Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Цибульський Володимир Степанович

УДК 535.372: 535.373.2: 535.376: 535.377:
535.342: 537.9

ФОТО- І ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ В СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ САПФІРУ, ВОЛЬФРАМАТІВ І МОЛІБДАТІВ

Спеціальність: 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Капустяник Володимир Богданович
завідувач кафедри фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Гомоннай Олександр Васильович
завідувач відділу матеріалів функціональної електроніки Інститут електронної фізики НАН України;

доктор фізико-математичних наук, професор
Мягкота Степан Васильович
завідувач кафедри фізики та інженерної механіки Львівського національного аграрного університету.

Захист відбудеться «16» листопада 2016 р. о 15^{30} годині 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 за адресою: 79005 м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий «04» жовтня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої Ради Павлик Б.В.
доктор фіз.-мат. наук, професор

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Оксидні кристали сполук з загальною формулою $AMeO_4$ (A=Ca, Zn, Mg, Pb, Cd; Me=W, Mo) та кристали Al_2O_3:Ti володіють унікальними фізичними властивостями, які визначають їхнє широке застосування. Вольфрамати традиційно використовують як детектори радіаційного випромінювання через їхню високу сцинтиляційну ефективність та радіаційну стійкість. Молібдати протягом десятиліть використовували в оптоелектроніці. Сапфір, завдяки стійкості до агресивних середовищ, радіації, високої температури, механічних напружень, набув широкого застосування в оптиці, авіації, космічній індустрії, медицині, ювелірному виробництві тощо. Нещодавно зацікавлення цими матеріалами зросло у зв'язку з потенційною можливістю їхнього використання в кріогенних експериментах, пов'язаних з реєстрацією рідкісних подій. Насамперед це стосується вивчення взаємодії частинок з темною речовиною, безнейтринного подвійного бета-розпаду та радіоактивного розпаду дуже довгоживучих ядер. Реєстрація таких рідкісних подій є актуальною проблемою сучасної фізики елементарних частинок. Очікується, що ідентифікація цих подій надасть доказ існування нових фундаментальних частинок, а також розширить наше розуміння того, як побудований Всесвіт. Надзвичайно важливим у таких експериментах є те, що завдяки використанню сцинтиляційних кристалів є можливість ідентифікувати вид взаємодії частинки і відкинути випадкові події, спричинені радіаційним фоном. Це досягається за рахунок одночасної реєстрації фононів і сцинтиляцій, які виникають у матеріалі при зіткненні з частинками або з квантами високих енергій.

Традиційні сцинтиляційні матеріали на основі кристалів NaI:Tl, CsI:Tl, CsI:Na, $Bi_4Ge_3O_{12}$, $YAlO_3$:Ce та інші, непридатні для таких досліджень, оскільки за своєю природою мають неприйнятний рівень власної радіоактивності. Крім цього, світловий вихід люмінесценції активованих кристалів часто зменшується з пониженням температури, що також є вагомим недоліком. Тому пошук, визначення параметрів і оптимізація властивостей перспективних сцинтиляційних матеріалів для кріогенних детекторів є надзвичайно важливим завданням для реалізації масштабних експериментів з реєстрації рідкісних подій.

Кристали вольфраматів та молібдатів, завдяки достатньо високому світловому виходу люмінесценції при низьких температурах, ізотопному складу, добрим механічним властивостям, можуть бути використані для експериментального пошуку рідкісних подій. Передбачають, що саме ^{100}Mo є найбільш перспективним ізотопом для виявлення безнейтринного подвійного бета-розпаду ($0\nu2\beta$). Тому кристали з родини молібдатів привертають особливу увагу з огляду на їхнє використання у кріогенних сцинтиляційних детекторах для реєстрації $0\nu2\beta$-розпаду.

Відомо, що неактивовані кристали сапфіру є хорошим фононним детектором, а кристали сапфіру, леговані титаном, використовують як лазерний матеріал та характеризуються свіченням у червоній ділянці спектра. Зважаючи на сказане, доцільно припустити, що кристали сапфіру, леговані титаном, також можна використати для експериментального пошуку рідкісних подій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота була виконана у лабораторіях Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень, кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету та Науково-навчального центру "Фрактал" Львівського національного університету імені Івана Франка. Частину результатів отримано підчас виконання робіт з держбюджетних тем: Нт-87Ф "Модифікація оптико-спектральних і електрофізичних властивостей наноструктурованих оксидних фосфорів і кристалічних фероїків" (номер державної реєстрації №0106U001327), Нт-41П "Особливості структури і розмірні ефекти в монокристалічних, тонкоплівкових і наноструктурованих фероїках і оксидних фосфорах" (номер державної реєстрації №0109U002091) та Нт-10П "Багатофункціональні монокристалічні, композитні і наноструктуровані матеріали на основі широкозонних фосфорів і фероїків" (номер державної реєстрації № 0115Г003254).

Мета дисертаційної роботи полягала у виявленні особливостей оптико-спектральних та термоактиваційних властивостей молібдатів кальцію і цинку, сапфіру з різною концентрацією легуючої домішки йонів титану, вивченні структури та люмінесцентних властивостей подвійної системи $(1\text{-}x)MgMoO_4$–$xMgWO_4$, впливу високотемпературного відпалу кристалів молібдату кальцію в атмосфері кисню на їхні оптико-спектральні та термоактиваційні властивості.

