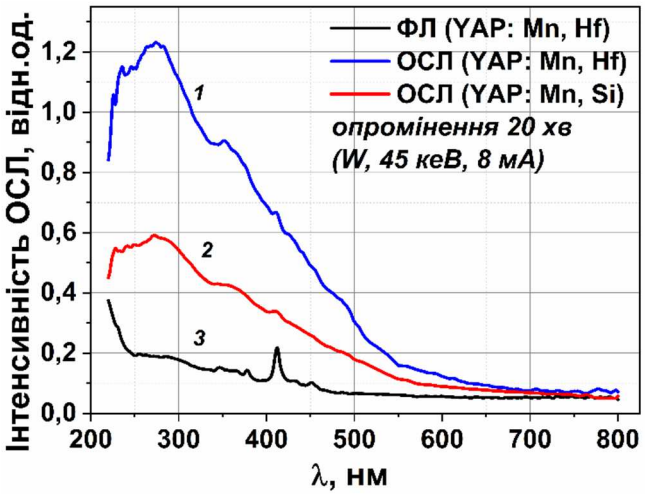

Рис. 25. Спектри стимуляції ОСЛ монокристалів $YAlO_3$: Mn^{2+}, Hf (1) та $YAlO_3$: Mn^{2+}, Si (2) після опромінення X-променями та після прогрівання $YAlO_3$: Mn^{2+}, Hf при 400°C (3)

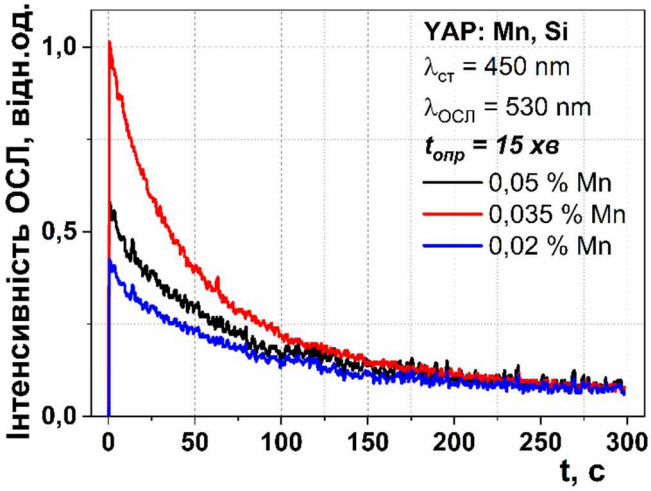

Рис. 26. Криві ОСЛ в режимі неперервної стимуляції монокристалів $YAlO_3$: x % Mn^{2+}, 0,2% Si після опромінення X-променями

Дозова залежність інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ досліджуваних кристалів $YAlO_3$: 0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf показує, що відгук на дозу опромінення залишається лінійним до 1 кГр (рис. 27), що є важливим для практичного застосування ортоалюмінату ітрію легованого іонами Mn^{2+} в дозиметрії іонізуючого випромінювання. Слід зазначити, що інтегральний сигнал часово-роздільної ОСЛ після дози опромінення 50 мГр близький до межі реєстрації у використовуваному режимі стимуляції.

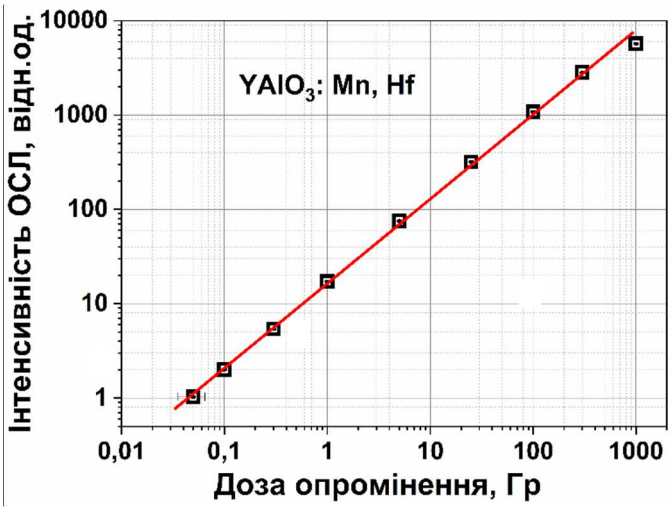

Рис. 27. Дозова залежність інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ кристалів $YAlO_3$: 0,05% Mn^{2+}, 0,2% Hf

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

З використанням низки сучасних експериментальних методик та теоретичних підходів отримано сукупність результатів, які розв'язують важливу науково-прикладну проблему встановлення природи і закономірностей фото- та термостимульованих електронних процесів, що визначають основні люмінесцентні характеристики оксидних матеріалів на основі галію та алюмінію, розширюючи можливості їхнього практичного використання.

До основних результатів роботи належать такі:

1. Встановлено, що основними власними точковими дефектами нелегованих кристалів оксиду галію, які утворюють плиткі та глибокі енергетичні рівні в забороненій зоні, є кисневі вакансії, міжвузловий галій, а також асоціати вакансій галію і кисню. Енергетичні рівні E_c–(0,15–0,2) еВ, віднесені до міжвузлового галію, а рівні захоплення з глибиною залягання E_c–(0.8–1.0) еВ зумовлені кисневими вакансіями. Запропонована зонна схема локальних енергетичних рівнів, а кореляція між положенням максимумів ТСП та ТСЛ, вказує на електронну природу центрів захоплення.
2. Використовуючи температурні залежності інтенсивності та часу загасання фотолюмінесценції іонів Cr^{3+} в монокристалах β-Ga_2O_3, розраховано значення ефективної енергії фононів ($\hbar\omega$ = 0,017 еВ), яка відповідає величині розщеплення метастабільного рівня ^2E, а також енергетичну відстань між верхнім підрівнем рівня ^2E та рівнем $^4T_2$ (ΔE = 0,086 еВ). Встановлено, що зміщення положення та зростання півширини R-ліній люмінесценції іонів Cr^{3+}, за зміни температури, виникає за рахунок електрон-фононної взаємодії.
3. Показано, що ТСЛ в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$, активованих іонами Cr^{3+} виникає внаслідок делокалізації електронів з центрів захоплення, пов'язаних з іонами хрому і кисневими вакансіями, та їхньою наступною рекомбінацією з дірками, локалізованими на нерівноважних центрах Cr^{4+}. Дві компоненти загасання активаторного свічення зумовлені наявністю випромінювальних переходів у двох різних типах центрів, пов'язаних з іонами Cr^{3+}. В монокристалічних плівках $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr спостерігається одноекспоненційна поведінка загасання фотолюмінесценції іонів Cr^{3+}, що вказує на існування у цих матеріалах лише одного типу центрів хрому.
4. Встановлено, що при високоенергетичному опроміненні полікристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$: 0,1 і 1,0 мол.% Tb^{3+}, виникають діркові центри Tb^{4+}, які виступають як конкуруючий канал рекомбінації відносно неконтрольованої домішки хрому в зарядовому стані Cr^{4+}. Інтенсивність свічення нанокерамік $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1,0 мол.% Tb^{3+} зростає втричі відносно інтенсивності активаторного свічення полікристалів, що пояснюється меншою концентрацією власних та домішкових дефектів у нанокристалічних зразках.
5. Встановлено, що у монокристалічних плівках $Y_3Al_5O_{12}$:Yb інтенсивність свічення в ІЧ ділянці спектра, яка відповідає *f-f* переходам в іонах Yb^{3+}, зменшується з пониженням температури від 300 до 100 К. Запропоновано механізми температурного гасіння люмінесценції іонів ітербію у видимій та ІЧ ділянках спектра. Продемонстрована кореляція між енергією активації