Щоб досягнути мети роботи, розв'язували такі **завдання:**

– порівняння оптико-спектральних та термоактиваційних властивостей молібдату кальцію та цинку;
– дослідження температурної еволюції спектрів люмінесценції кристалів молібдату кальцію та цинку;
– аналіз кривих термостимульованої люмінесценції, струмів термостимульованої деполяризації і провідності кристалів молібдату кальцію і цинку та співставлення їх з температурною еволюцією спектрів люмінесценції;
– вивчення впливу високотемпературного відпалу кристалів молібдату кальцію в атмосфері кисню на оптико-спектральні та термолюмінесцентні властивості;
– дослідження спектрів люмінесценції подвійної системи $(1\text{-}x)MgMoO_4$–$xMgWO_4$, де x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 та 1,0 за кріогенних температур;
– дослідження впливу поступового заміщення катіонів молібдену вольфрамом на сцинтиляційні характеристики в системі $(1\text{-}x)MgMoO_4$–$xMgWO_4$.
– дослідження та аналіз впливу концентрації домішки іонів титану, внесеної в кристали сапфіру, на спектри люмінесценції, спектри збудження люмінесценції, криві термостимульованої люмінесценції та спектри поглинання.

Об'єктами дослідження були монокристали молібдату кальцію і цинку; кристали сапфіру, леговані йонами титану (з концентраціями 10^{-5}, 5×10^{-5}, 10^{-4}, 5×10^{-4} та 10^{-3} моль); порошкові зразки подвійної системи $(1\text{-}x)MgMoO_4$–$xMgWO_4$, де x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 та 1,0.

Предмет дослідження – механізми абсорбції і випромінювання світла; сцинтиляційні характеристики за кріогенних температур; термоактиваційні процеси, зумовлені нерегулярністю структури і точковими дефектами;

концентраційна залежність оптико-спектральних та термоактиваційних властивостей досліджуваних матеріалів.

Наукова новизна отриманих результатів. Основні результати цієї роботи є оригінальними, зокрема вперше отримано такі наукові результати:

– встановлено співвідношення світлових виходів люмінесценції досліджуваних кристалів молібдату кальцію та цинку і відомого сцинтилятора вольфрамату кальцію під дією рентгенівського збудження за температури 10 К.
– для кристалів молібдату кальцію та цинку за положенням максимумів на кривих термостимульованої люмінесценції, струмів термостимульованої деполяризації та провідності, досліджених у температурному діапазоні 100-350 К, розраховано глибини залягання рівнів пасток та енергії реорієнтації диполів.
– встановлено, що світловий вихід $MgWO_4$ за кімнатної температури складає (90±15) % світлового виходу $ZnWO_4$.
– досліджено спектри люмінесценції та збудження люмінесценції кристалів сапфіру з широким набором значень концентрації домішки йонів титану, за температури 10 К.
– запропоновано модель Ti^{4+}-F– центру для пояснення механізму випромінювання смуги люмінесценції при 420 нм зі зміною концентрації домішки йонів титану в кристалах сапфіру.

Практичне значення одержаних результатів: встановлено, що високотемпературний відпал кристалів молібдату кальцію в атмосфері кисню може бути використаний для підвищення світлового виходу люмінесценції. Показано, що оксидні кристали молібдатів кальцію, цинку, вольфрамату магнію та кристали сапфіру, леговані титаном, завдяки своїм сцинтиляційним характеристикам можуть бути використані, як чутливий матеріал кріогенного фонон-сцинтиляційного детектора для реєстрації слабовзаємодіючих масивних частинок темної речовини, безнейтринного подвійного бета-розпаду, дослідження радіоактивного розпаду ядер з дуже тривалим часом життя.

Особистий внесок. Описані в праці експериментальні дослідження виконані автором особисто або за його безпосередньою участю. Всі висновки та положення, що становлять суть дисертації, сформульовані автором особисто.

Спільно з професором В.Б. Капустяником обрано напрям досліджень, сформульовані ключові завдання, а також обговорено низку отриманих результатів. У співпраці з доктором В.Б. Михайликом (Diamond Light Source, Оксфорд, Англія) проведено дослідження оптико-спектральних характеристик молібдату цинку та сапфіру, легованого йонами титану, в лабораторії Superlumi (Hasylab, Гамбург, Німеччина). Професор Г. Краус (Оксфордський університет, Англія) допоміг в інтерпретації результатів згаданих вище досліджень. Канд. техн. наук І.М. Сольський (Науково-виробниче підприємство “Карат”, Львів) надав для досліджень кристали молібдату кальцію. Професор Л.О. Василечко допоміг виконати рентгеноструктурні дослідження серії зразків на основі системи $MgMoO_4$-$MgWO_4$. Інженер М.Р. Панасюк передав досвід проведення досліджень люмінесцентних та термоактиваційних характеристик за кріогенних температур. Інженер В.П. Рудик допоміг у вимірюванні спектрів поглинання. У спільних роботах внесок автора в отримані результати є переважаючим і полягав:

– для статей [1, 2] – у підготуванні зразків до експерименту та проведенні експериментального дослідження люмінесцентних властивостей кристалів молібдату цинку, обговоренні та інтерпретації отриманих експериментальних результатів;

– для статей [3, 4, 5] – у постановці задачі, підготуванні зразків до експерименту, дослідженні спектрів рентгенолюмінесценції, сцинтиляційних характеристик, інтерпретації отриманих результатів, написанні статей;