температурного гасіння смуги видимого свічення і глибиною пасток, які відповідають за низькотемпературний максимум ТСЛ в околі 165 К.

6. Встановлено, що зменшення інтенсивності збудження фотолюмінесценції та ІЧ випромінювання, а також скорочення часу загасання свічення серії вихідних та відпалених на повітрі нанопорошків $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ пов'язані з концентраційним гасінням випромінювання Yb^{3+} за рахунок диполь-квадрупольної взаємодії. З'ясовано, що відпал нанопорошків на повітрі при температурі 1200 °С протягом 20 годин зумовлює зростання інтенсивності свічення та виникнення моноекспоненційного загасання випромінювання при 1030 нм за внутрішньоцентрового збудження.
7. Запропоновано спосіб отримання свічення із кольорами від синьо-зеленого до червоного при комбінації смуг випромінювання матриці галатів $MgGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4$, а також іонів активаторів Mn^{2+} та Eu^{3+}, що можна використати для створення люмінофорів із заданими спектральними характеристиками. Встановлено, що заміщення двовалентних катіонів Mg^{2+} на Zn^{2+} в галаті магнію зумовлює зростання внеску смуги власного свічення при збудженні 280 нм і, як результат, виникнення свічення з кольором, наближеним до білого.
8. Показано, що вивільнення захоплених електронів з дефектів заміщення $[Ga]^{+}_{Mg/Zn}$ та/або вакансій кисню, спричиняє їхню наступну рекомбінацію з дірками, локалізованими поблизу іонів Mn^{2+}, наслідком чого є виникнення характерного "зеленого" випромінювання полікристалів $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ та $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$. Показана можливість використання світлосуми накопиченої в основному максимумі ТСЛ в околі 160-180°С для дозиметрії іонізуючого випромінювання.
9. Встановлено, що опромінені полікристали $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ та $ZnGa_2O_4:Mn^{2+}$ володіють інтенсивним сигналом часово-роздільної ОСЛ, при стимуляції "зеленим" світлом. Визначено швидку та повільну компоненти загасання, що відповідають кінетиці загасання ФЛ іонів Mn^{2+} та сигналу ОСЛ, пов'язаного із вивільненням електронів із пасток.
10. Встановлено, що імпульсне зчитування ОСЛ кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ є можливе при стимуляції світлом зеленого кольору та оптичній реєстрації в близькому спектральному діапазоні. Визначено характерний час загасання ОСЛ, який становить приблизно 80 мс і незалежить від дози опромінення. Ділянка лінійності інтегрального сигналу часово-роздільної ОСЛ знаходиться в діапазоні поглинених доз від 50 мГр до 1 кГр і дає можливість оптимального використання ортоалюмінату ітрію легованого іонами Mn^{2+} в дозиметрії.

ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, У ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у міжнародних наукових журналах, індексованих у SCOPUS та/або Web of Science

1. Luminescence spectroscopy of Cr^{3+} ions in bulk single crystalline β-Ga_2O_3 / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, Ya. Zhydachevskyy, M. Kushlyk, S. Ubizskii

and A. Suchocki // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2020. – Vol. 53. – P. 354001 1-8. (**Q1**, **IF-3.169**).
(Здобувачу належить постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень, розрахунки енергій активації та люмінесцентних параметрів, опрацювання та інтерпретація результатів, висновки роботи)

2. The Effect of Cr^{3+} and Mg^{2+} Impurities on Thermoluminescence and Deep Traps in β-Ga_2O_3 Crystals / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2020. – Vol. 9. – P. 045008 1-5. (**Q2**, **IF-2.142**).
(Здобувачу належить постановка задачі, результати експериментальних досліджень кривих ТСЛ, розрахунок енергій активації, а також інтерпретація одержаних результатів, висновки роботи)
3. Dual-Channel Solar-Blind UV Photodetector Based on β-Ga_2O_3 / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, B. Pavlyk // Physica Status Solidi (a) – Applications and Materials Science. – 2019. – Vol. 216, Issue 22. – P. 1900444 1-3. (**Q2**, **IF-1.759)**.
(Здобувач брав участь у постановці задачі, інтерпретації результатів, обговоренні принципу роботи двоканального УФ фотоприймача, сформулював висновки роботи)
4. Luminescence Properties and Decay Kinetics of Mn^{2+} and Eu^{3+} Co-Dopant Ions in $MgGa_2O_4$ Ceramics / **A. Luchechko**, Ya. Zhydachevskyy, D. Sugak, O. Kravets, N. Martynyuk, A.I.Popov, S. Ubizskii, A. Suchocki // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. – December 2018. – Vol. 55, Issue 6. – P. 43-51. (**Q3**, **IF-0.33)**
(*Здобувачу належить постановка задачі, результати вимірювання спектрів свічення, збудження та кінетики загасання люмінесценції, інтерпретація результатів, висновки роботи)*
5. Afterglow, TL and OSL properties of Mn^{2+}-doped $ZnGa_2O_4$ phosphor / **A. Luchechko,** Y. Zhydachevskyy, S. Ubizskii, O. Kravets, A.I. Popov, U. Rogulis, E. Elsts, E. Bulur, A. Suchocki // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, Issue 1. – P. 9544 (1-8). (**Q1**, **IF-4.011)**
(*Здобувачу належить постановка задачі, результати вимірювання часово-роздільної ОСЛ, інтерпретація результатів, висновки роботи. Брав участь у вимірюваннях люмінесценції та кривих ТСЛ)*
6. Shallow and deep trap levels in X-ray irradiated *β*-Ga_2O_3: Mg / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A.I. Popov // Nuclear Instr.and Methods in Physsics Research B. – 2019. – Vol. 441. – P. 12-17. (**Q2, IF-1.270**)
(Здобувач брав участь у постановці задачі, вимірюваннях кривих ТСЛ, інтерпретації результатів, запропонував зонну модель локальних енергетичних рівнів, сформулював висновки роботи)
7. Structure, morphology and optical-luminescence investigations of spinel $ZnGa_2O_4$ ceramics co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / O. Kravets, O. Zaremba, Y. Shpotyuk, **A. Luchechko,** K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, , Shpotyuk, O. // Applied Nanoscience – 2019. – Vol. 9, Issue 5. – P. 907-915. (**Q2, IF-2.880)**