– для статей [6, 7, 8] – у постановці задачі, проведенні експерименту за участю співавторів, інтерпретації отриманих результатів, написанні статей.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були озвучені на звітних конференціях фізичного факультету, семінарах кафедри фізики твердого тіла, Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень, Науково-навчального центру "Фрактал" Львівського національного університету імені Івана Франка та на міжнародних семінарах і конференціях: International Seminar on Physics and Chemistry of Solid, (Lviv, Ukraine, 2006, 2010); International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2009, (Krakow, Poland, 2009); Міжнародній конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА", (Львів, Україна, 2010, 2012, 2013); Міжнародній конференції "Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии ИСМАРТ-2010", (Харьков, Украина, 2010); 2-nd International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", (Kharkiv, Ukraine, 2011); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering "OMEE-2012", (Lviv, Ukraine, 2012); Міжнародній конференції молодих вчених і аспірантів "ІЕФ-2013", (Ужгород, Україна, 2013); 17-th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condenced Matter - ICL2014, (Wroclaw, Poland, 2014).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 8 фахових журналах: "Journal of Applied Physics" (одна стаття), "Журнал фізичних досліджень" (три статті), "Journal of Physics: Condensed Matter" (одна стаття), "IEEE Transactions on Nuclear Science" (одна стаття), "IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record " (одна стаття), "Solid State Phenomena" (одна стаття) та 11 тезах і матеріалах міжнародних конференцій.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 136 сторінок, включаючи 49 рисунків та 4 таблиці. У роботі використано 144 бібліографічні посилання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, вказано на наукову новизну результатів та їхню практичну цінність. Подано інформацію про апробацію основних результатів дослідження та особистий внесок здобувача.

Перший розділ має оглядовий характер і присвячений літературній розвідці відомостей про структуру, сцинтиляційні та оптико-спектральні дослідження. Основну увагу приділено люмінесцентним характеристикам

кристалів з родини молібдатів, вольфраматів та сапфіру. Також описано основні принципи роботи та вимоги до матеріалів для кріогенного фонон-сцинтиляційного детектора (КФСД).

У другому розділі коротко описані методи отримання монокристалів молібдату кальцію, молібдату цинку, сапфіру, легованого йонами титану з різною концентрацією, та порошкоподібних зразків подвійної системи $(1\text{-}x)MgMoO_4$–$xMgWO_4$. Описані методики експериментального дослідження їхніх спектрів люмінесценції, збудження люмінесценції, абсорбційних спектрів, термостимульованих деполяризації (ТСД) і провідності (ТСП1, ТСП2) та часу загасання люмінесценції. У випадку дослідження струмів ТСД та ТСП2 до зразків під час охолодження прикладали стабілізоване електричне поле, а у разі вимірювання струмів ТСП1 охолоджували зразки із закороченими контактами. Реєстрація струмів ТСП1 та ТСП2 відбувалася в процесі нагрівання з прикладеним до зразка електричним полем, а реєстрація струмів ТСД – без прикладеного електричного поля.

Крім цього, викладено методику вимірювання та стабілізації температури під час проведення описаних досліджень з використанням зрідженого азоту та гелію. Подано основні результати апробації методики вимірювання термостимульованої деполяризації і провідності на прикладі монокристалів α- та β-модифікації борату барію (BaB_2O_4) в температурному діапазоні 100–400 К.

Описана установка “Superlumi” в лабораторії “Hasylab” (Гамбург, Німеччина), на якій автор досліджував спектри люмінесценції з використанням синхротронного випромінювання.

Третій розділ присвячений результатам досліджень температурної еволюції спектрів люмінесценції, збудження люмінесценції і поглинання та термоактиваційних властивостей монокристалів молібдату кальцію та цинку. Для досліджень спектрів люмінесценції були використані два типи кристалів молібдату кальцію, вирощених методом Чохральського: кристали без додаткового термохімічного оброблення (перший тип зразків) та кристали, відпалені в протоці атмосфери кисню за температури 1200° С (другий тип зразків). На основі виконаних люмінесцентних досліджень встановлено, що спектральний склад рентгенолюмінесценції двох типів зразків (відпалених та невідпалених) кристалів відрізняється несуттєво. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів молібдату кальцію було апроксимовано за допомогою двох елементарних гаусівських контурів. Високоенергетична смуга люмінесценції (2,43 еВ) зумовлена електронними переходами в комплексі MoO_4^{2-} і віднесена до випромінювання автолокалізованих екситонів. Природа виникнення низькоенергетичної смуги люмінесценції (2,1 еВ) пов’язана з випромінюванням на дефектах кристалічної структури.

У роботі досліджували два типи зразків молібдатів цинку – кристалів, отриманих методом Чохральського – $ZnMoO_4$(I) та кристалів, вирощених низькоградієнтним методом Чохральського – $ZnMoO_4$(II). Спектри рентгенолюмінесценції зразків $ZnMoO_4$(I) у температурному діапазоні 8–300 К були апроксимовані одним елементарним гаусівським контуром. Виникнення цієї смуги люмінесценції віднесено до випромінювальних електронних переходів

перенесення заряду всередині комплексу $[MoO_4]^{2-}$. Спектри люмінесценції зразків $ZnMoO_4$(II) при збудженні фотонами з енергією 6,53 еВ досліджено на установці Superlumi, DESY у Гамбурзі (Німеччина) з використанням синхротронного випромінювання. В спектрах виявлена асиметрична смуга люмінесценції, яку описали двома елементарними гаусівськими контурами, як і у випадку кристалів молібдату кальцію.

Дослідження спектрів збудження люмінесценції як молібдату кальцію, так і молібдату цинку засвідчили, що люмінесценція ефективно збуджується випромінюванням з енергіями, меншими за ширину забороненої зони цих кристалів. Цей факт свідчить про участь дефектів структури у випромінювальних процесах, тому для дослідження природи дефектів було використано низку методів термоактиваційної спектроскопії, які є чутливими до дефектів структури.