(Здобувач брав участь у постановці задачі, йому належать результати вимірювання люмінесцентних характеристик та їхня інтерпретація, сформулював висновки роботи)

8. Time-resolved pulsed OSL of ceramic YAP:Mn phosphors / D. Afanassyev, S. Ubizskii, Y. Zhydachevskyy, **A. Luchechko,** A.I. Popov, A. Suchocki // Integrated Ferroelectrics – 2019. – Vol. 196, Issue 1. – P. 24-31. (**Q3, IF-0.557**)
   (Здобувач брав участь у постановці задачі, вимірюваннях кривих ОСЛ та їхній інтерпретації)
9. TL and OSL properties of Mn^{2+}-doped $MgGa_2O_4$ phosphor / **A. Luchechko**, Ya Zhydachevskyy, D. Maraba, E. Bulur, S. Ubizskii, O. Kravets // Optical Materials. – Vol. 78. – 2018. – P. 502-507. (**Q2, IF-2.77)**
   (Здобувачу належить постановка задачі, результати вимірювань характеристик часово-роздільної ОСЛ, спектрів люмінесценції та кривих ТСЛ, інтерпретація результатів, висновки роботи)
10. Origin of point defects in β-Ga_2O_3 single crystals doped with Mg^{2+} ions / **A. Luchechko**, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133. – P. 811–815. (**Q3, IF-0.583)**
    (Здобувач брав участь у постановці задачі, вимірюваннях спектрів оптичного поглинання та фотопровідності, їхній інтерпретації; дисертанту належать висновки роботи)
11. Green-Emitting $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} Nanoparticles Phosphor: Synthesis, Structure, and Luminescence / **A. Luchechko**, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova, O. Kravets // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol. 12: 263**.** – P. 1–6. (**Q2, IF-3.064).**
    (Здобувачу належить постановка задачі, результати вивчення особливостей свічення та збудження мікро- та нанокераміки, інтерпретація результатів, висновки роботи)
12. **Luchechko A.** Novel visible phosphors based on $MgGa_2O_4$-$ZnGa_2O_4$ solid solutions with spinel structure co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / **A. Luchechko**, O. Kravets // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 192. – P. 11-16. (**Q2, IF-2.828**)
    (Здобувачу належить постановка задачі, участь в люмінесцентних дослідженнях, інтерпретація отриманих результатів, висновки. Встановив вплив катіонного заміщення на механізми перенесення енергії від матриці до іонів Mn^{2+} та Eu^{3+})
13. **Luchechko A.** Optical and luminescence spectroscopy of zinc gallate phosphors co-doped with manganese and europium ions / **A. Luchechko**, O. Kravets, I.I. Syvorotka // Spectroscopy Letters. – 2017. – Vol. 50. – P. 404-410. (**Q3, IF-0.989**)
    (Здобувачу належить постановка задачі, інтерпретація результатів, висновки роботи. Брав участь у всіх люмінесцентних дослідженнях. Встановив механізми перенесення енергії від матриці $ZnGa_2O_4$ до іонів Mn^{2+} та Eu^{3+})
14. Origin of Bi^{3+}– related luminescence in $Gd_3Ga_5O_{12}$:Bi epitaxial films / A. Krasnikov, **A. Luchechko**, E. Mihokova, M. Nikl, I.I. Syvorotka, S. Zazubovich, Ya. Zhydachevskii // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 190. – P. 81-88. (**Q2, IF-2.828**).

(Здобувач брав участь у постановці задачі, обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів спектрів свічення та збудження люмінесценції)

15. **Luchechko A.** Synthesis and luminescent properties of magnesium gallate spinel doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / **A. Luchechko**, O. Kravets // Physica Status Solidi (C): Current Topics in Solid State Physics. – 2017. – Vol. 14 (1–2). – P. 1600146. (**Q3, IPP-0.83**).
(Здобувачу належить постановка задачі, інтерпретація результатів, висновки роботи. Брав участь у всіх люмінесцентних дослідженнях, запропонував механізми перенесення енергії збудження)
16. Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} and Mn^{2+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel / **A. Luchechko**, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // Radiation Measurements. - 2016. -Vol. 90. P. 47-50. (**Q2, IF - 1.456**)
(Здобувачу належить постановка задачі, інтерпретація отриманих результатів, аналіз механізмів перенесення енергії від матриці $MgGa_2O_4$ до іонів активаторів, висновки роботи. Брав участь у всіх люмінесцентних дослідженнях)
17. Time-resolved OSL studies of $YAlO_3:Mn^{2+}$ crystals / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // Radiation Measurements. -2016. -Vol. 94. P. 18-22. (**Q2, IF - 1.456**)
(Здобувач брав участь у постановці задачі та інтерпретації отриманих результатів. Крім того, йому належать результати експериментальних вимірювань спектру стимуляції ОСЛ, кривих часово-роздільної ОСЛ залежно від температури попереднього прогріву та поглиненої дози)
18. Solid-state and solar sintering of YAP:Mn,Hf ceramics applicable for thermoluminescent dosimetry / Ya. Zhydachevskii, J.D. Fidelus, **A. Luchechko**, A. Cabaj, A. Pieniążek, M. Berkowski, A. Suchocki, I. Cañadas Martinez, J. Rodriguez Garcia // Optical Materials. – 2015.– Vol. 45. – P. 246-251. (**Q2, IF - 2.481**)
(Здобувачу належать результати люмінесцентних досліджень при збудженні X-променями, брав участь в інтерпретації одержаних результатів)
19. Photoluminescence of Eu^{3+} Ions in $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ Films Grown by LPE Method / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Y. Zakharko, I.M. Syvorotka // Solid State Phenomena. – 2015.– Vol. 230. – P. 166-172 (**Q4, IF - 0.4**).
(Здобувачу належать результати вивчення люмінесцентних та кінетичних характеристик, інтерпретація одержаних результатів, висновки. Брав участь у постановці задачі.)
20. Growing Features and Luminescence of Bi^{3+} Ions in $Gd_3Ga_5O_{12}$ Epitaxial Films / **A.P. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko, I.M. Syvorotka // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 215-219. (**Q3, IF - 0.4**)
(Здобувачу належать результати експериментальних досліджень спектрів свічення та збудження люмінесценції, опрацювання цих спектрів, а також