Встановлено, що високотемпературний відпал кристалів молібдату кальцію спричиняє зменшення дефектності структури (див. рис. 1). Виявлено, що світловий вихід зареєстрованих максимумів на кривих термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) відпалених кристалів молібдату кальцію та молібдату цинку переважно локалізується у видимій та частково в інфрачервоній ділянках спектра. За виявленими максимумами на кривих ТСЛ кристалів молібдату кальцію та цинку обчислено відповідні енергії залягання пасток.

Експериментально доведено, що максимуми на кривих струмів ТСД та ТСП1 відпалених кристалів молібдату кальцію при 217 К та молібдату цинку ($ZnMoO_4$(I)) при 217 К зумовлені дипольною реорієнтацією. Найімовірніше, що ці максимуми ТСД та ТСП1 пов'язані з переорієнтацією диполів, які виникають через наявність у міжвузлях кристалів молібдату кальцію та цинку йонів Ca^{2+} та Zn^{2+}.

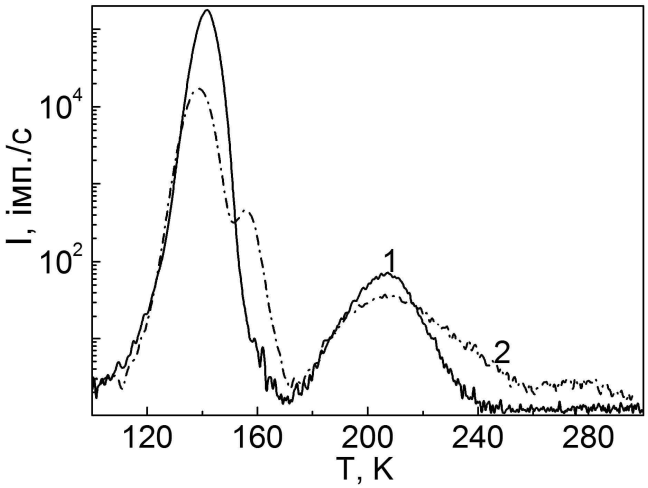

Рис. 1. Криві ТСЛ відпаленого (суцільна лінія – 1) та невідпаленого (штрих-пунктирна лінія – 2) монокристалів молібдату кальцію, побудовані в напівлогарифмічній шкалі

У координатах Арреніуса {ln(I)=f(1/T)} струми ТСД та ТСП1 монокристалів молібдату кальцію на відтинку початкового наростання максимумів за 217 К характеризуються двома прямолінійними ділянками (див. рис 2, вставка). На основі цього було зроблено висновок, що два процеси беруть участь у формуванні максимумів струмів ТСД та ТСП1 при 217 К. Виявлений при 206 К максимум на кривих ТСЛ кристалів молібдату кальцію розміщений у тому ж температурному діапазоні, що й зареєстровані максимуми струмів ТСД та ТСП1. Величини енергій активації (0,64 та 0,78 еВ) для максимумів струмів ТСД та ТСП1 є близькими за значеннями до енергії активації (0,67 еВ), отриманої для максимуму ТСЛ при 206 К.

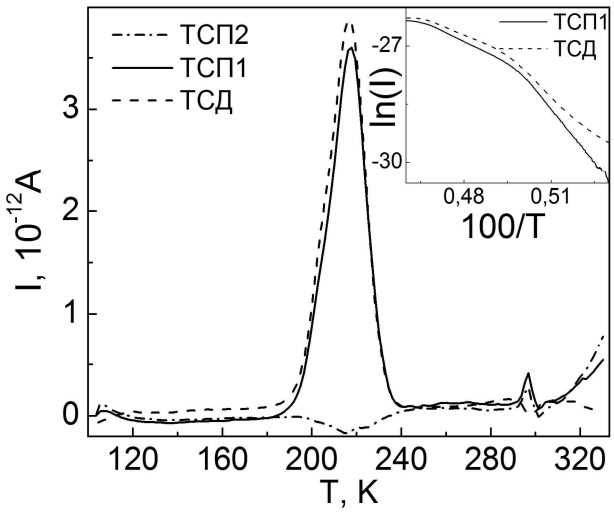

Рис. 2. Струми ТСД (пунктирна лінія), ТСП1 (суцільна лінія) та ТСП2 (штрих-пунктирна лінія) монокристалів $CaMoO_4$

Очевидно, що світловий вихід люмінесценції максимуму ТСЛ при 206 К та переорієнтація диполів у випадку ТСД та ТСП1 визначаються одним процесом у структурі кристала молібдату кальцію.

На кривих струмів термостимульованої провідності, як кристалів молібдату цинку, так і кристалів молібдату кальцію при температурах, вище 320 К, зафіксовано експоненціальне наростання струмів. Цей ефект було пов'язано з появою йонної провідності, спричиненої рухом кисневих вакансій.

На основі дослідження впливу високотемпературного відпалу кристалів молібдату кальцію на їхні спектри поглинання для світла, поляризованого вздовж кристалографічних осей *z* та *x*, виявлено, що відпал кристалів молібдату кальцію для *z*-зрізу спричиняє зникнення широкої смуги поглинання з максимумом при 680 нм, а для *x*-зрізу – суттєво знижує інтенсивності смуги поглинання при ~450 нм. У спектрах поглинання кристалів $ZnMoO_4$(I) виявлено смугу при ~680 нм, яка перекривається зі значно інтенсивнішою смугою при 450 нм. В області фундаментального краю поглинання (310–370 нм) виявлене інтенсивне плече. В роботі обговорена природа виникнення описаних смуг поглинання.

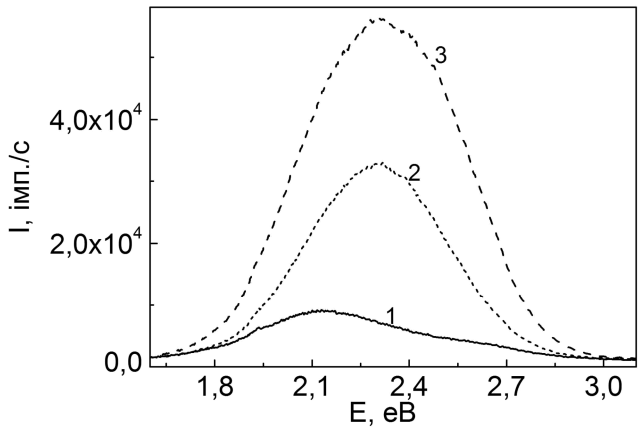

Рис. 3. Спектри рентгенолюмінесценції молібдату цинку (1), невідпаленого молібдату кальцію (2) та відпаленого в атмосфері кисню молібдату кальцію (3) за температури 10 К

Аналіз спектрів люмінесценції, отриманих при однакових умовах за температури 10 К (див. рис. 3), засвідчив, що наслідком високотемпературного відпалу кристалів молібдату кальцію в атмосфері кисню є збільшення світлового виходу люмінесценції на 40 %. Таке зростання світлового виходу пов'язане з підвищенням оптичної прозорості в спектральній області власного свічення. Світловий вихід для молібдату цинку становить ~17 % та 28 % від світлового виходу відпаленого та невідпалених кристалів молібдату кальцію.

У четвертому розділі наведені результати дослідження впливу заміщення вольфраму молібденом на структуру та сцинтиляційні властивості порошкових зразків подвійної системи (1-*x*)$MgMoO_4$–*x*$MgWO_4$. У спектрах

рентгенолюмінесценції серії зразків подвійної системи (1-x)$MgMoO_4$–$x$$MgWO_4$, досліджених за 8 К, виявлено три основні смуги люмінесценції (див. рис. 4). На основі порівняльного аналізу даних рентгенодифракційних досліджень та спектрів рентгенолюмінесценції встановлено, що трьом основним фазам – β-$MgMoO_4$, α-$MgMoO_4$ і вольфрамату $MgWO_4$ в спектрах рентгенолюмінесценції відповідають смуги з максимумами при 520, 590 і 490 нм, відповідно. У спектрах люмінесценції всіх досліджуваних зразків була виявлена характерна вузька лінія при 640 нм. На підставі спектрального розміщення цієї лінії, було зроблено висновок, що ця лінія зумовлена свіченням неконтрольованої домішки Pr^{3+}.

Для зразків $MgWO_4$ з найвищим світловим виходом люмінесценції, в діапазоні від 300 до 9 К, досліджена температурна залежність часу загасання сцинтиляцій, яку було апроксимовано з використанням двох експонент. Виявлено, що дві компоненти часів загасання практично не змінюють свого значення в температурному діапазоні 30–300 К. Різке зростання часу загасання, яке розпочинається за низьких температур (T<30 K), є ознакою власної емісії вольфрамату: вона пов'язана з енергетичною структурою центра свічення, який містить метастабільний енергетичний рівень, розміщений на декілька меВ нижче від рівня випромінювання.

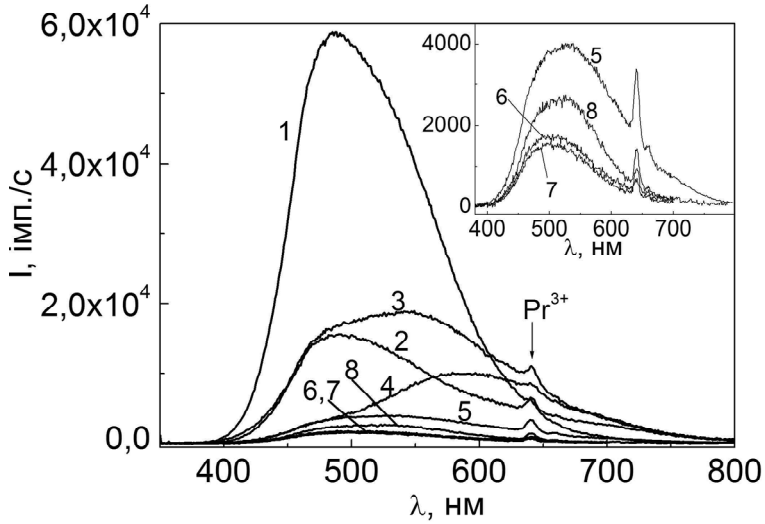

Рис. 4. Спектри рентгенолюмінесценції для зразків (1-x)$MgMoO_4$–$x$$MgWO_4$ при T=8 K: 1 – $MgWO_4$; 2 – $MgMo_{0,1}W_{0,9}O_4$; 3 – $MgMo_{0,5}W_{0,5}O_4$; 4 – $MgMo_{0,7}W_{0,3}O_4$; 5 – $MgMo_{0,9}W_{0,1}O_4$; 8 – $MgMoO_4$; 6 – $MgMo_{0,95}W_{0,05}O_4$; 7 – $MgMo_{0,99}W_{0,01}O_4$

За результатами досліджень спектрів люмінесценції зразків $MgWO_4$ та $ZnWO_4$, проведених за однакових умов, встановлено, що відносний світловий вихід $MgWO_4$ при кімнатній температурі становить 0,90±0,15 порівняно з $ZnWO_4$.

На основі аналізу даних люмінесцентних та рентгенодифракційних досліджень для фази α-$MgMoO_4$ запропонована модель аніонного комплексу, що пояснює надзвичайно великий стоксівський зсув.