інтерпретація одержаних результатів, висновки. Брав участь у постановці задачі)

21. Optical Absorption and Luminescence of $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr,Mg Epitaxial Films / Ya.Zakharko, I.I.Syvorotka, **A.Luchechko**, I.M.Syvorotka, D.Sugak, M.Vakiv // Acta Physica Polonica A. –2010. –Vol.117, No.1. –P.111-113. *(***Q3, IF- 0.5**)
(Здобувач брав участь у постановці задачі. Йому належать результати експериментальних вимірювань спектрів свічення та збудження люмінесценції, опрацювання цих спектрів, а також інтерпретація одержаних результатів та висновки)
22. Cr-related centers in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystals / L. Kostyk, **A. Luchechko**, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, B. Kuklinski // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol.129. – P.312–316. (**Q2, IF-2.041**)
(Здобувач брав участь у постановці задачі, провів вимірювання спектрів свічення при збудженні X-променями, кривих термостимульованої люмінесценції, кривих оптичного знебарвлення, а також інтерпретацію одержаних результатів та сформулював висновки)
23. Technological approaches for improving thermoluminescent properties of the Czochralski-grown $YAlO_3$-Mn crystals / Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Bercowski, D. Sugak, **A. Luchechko**, S. Warchol // Journal of Crystal Growth. -2008. -Vol. 310. -P. 3219-3223. (**Q1, IF-1.902**)
(Здобувачу належать результати вимірювання спектрів свічення при збудженні X-променями залежно від технологічних особливостей отримання кристалів, проведена інтерпретація результатів)
24. The recombination channels of luminescence excitation in YAG:Yb single crystalline films / Ya.M. Zakharko, **A.P. Luchechko**, S.B. Ubizskii, I.I. Syvorotka, N.V. Martyniuk, I.M. Syvorotka // Radiation Measurements. -2007. -Vol. 42, Issues 4-5. -P. 843-846. (**Q2, IF-1.114**)
(Здобувач брав участь у постановці задачі, виконав вимірювання температурних залежностей інтенсивності свічення, кривих термостимульованої люмінесценції, а також провів інтерпретацію одержаних результатів, запропонував механізми рекомбінаційних процесів)
25. Optical observation of the recharging processes of manganese ions in $YAlO_3$:Mn crystals under radiation and thermal treatment / Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, D. Sugak, **A. Luchechko**, M. Berkowski, S. Warchol, R. Jakiela // Journal of Physics: Condensed Matter. -2006. -Vol. 18, № 23. -P. 5389-5403. (**Q1, IF-2.2**)
(Здобувачу належать результати впливу співлегування іонами Si^{4+} на спектри свічення при збудженні X-променями,, інтерпретація одержаних результатів)

Статті у реферованих фахових виданнях

26. Люмінесценція кристалів β-Ga_2O_3, легованих хромом / **А.П. Лучечко**, В.І. Васильців, Л.В. Костик, О.В. Цвєткова, Б.В. Павлик // Журнал фізичних досліджень. – 2019. – Т. 23, № 3. – Р. 3301(1-6). (**Scopus)**
(Дисертанту належить постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень, інтерпретація одержаних результатів, висновки роботи)

27. Thermally stimulated luminescence and conductivity of β-Ga_2O_3 crystals / **A. Luchechko,** V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2019. – Vol. 11, No 3, – P. 03035 (1-7). (**Scopus)**
(Дисертант брав участь у постановці задачі, вимірюваннях кривих ТСЛ та ТСП, інтерпретації одержаних результатів; йому належать висновки роботи)
28. Термостимульована люмінесценція та термостимульована деполяризація шпінелей $MgGa_2O_4$ / О.П. Кравець, Р.М. Лис, О.В. Цвєткова, **А.П. Лучечко**, Б.В. Павлик // Журнал фізичних досліджень. – 2018. –Т. 22. – Р. 1602(1-7). (**Scopus)**
(Дисертанту належить постановка задачі, брав участь у вимірюваннях кривих ТСЛ, інтерпретації одержаних результатів, запропонував механізм виникнення ТСЛ)
29. Елементно-фазові та структурні дослідження полікристалічних поверхонь сполук системи β-Ga_2O_3-SnO_2 / П.В. Галій, В.І. Васильців, **А.П. Лучечко**, П. Мазур, Т.М. Ненчук, О.В. Цвєткова, І.Р. Яровець // Журнал нано- та електронної фізики**.** – 2018. – т. 10, № 5. – С. 05039-1 – 05039-8. (**Scopus)**
(Дисертант брав участь у постановці задачі та інтерпретації одержаних результатів)
30. **Лучечко А.П.** Структурні та оптико-люмінесцентні характеристики керамік $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} / **А.П. Лучечко**, О.П. Кравець, О.В. Цвєткова // Журнал Нано- та Електронної Фізики. – 2017. – Том 9. – С. 01003(1-6). **(Scopus)**.
(Дисертанту належить постановка задачі, брав участь у вимірюваннях спектрів люмінесценції, інтерпретації одержаних результатів, сформулював висновки роботи)
31. Рекомбінаційна люмінесценція у полікристалах гадоліній галієвого гранату активованого іонами Tb^{3+} / **А. Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова, Б. Павлик // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Том 54. – С. 51-63.
(Дисертанту належить постановка задачі, вимірювання спектрів люмінесценції та кривих ТСЛ, інтерпретація одержаних результатів, механізми рекомбінаційних процесів, висновки роботи)
32. Люмінесцентна спектроскопія іонів Tb^{3+} у полікристалах гадоліній-галієвого гранату / Л. Костик , **А. Лучечко**, О. Цвєткова, Т. Теплий // Електроніка та інформаційні технології. – 2013. -Вип.3. –С. 47–53.
(Дисертантом виконана постановка експерименту та вимірювання спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції,, а також проведена інтерпретація одержаних результатів)
33. Цвєткова О. Отримання та спектрально-люмінесцентні властивості нанокристалічного гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$, легованого йонами Tb^{3+} / О. Цвєткова, Л. Костик, **А. Лучечко** // Електроніка та інформаційні технології. – 2012. – Вип.2. – С.65–70.
(Дисертантом виконана постановка експерименту та вимірювання спектрів люмінесценції при фото- та Х-променевому збудженнях, а також проведена інтерпретація одержаних результатів)