П'ятий розділ присвячений вивченню впливу величини концентрації домішки йонів титану, внесеної в кристали сапфіру, на їхні спектри люмінесценції, збудження люмінесценції, абсорбції, термолюмінесцентні та

сцинтиляційні властивості. В спектрах люмінесценції кристалів Al_2O_3:Ti виявлені вже відомі смуги при 290, 325, 420 та 750 нм (див. рис. 5, 6). Аналіз літературних даних засвідчив, що є двозначність що до інтерпретації різними авторами смуги люмінесценції при 420 нм. За однією гіпотезою ця смуга люмінесценції пов'язана з переходами перенесення заряду в іонах Ti^{4+}, а згідно з іншою гіпотезою – з випромінюванням дефектних F^+ або F–центрів (киснева вакансія, яка захоплює один або два електрони). На основі виконаного комплексного дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції кристалів сапфіру, легованих іонами титану з різною концентрацією, за температур 8 та 300 К, встановлено, що зниження інтенсивності смуги люмінесценції при 420 нм з ростом концентрації домішки йонів титану в кристалах Al_2O_3, спричинене конкурентним процесом між кисневими вакансіями та іонами титану Ti^{4+} при захопленні електрона. На основі цього запропонована модель Ti^{4+}-F– центру випромінювання для смуги люмінесценції при 420 нм. Виявлену при 600 нм смугу люмінесценції в кристалах Al_2O_3:Ti з найбільшими значенями концентрації йонів титану, пов'язали з випромінювальними переходами йонів Ti^{4+}.

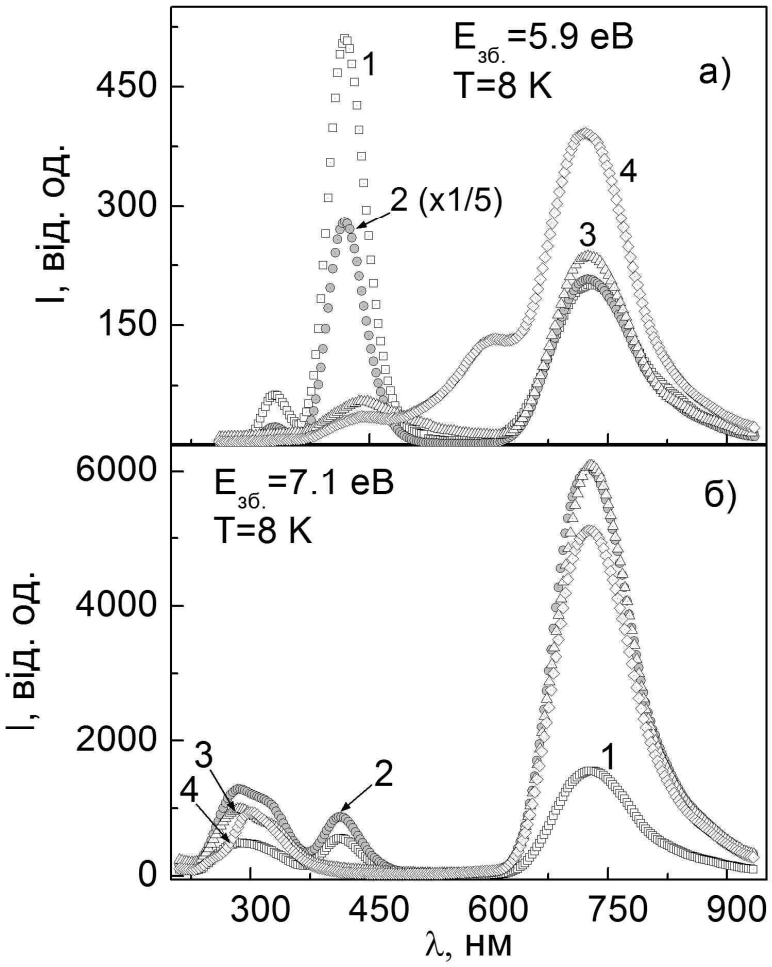

Рис. 5. Спектри люмінесценції кристалів Al_2O_3:Ti з концентраціями титану 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль (4), при 8 К: а) при енергіях фотонів збудження 5,9; б) при енергіях фотонів збудження 7,1 еВ

Дослідження кривих ТСЛ кристалів Al_2O_3:Ti дало змогу виявити зменшення інтенсивності максимумів на кривих ТСЛ зі зростанням концентрації домішки. За виявленими максимумами на кривих ТСЛ розраховані глибини залягання рівнів пасток. Результати спектрального аналізу виявлених максимумів ТСЛ кристалів Al_2O_3:Ti добре корелюють з моделлю Ti^{4+}-F– центру випромінювання смуги люмінесценції при 420 нм.

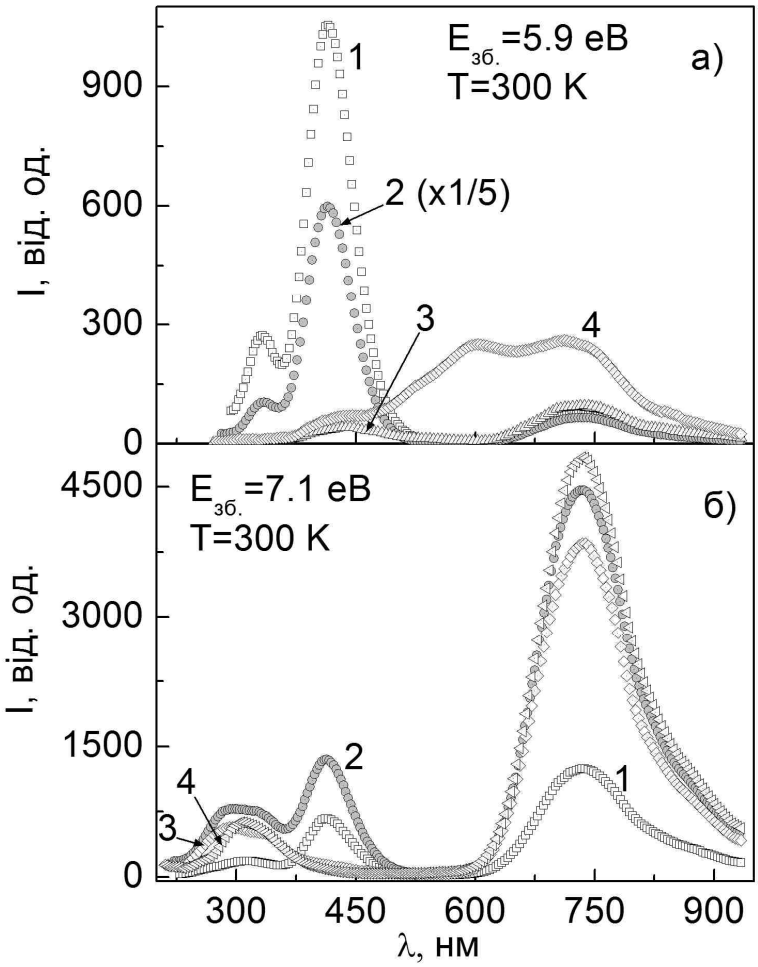

Рис. 6. Спектри люмінесценції кристалів Al_2O_3:Ti з концентраціями титану 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль (4), при 300 К: а) при енергіях фотонів збудження 5,9; б) при енергіях фотонів збудження 7,1 еВ

ВИСНОВКИ

У дисертації описані результати експериментального дослідження оптико-спектральних, термоактиваційних властивостей молібдатів кальцію і цинку, сапфіру з різною концентрацією легуючої домішки йонів титану, а також дослідження структури та люмінесцентних властивостей подвійної системи $(1\text{-}x)MgMoO_4$–$xMgWO_4$, вплив високотемпературного відпалу кристалів молібдату кальцію в атмосфері кисню на їхні оптико-спектральні та термоактиваційні властивості. На основі виконаних експериментальних досліджень можна зробити такі висновки:

1. Виявлено, що світловий вихід люмінесценції кристалів молібдату кальцію за температури 10 К зростає на 40 % у результаті їхнього високо-температурного відпалу в атмосфері кисню. Встановлено, що за температури 10 К світловий вихід люмінесценції досліджуваних кристалів молібдату цинку становить ~17 % світлового виходу відпалених кристалів молібдату кальцію або ~16 % від світлового виходу відомого сцинтилятора вольфрамату кальцію. Зважаючи на це, кристали молібдатів кальцію та цинку є перспективними матеріалом для створення кріогенного детектора, оскільки в їхню структуру можна впровадити ізотоп ^{100}Mo, необхідний для реєстрації безнейтринного подвійного бета-розпаду.
2. Дослідження абсорбційних спектрів засвідчили, що темно-синє забарвлення невідпалених кристалів молібдату кальцію, яке пов'язане з наявністю кисневих вакансій, зникає після високотемпературного відпалу зразків в атмосфері кисню. Однією з можливих причин утворення кисневих вакансій є входження в структуру кристалів іонів молібдену в аномально валентному стані Mo^{5+} та формування $(MoO_4)^{3-}$ або $(MoO_3)^{-}$ центрів поглинання.
3. На основі проведених термоактиваційних досліджень встановлено, що максимуми струмів ТСД, ТСП1 при 217 К для кристалів молібдату кальцію та при 306 К для молібдату цинку пов'язані з реорієнтацією диполів. Встановлений зв'язок між максимумом ТСЛ при 206 К та максимумами ТСД і ТСП1 при 217 К відпалених кристалів молібдату кальцію.
4. За даними люмінесцентних досліджень подвійної системи $MgMoO_4$–$MgWO_4$ виявлено, що заміщення вольфрамату молібденом не приводить до збільшення світлового виходу люмінесценції при T=8 К. Встановлено, що смуги з максимумами при 520, 590 і 490 нм у спектрах рентгенолюмінесценції відповідають трьом фазам – β-$MgMoO_4$, α-$MgMoO_4$, і вольфрамату $MgWO_4$.
5. Встановлено, що смуга люмінесценції при 600 нм у кристалах Al_2O_3, виявлена при великих концентраціях домішки йонів титану в процесі дослідження концентраційної залежності ($10^{-5}\div10^{-4}$ моль) спектрів люмінесценції, може бути зумовлена випромінювальними переходами Ti^{4+}.
6. У результаті аналізу отриманих спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції кристалів Al_2O_3, легованих іонами титану, запропонована модель Ti^{4+}-F– центру, згідно з якою зміна інтенсивності смуги люмінесценції при 420 нм та зміни у спектрах збудження зі зміною концентрації домішки йонів титану, зумовлені випромінювальним розпадом F-центрів, спричиненим захопленням електрона, втраченого йонами Ti^{3+}.

РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В ТАКИХ ПРАЦЯХ

1. Nagornaya L.L. Tungstate and Molybdate Scintillators to Search for Dark Matter and Double Beta Decay / L.L. Nagornaya, F.A. Danevich, A.M. Dubovik, B.V. Grinyov, S. Henry, V. Kapustyanyk, H. Kraus, D.V. Poda, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, M. Panasyuk, O.G. Polischuk, V. Rudyk,

V. Tsybulskyi, I.A. Tupitsyna, Yu.Ya. Vostretsov // IEEE Transactions of Nuclear Science. – 2009. – Vol. 56. – P. 2513–2518.