34. Глибокі рівні захоплення в кристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ з домішкою хрому / Л.В. Костик, Я.М. Захарко, О.В. Цвєткова, **А.П. Лучечко**, М.Р. Панасюк // Фізика і хімія твердого тіла. -2007. -Т.8, № 4. -С. 723-728
(Дисертантом виконана постановка експерименту та вимірювання кривих ТСЛ, а також проведена інтерпретація одержаних результатів, розраховано енергії активації)

Патенти України

35. Пат. № 123932 Україна, МПК C01G 15/00, H01L 31/08. Матеріал для фотоелектричних приймачів УФ-випромінювання / **Лучечко А.П.**, Васильців В.І., Цвєткова О.В., Костик Л.В., Шпопюк Я.О. Заявник і власник - Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201710247, заявл. 23.10.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.
(Дисертант брав участь у постановці експерименту, вимірюваннях електричних характеристик фоторезисторів на базі оксиду галію)

Матеріали конференцій, індексовані SCOPUS та/або Web of Science

36. Effect of Deep Trap Levels on Green Luminescence in β-Ga_2O_3 / V. Vasyltsiv, **A. Luchechko**, L. Kostyk, B. Pavlyk // Proceedings of the XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019). – September 16-18, 2019. – Lviv, Ukraine. – P. 303 – 306.
(Дисертант брав участь у вимірювання кривих ТСЛ, їх опрацюванні, а також інтерпретації одержаних результатів)
37. Luminescence and Nanopores in Spinel $ZnGa_2O_4$ Ceramics Doped with Mn^{2+} Ions / O. Kravets, O. Zaremba, Ya. Shpotyuk, **A. Luchechko**, K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, O. Shpotyuk // Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018). – September 9-14, 2018. – Zatoka, Ukraine. – Part 1, P. 01SPN60-1-4.
(Дисертант брав участь у постановці задачі, вимірюваннях люмінесцентних характеристик полікристалів та їх інтерпретації)
38. Growth and luminescent properties of $Lu_3(Ga,In)_5O_{12}:Eu^{3+}$ epitaxial films / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko and I.M. Syvorotka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2014): Book of Conference Proceedings, 26-30 May, 2014 – Lviv, Ukraine, 2014. – P. 151-152.
(Здобувачу належить результати спектрально-кінетичних досліджень і їхня інтерпретація, висновки роботи. Брав участь у постановці задачі.)
39. Luminescence of Bi^{3+} Ions in GGG Epitaxial Films / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko and I.M. Syvorotka // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2012): Proceedings, 3-7 September, 2012 – Lviv, Ukraine, 2012. – P. 215-216.
(Здобувачу належить постановка задачі, результати люмінесцентних досліджень, інтерпретація результатів, висновки роботи)

Матеріали та тези доповідей на конференціях

40. Nanoscale multi-experimental investigation of Eu^{3+} and Mn^{2+} co-doped $ZnGa_2O_4$ and $MgGa_2O_4$ phosphors / O. Kravets, O. Zaremba, Ya. Shpotyuk, **A. Luchechko**, K. Szmuc, J. Cebulski, A. Ingram, O. Shpotyuk // 7th International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019): Book of Abstracts, 27-30 August 2019. - Kyiv, Ukraine, 2019. - P. 595.
41. Luminescence Properties and Decay Kinetics of Mn^{2+} and Eu^{3+} Ions in $MgGa_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$ Ceramics / D. Sugak, **A. Luchechko**, N. Martynyuk, O. Kravets, A.I. Popov, S. Ubizskii // International Conference of Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2018): Book of Abstracts, 2-5 October 2018. – Riga, Latvia, 2018. – P. 161.
42. Compact TL-OSL reader for YAP:Mn detectors / D. Afanassyev, V. Rabyk, Ya. Zhydachevskyy, **A. Luchechko**, S. Ubizskii // 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2018): Book of Abstracts, 9-14 September 2018. – Prague, Czech Republic, 2018. – P. 190.
43. Studies of Mn^{2+}-doped $MgGa_2O_4$ phosphor for TL and OSL dosimetry / **A. Luchechko**, Ya. Zhydachevskyy, D. Maraba, S. Ubizskii, E. Bulur, O. Kravets // The Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (PS-IWASOM): Book of Abstracts, 9-14 July 2017. – Gdańsk, Poland, 2017. – P. 149.
44. Pulsed OSL readout of detectors based on $YAlO_3$: Mn crystals / Y. Zhydachevskyy, **A. Luchechko**, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // Fifth international conference on radiation and applications in various fields of research (RAD-2017): Book of Abstracts, 12-16 June 2017. – Budva, Montenegro, 2017. – P. 173.
45. Deep levels in β-Ga_2O_3 single crystals doped with Mg^{2+} ions / **A. Luchechko,** V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2017): Book of Abstracts, May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 56.
46. Luminescent and structural studies of $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders doped with different concentrations of Yb^{3+} ions / I.I. Syvorotka, **A.P. Luchechko**, D.Yu. Sugak, L.O. Vasylechko, Ya.A. Zhydachevskii, S.B. Ubizskii, A. Suchocki // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2017): Book of Abstracts, May 29 – June 2, 2017. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 89.
47. The effect of annealing and ytterbium concentrations on the spectral and structure characteristics of $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders / I.I. Syvorotka, **A.P. Luchechko**, D.Yu. Sugak, L.O. Vasylechko, Ya.A. Zhydachevskii, S.B. Ubizskii, A. Suchocki // International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017): Book of Abstracts, 23-26 August, 2017. – Chernivtsi, Ukraine, 2017. – P. 312.
48. Optical bleaching in YAP single crystals doped with manganese ions // **A. Luchechko**, Ya. Zhydachevskii, M. Glowacki, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // 19th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM2016.- July 10 - 15, 2016. - Lion, France, 2016. - Tu-P-51.

49. **Luchechko A.** Luminescence investigations of $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} and $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+}, Eu^{3+} compounds with spinel structure / **A. Luchechko**, O. Kravets, I. I. Syvorotka // 19th Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids DPC2016.- July 17-22, 2016. - Paris, France, 2016. – P. 109.
50. Green emitting $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} nanoparticles phosphor: synthesis, structure and luminescence / **A. Luchechko**, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova**,** O. Kravets // International research and practica conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO2016. - August 24-27, 2016. - Lviv, Ukraine, 2016. – P. 392.
51. Time-resolved luminescence studies of Mn^{2+} ions in $YAlO_3$ / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, D. Maraba, N. Martynyuk, M. Glowacki, E. Bulur, S. Ubizskii, M. Berkowski, A. Suchocki // 18th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD-18).- July 3-8, 2016. -Munich, Germany, 2016. – MAT-P-37.
52. Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі, активовані іонами Mn^{2+} / О. Кравець, **А. Лучечко**, Л. Костик, О. Цветкова, О. Тузяк // Матеріали VII-ої Українсько-польської науково-практичної конференції “Електроніка та інформаційні технології” (ЕлІТ-2015), 27-30 серпня 2015 р., − Львів-Чинадієво, Україна, 2015. – С.181-184.
53. Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions in $MgGa_2O_4$ spinel / **A. Luchechko**, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015): Book of Abstracts, 20-25 September, 2015. Tartu, Estonia, 2015. – Tu-P-42.
54. Dosimetry application of the $YAlO_3$:Mn based materials / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, N. Martynyuk, A. Morgun, A. Barcz, S. Ubizskii, V. Chumak, M. Berkowski, A. Suchocki // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015):Book of Abstracts, 20-25 September, 2015. Tartu, Estonia, 2015. – WE-P-37.
55. **Luchechko A.** Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions in $Lu_3Ga_5O_{12}$ garnet / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, I.M. Syvorotka // The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM 2015): Book of Abstracts, 31st August - 4th September, 2015. Budva, Montenegro, 2015. – P. 238.
56. TL/OSL detectors based on $YAlO_3$:Mn crystals and ceramics / Ya. Zhydachevskii, **A. Luchechko**, N. Martynyuk, M. Berkowski, S. Ubizskii, A. Suchocki // Third International Conference on radiation and applications in various fields of research (RAD 2015): Book of Abstracts, 8-12 June, 2015. Slovenska Plaza, Bubva, Montenegro, 2015. – P. 157.
57. Luminescence spectroscopy of $MgGa_2O_4$ spinel co-doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions / **A. Luchechko**, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS 2015): Book of Abstract, 12 – 15 September, 2015. − Lviv. Ukraine, 2015.− P.42.
58. Кравець О. Люмінесцентні властивості $MgGa_2O_4$ зі структурою шпінелі, активовані іонами Eu^{3+} / О. Кравець, **А.Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (ЕВРИКА-2015): Тези доповідей, Львів, 13–15 травня 2015. – Львів, Україна, 2015. – С. В9.

59. Спектральні характеристики іонів Tb^{3+} в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ / О. Павлюк, **А.Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014: Тези доповідей, Львів, 15–17 травня 2014. – Львів, Україна, 2014. - С.72.
60. Kostyk L.V. Luminescence characteristics of Tb^{3+} doped nano- and polycrystalline ceramics of $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet / L.V. Kostyk, **A.P. Luchechko**, O.V. Tsvetkova // 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014): Book of Abstracts, 13-18 July, 2014. – Wroclaw, Poland, 2014. – P. 75.
61. Kostyk L. Photoluminescence of Tb^{3+} ions in nanocrystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$ / L. Kostyk, **A. Luchechko**, O.Tsvetkova // The XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Book of Proceedings. May 20 – 25, 2013. − Ivano-Frankivsk, Ukraine. 2013. − P. 391.
62. Рибак С. Вплив відновного відпалу на оптико-люмінесцентні властивості плівок YAG: Yb / С. Рибак, **А. Лучечко,** І. Сиворотка // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013: Тези доповідей, Львів, 15-17 травня 2013. – Львів, Україна, 2013. – В2.
63. Growth and luminescent properties of Eu-doped epitaxial films based on $Lu_3Ga_5O_{12}$ for X-ray converter / I.I. Syvorotka, **A. Luchechko**, I.M. Syvorotka, Ya. Zakharko // 8-th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR-2012) : Book of Abstracts, 10-14 September, 2012. – Halle (Saale), Germany, 2012. – P-Thu-27.
64. Kostyk L. Rekombination luminescence in $Gd_3Ga_5O_{12}$ polycrystalline ceramics doped with Tb^{3+} / L. Kostyk, **A. Luchechko**, O. Tsvetkova // The XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS) : Book of Abstract, September 12 – 15, 2012. − Lviv, Ukraine, 2012.− P.87.
65. Люмінесцентна спектроскопія європію в полікристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ / В. Родич, **А. Лучечко**, Л. Костик, О. Цвєткова // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012: Тези доповідей, Львів, 19–22 квітня 2012. – Львів, Україна, 2012. - С.11.
66. **Лучечко А.** Рекомбінаційна люмінесценція в полі- та нанокераміках $Gd_3Ga_5O_{12}$ легованих іонами Tb^{3+} / **А. Лучечко**, Л.Костик, О.Цвєткова // Матеріали IV науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2012): Тези доповідей, 30 серпня-2 вересня 2012. − Львів-Чинадієво, 2012. − С.148-149.
67. Synthesis and investigations of gadolinium-gallium garnet nanomaterials / B.Pavlyk, O.Tsvetkova, S.Varvarenko, **A.Luchechko**, L.Kostyk // XIII Міжнар. конф. з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (МКФТТПН-XIII) : Тези доповідей, 16-21 травня 2011. – Івано-Франківськ, 2011. – P. 290.
68. Peculiarities of Yb^{3+} luminescence in LPE grown $Y_3Al_5O_{12}$ epitaxial films / **A.Luchechko**, I.I.Syvorotka, S.Ubizskii, Ya.Zhakharko, I.M. Syvorotka // IV International Workshop "PHYSICAL ASPECTS OF THE LUMINESCENCE OF

COMPLEX OXIDE DIELECTRICS" (LOD 2011) : Book of Abstract, Oct. 3-8, 2011. – Partenit, Ukraine, 2011. – P. 450.

69. Syvorotka I.I. Comparison optical-luminescent properties of GGG:Cr,Mg films grown by LPE method from PbO and Bi_2O_3 based flux / I.I.Syvorotka, **A. Luchechko**, Y.Zakharko, I.M.Syvorotka. // Матеріали Всеукр. наук.-технічна конф. з міжнар. участю “ Лазерні технології. Лазери та їх застосування”: тези доповідей, 21-24 червня 2011. –Трускавець, Україна. – P.39-40.
70. Luminescence of Nanocrystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$ Powders / **A. Luchechko**, S. Varvarenko, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A. Vas’kiv // XVI International seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS’10) / Book of Abstract, 6–9 June 2010. Lviv, Ukraine, 2010. – P. 78.
71. Optical-luminescent studies of $Gd_3Ga_5O_{12}$ epitaxial films doped with chromium and magnesium ions / **A. Luchechko**, I.I. Syvorotka, Ya. Zakharko, I.M. Syvorotka, D. Sugak // 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010) / Book of Abstract, 12–16 July 2010. Pecs, Hungary, 2010. – P. 193.
72. Optical absorption and luminescence of chromium doped $Gd_3Ga_5O_{12}$ epitaxial films / Ya. Zakharko, I.I. Syvorotka, **A. Luchechko**, I.M. Syvorotka, D. Sugak, M. Vakiv // International Scientific Workchop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2009)” : Book of Abstracts, 22-26 June, 2009. – Lviv, Ukraine, 2009. – P. 86.
73. Thermo- and Photostumilated Processes in $Gd_3Ga_5O_{12}$ ceramics / L. Kostyk, **A. Luchechko**, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova // 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials / Book of Abstracts, 31 August-6 September, 2008. - Lviv, Ukraine, 2008. – P.108-109.
74. **Лучечко А.** Люмінесцентні властивості епітаксійних плівок $Gd_3Ga_5O_{12}$:Cr, Mg. / **А. Лучечко**, І. Сиворотка, Ю. Кісіль // Тези міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2008. 19-21 травня 2008. Львів, Україна. - 2008. – D4.
75. Synthesis and TSL study of $Gd_3Ga_5O_{12}$ ceramics / L. Kostyk, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, **A. Luchechko** // International Conf. Crystal materials 2007 (ICCM 2007) / Book of Abstracts, September 17-20, 2007. – Kharkov, Ukraine. 2007.-P.91.
76. Deep traps in $Gd_3Ga_5O_{12}$ garnet doped with Yb and Cr / **A. Luchechko**, Ya. Zakharko, L. Kostyk, O. Tsvetkova // 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR’ 2006) / Book of Abstracts. - June 19-23, 2006. –Lviv, Ukraine. -2006. – P.197.

АНОТАЦІЯ

Лучечко А.П. Нерівноважні електронні фото- та термостимульовані процеси в оксидних матеріалах функціональної електроніки на основі галію та алюмінію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. –

Львівський національний університет імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної наукової проблеми – з'ясуванню особливостей фото- та термостимульованих електронних процесів, зокрема, встановленню механізмів люмінесценції та перенесення енергії збудження, вивченню природи рівнів захоплення та центрів рекомбінації носіїв заряду в оксидах на основі галію та алюмінію, легованих іонами перехідних (Cr^{3+}, Mn^{2+}) та рідкісноземельних (Tb^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}) металів.

Встановлено роль структурних дефектів та домішкових іонів у формуванні центрів люмінесценції, створенні плитких та глибоких рівнів захоплення електронів, перенесенні заряду та енергії до центрів свічення. Визначено енергії температурного гасіння люмінесценції та глибини залягання пасток.

Запропоновано зонну модель локальних енергетичних рівнів в монокристалах β-Ga_2O_3, яка пояснює спостережувані залежності виходу домішкового свічення, механізми термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) та фотопровідності. Показано, що галати магнію та цинку $(Zn,Mg)Ga_2O_4$, одночасно леговані іонами Eu^{3+} та Mn^{2+}, можна використати як люмінофори в світлодіодах оскільки вони дозволяють керувати кольором свічення за рахунок зміни довжини хвилі збудження та/або концентрації активатора. Встановлено вплив технології синтезу кристалофосфору $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} на ефективність його фотолюмінесценції в зеленій ділянці спектра. Запропоновано механізми гасіння фотолюмінесценції $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+} у ближній ІЧ ділянці спектра. Встановлено, що високотемпературні максимуми ТСЛ в оксидах на основі галію, пов'язані з кисневими вакансіями. Показано, що глибокі пастки є стабільними в часі та можуть використовуватись для дозиметрії іонізуючого випромінювання. При цьому плиткі пастки є відповідальними за тривале післясвічення галатів.

Значна увага приділена вивченню явища оптично-стимульованої люмінесценції (ОСЛ) в галатах магнію і цинку, а також ортоалюмінату ітрію ($YAlO_3$), активованих іонами Mn^{2+}. Показано, що під дією іонізуючого випромінювання в матеріалах генеруються електрони і дірки, які захоплюються на глибоких пастках. Зчитування дози опромінення здійснюється при оптичній стимуляції в неперервному або імпульсно-модульованому режимі. Величина сигналу ОСЛ пропорційна поглиненій дозі.

Отримані в роботі результати можна використати для прогнозованої модифікації люмінесцентних та електричних властивостей оксидних матеріалів функціональної електроніки на основі галію та алюмінію шляхом зміни дефектної структури, типу та концентрації домішок, що є важливим для практичного застосування.

Ключові слова: фото- та термостимульовані процеси, люмінесценція, фотопровідність, перенесення енергії збудження, оксиди, перехідні метали, рідкісноземельні елементи, центри захоплення та рекомбінації носіїв заряду, плиткі та глибокі пастки, люмінофори, ОСЛ дозиметрія.

АННОТАЦИЯ

Лучечко А.П. Неравновесные электронные фото- и термостимулированные процессы в оксидных материалах функциональной электроники на основе галлия и алюминия. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Министерство образования и науки Украины, Львов, 2020.

Диссертация посвящена решению актуальной научной проблемы – выяснению особенностей фото- и термостимулированных электронных процессов, в частности, установлению механизмов люминесценции и переноса энергии возбуждения, изучению природы уровней захвата и центров рекомбинации носителей заряда в оксидах на основе галлия и алюминия, легированных ионами переходных (Cr^{3+}, Mn^{2+}) и редкоземельных (Tb^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}) металлов.

Установлена роль структурных дефектов и примесных ионов в формировании центров люминесценции, создании мелких и глубоких уровней захвата электронов, переносе заряда и энергии к центрам свечения. Определены энергии температурного тушения люминесценции и глубины залегания ловушек.

Предложено зонную модель локальных энергетических уровней в монокристаллах β-Ga_2O_3, которая объясняет наблюдаемые зависимости выхода примесного свечения, механизмы возникновения термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и фотопроводимости. Показано, что галаты магния и цинка $(Zn,Mg)Ga_2O_4$, одновременно легированные ионами Eu^{3+} и Mn^{2+}, можно использовать в качестве люминофоров в светодиодах, поскольку они позволяют управлять цветом свечения за счет изменения длины волны возбуждения и/или концентрации активатора. Установлено влияние технологии синтеза кристаллофосфоров $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+} на эффективность его фотолюминесценции в зеленой области спектра. Предложены механизмы тушения фотолюминесценции $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+} в ближней ИК области спектра Установлено, что высокотемпературные максимумы ТСЛ в оксидах на основе галлия, связанные с кислородными вакансиями. Показано, что глубокие ловушки устойчивы во времени и могут использоваться для дозиметрии ионизирующего излучения. При этом мелкие ловушки ответственны за длительное послесвечение галатов.

Значительное внимание уделено изучению явления оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ) в галатах магния и цинка, а также ортоалюминате иттрия ($YAlO_3$), активированных ионами Mn^{2+}. Показано, что под действием ионизирующего излучения в материалах генерируются электроны и дырки, которые захватываются на глубоких ловушках. Считывание дозы облучения осуществляется при оптической стимуляции в непрерывном или импульсно-модулированном режиме. Величина сигнала ОСЛ пропорциональна поглощенной дозе.

Полученные в работе результаты можно использовать для прогнозируемой модификации люминесцентных и электрических свойств оксидных материалов

функциональной электроники на основе галлия и алюминия путем изменения дефектной структуры, типа и концентрации примесей, что важно для практического применения.

Ключевые слова: фото- и термостимулированные процессы, люминесценция, фотопроводимость, перенос энергии возбуждения, оксиды, переходные металлы, редкоземельные элементы, центры захвата и рекомбинации носителей заряда, мелкие и глубокие ловушки, люминофоры, ОСЛ дозиметрия.

ABSTRACT

Luchechko A.P. Non-equilibrium electronic photo- and thermally stimulated processes in oxide materials of functional electronics based on gallium and aluminum. – Manuscript copyright.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The dissertation is devoted to solving an important scientific problem related to clarifying the photo- and thermally stimulated electronic processes features, in particular, establishing the mechanisms of luminescence and excitation energy transfer, studying the nature of trap levels and recombination centers of charge carriers in gallium and aluminum oxides doped with transition (Cr^{3+}, Mn^{2+}) and rare-earth (Tb^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}) metals.

The role of structural defects and impurity ions in the formation of luminescence centers, the creation of shallow and deep levels of electron trapping, the transfer of charge and energy to the centers of luminescence has been established. The energy of luminescence quenching and the depth of traps were determined. It was established that high-temperature maxima of thermostimulated luminescence (TSL) in gallium-based oxides are related to oxygen vacancies.

The spectroscopic characteristics of Cr^{3+} ions in β-Ga_2O_3: 0.05 % Cr^{3+} single crystals were studied in detail in a wide temperature range of 4.5÷300 K. It was found that the luminescence quenching activation energy in the R_1-line (ΔE_1=0,017 eV) correlates with the energy distance split sublevels of metastable ^2E level (142 cm^{-1}, or 0.0176 eV). Quenching of the R_2-luminescence of the Cr^{3+} ions with an activation energy of 0.086 eV is due to the thermal delocalization of the electron from the excited level ^2E to the level $^4T_2$. It was demonstrated that β-Ga_2O_3: Cr^{3+} single crystals is the perspective material for non-contact temperature monitoring within the range 30-250 K. It was shown that the position of the maxima of thermally stimulated conductivity in β-Ga_2O_3 crystals in the temperature range 85–400 K correlates well with the position of TSL maxima of undoped gallium oxide crystals, which indicates the electronic nature of charge carrier trap centers. A model of local energy levels in β-Ga_2O_3 single crystals, which explains

the observed dependences of impurity luminescence yield, mechanisms of TSL and photoconductivity occurrence was proposed.

It was established that the emission of Cr^{3+} ions is presented in all TSL maxima of $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr polycrystals and the spectral composition of the thermostimulated luminescence coincides with the PL spectrum recorded at the corresponding temperature. This indicates that the radiative recombination under the condition of the release of carriers from the trap centers occurs through the same centers of Cr^{3+} as in the modes of PL and stationary radioluminescence. It was demonstrated that the effect of annealing in oxidizing or reducing atmospheres on the luminescence intensity of $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr, Mg single-crystalline films is associated with a change in the ratio of Cr^{3+} and Cr^{4+} ions in the octahedral positions of the garnet structure. The luminescent characteristics of Bi^{3+} ions, which are included in the single-crystalline films $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr and $Gd_3Ga_5O_{12}$: Cr, Mg as components of the flux under the film growth, are analyzed.

It is established that the relative intensity of Tb^{3+} emission in the green spectral region ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ transitions) prevails over the emission in the violet-blue region ($^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ transitions) for the concentration of Tb^{3+} activator 1 mol.% in micro- and nanoceramics of $Gd_3Ga_5O_{12}$: Tb^{3+}. The luminescence efficiency in the green spectral region in $Gd_3Ga_5O_{12}$: 1 mol.% Tb^{3+} nanoceramics increases approximately threefold comparison with the intensity of activator luminescence in polycrystals, which is important when used such nanoceramics as phosphors of green luminescence. Mechanisms for IR photoluminescence quenching in $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+} epitaxial films and nanopowders are proposed. The influence of annealing in the air on the kinetic characteristics of Yb^{3+} ions was studied and the IR photoluminescence quenching concentrations in $Y_3Al_5O_{12}$: Yb^{3+} nanopowders were calculated.

It was revealed that the coordination polyhedron around Eu^{3+} ions is rather distorted or asymmetric, ie Eu^{3+} ions occupy positions with low local symmetry without the center of inversion in the spinel lattice of $MgGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} and $ZnGa_2O_4$: Eu^{3+}, Mn^{2+} polycrystals. An orange glow with dominant $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ electric dipole transitions in Eu^{3+} ions at 593 nm was detected in $Lu_3(Ga, In)_5O_{12}$: Eu^{3+} epitaxial films under the UV excitation. It indicates high symmetry of the local environment of Eu^{3+} ions in such films. It has been shown that magnesium and zinc gallates doped with Eu^{3+} and Mn^{2+} ions can be used as phosphors in LEDs because they allow controlling the color of the emission by changing the excitation wavelength and/or the concentration of the activator.

It is shown that deep traps in $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} та $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} are stable and can be used in dosimetry. At the same time, shallow traps are responsible for the long afterglow of gallates. Considerable attention is paid to the study of the phenomenon of optically stimulated luminescence (OSL) in magnesium and zinc gallates, as well as yttrium orthoaluminate ($YAlO_3$), activated by Mn^{2+} ions. It was shown that, electrons and holes trapped in deep traps are generated in these materials under the exposure of ionizing radiation and take part in OSL. The irradiation dose readout can be realized by optical stimulation in continuous-wave or pulse-modulated modes. Dose dependence of the integrated signal of time-resolved OSL of the $YAlO_3$: Mn^{2+} single crystals demonstrates that the dose-response remains linear at radiation doses up to almost 1 kGy, which is

important for practical application of yttrium orthoaluminate doped with Mn^{2+} ions in the dosimetry of ionizing radiation.

The results obtained in this dissertation can be used for the predicted modification of luminescent and electrical properties of oxide materials of functional electronics based on gallium and aluminum by changing the defective structure, type, and concentration of impurities, which is important for practical application.

Keywords: photo- and thermostimulated processes, luminescence, photoconductivity, excitation energy transfer, oxides, transition metals, rare-earth elements, trap and recombination centers of charge carrier, shallow and deep traps, phosphors, OSL dosimetry.