2. Nagornaya L.L. Oxide Scintillators to Search for Dark Matter and Double Beta Decay / L.L. Nagornaya, F.A. Danevich, A.M. Dubovik, B.V. Grinyov, S. Henry, V. Kapustyanyk, H. Kraus, D. Poda, V.M. Mokina, V.B. Mikhailik, M. Panasyuk, D.G. Polischuk, V. Rudyk, V. Tsybulskyi, L.A. Tupitsyna, Yu.Ya. Vostretsov // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2008. – P. 3266–3271.
3. Mikhailik V.B. Structure, Luminescence and Scintillation Properties of the $MgWO_4$-$MgMoO_4$ Systems / V.B. Mikhailik, H. Kraus, V. Kapustianyk, M. Panasyuk, Yu. Prots, V. Tsybulskyi, L. Vasylechko // J. Phys.: Condensed Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 365219–8.
4. Михайлик В. Кореляція між особливостями структури та люмінесцентними властивостями системи $MgWO_4$-$MgMoO_4$ / В. Михайлик, Л. Василечко, Г. Краус, В. Капустяник, М. Панасюк, Ю. Проць, В. Цибульський // Журнал фізичних досліджень. – 2010. – Т. 14. – № 3. – 3201–11 с.
5. Tsybulskyi V. Thermally Activated Processes in $CaMoO_4$ Crystals / V. Tsybulskyi, M. Panasyuk, I. Solskii, V. Rudyk, V. Kapustianyk // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. P. 220–224.
6. Mikhailik V.B. Studies of Concentration Dependences in the Luminescence of Ti-doped Al_2O_3 / V.B. Mikhailik, P.C.F. Di Stefano, S. Henry, H. Kraus, A. Lynch, V. Tsybulskyi, M.A Verdier // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P. 053116–6.
7. Михайлик В.Б. Дослідження концентраційних залежностей люмінесценції Al_2O_3, активованого йонами титану зі застосуванням синхротронного збудження / В.Б. Михайлик, В.С. Цибульський // Журнал фізичних досліджень. – 2013. – № 17 (2). – 2201 (7 с.).
8. Панасюк М. Термостимульовані струми та релаксаційні процеси в монокристалах BaB_2O_4 / М. Панасюк, В. Капустяник, В. Цибульський, Я. Бурак, В. Адамів, І. Теслюк // Журнал фізичних досліджень. – 2006. – Т. 10. – № 2. – С. 123–126.
9. Panasiuk M. Thermally Stimulated Currents and Relaxation Processes in the α-BaB_2O_4 Single Crystals / M. Panasiuk, V. Kapustianyk, V. Cybulskyi, Ya. Burak, V. Adamiv, I. Teslyuk // XII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solid: Book of Abstracts, 28–31.05.2006. – Lviv, Ukraine, 2006. – P. 55.
10. Tsybulskyi V.S. Investigation of Calcium Molybdate Using Thermoactivation Methods / V.S. Tsybulskyi, M.R. Panasyuk, I.V. Solsky, V.B. Kapustianyk // Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engeneering (OMEE-2012): 3–7 September 2012. – Lviv, Ukraine. – P. 169–170.
11. Цибульський В.С. Исследование свойств молибдата кальция методами термоактивационной спектроскопии / В.С. Цибульский, И.М. Сольський, М.Р. Панасюк, В.Б. Капустянык // Тезисы докладов научной конференции

"Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии" (ИСМАРТ-2010). – 14–19 ноября 2010. – Харьков, Украина, 2010. – P. 105.

12. Цибульський В. Дослідження молібдату цинку методами термоактиваційної спектроскопії / В. Цибульский, М. Панасюк, В. Михайлик, В. Капустяник // Міжнар. конфер. молодих учених та аспірантів ІЕФ-2013: програма і тези доповідей, 20–23 травня 2013. – Ужгород, Україна, 2013. – С.258.
13. Tsybulskyy V.S. Low Temperature Luminescence Investigation of Zinc Molybdate Using Synchrotron Radiation / V.S. Tsybulskyy, V.B. Kapustianyk, V.B. Mikhailik // International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (ICYS–LTP–2011):Book of Abstracts, 6–10 June 2011. – Kharkiv. – P. 94.
14. Цибульський В. Дослідження концентраційної залежності спектрів збудження та термостимульованої люмінесценції кристалів Al_2O_3:Ti / В. Цибульський, В. Капустяник, М. Панасик, А. Мандрика // Міжнар. наук. конфер. студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2012": зб. тез, 19–22 квітня 2012. – Львів, Україна, 2012. – С. 27.
15. Цибульський В. Люмінесцентні властивості молібдату цинку при низьких температурах / В. Цибульський, М. Панасюк, В. Капустяник, А. Мандрика // Міжнар. наук. конфер. студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2010": зб. тез, 19–21 травня 2010. – Львів, Україна, 2010. – С 25.
16. Tsybulskyy V.S. Low Temperature Luminescence Characterization of $ZnMoO_4$ / V.S. Tsybulskyy, F.A. Danevich, V.B. Kapustianyk, H. Kraus, V.B. Mikhailik, L.L. Nagornaya, M.R. Panasyuk, I.A. Tupitsyna, A.P. Vaskiv // International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR: Book of Abstracts, 12–17 July 2009. – Krakov, Poland, 2009. – P1–76. – P. 195.
17. Tsybulskyi V.S. Thermally Stimulate Processes in Calcium and Zinc Molybdate Single Crystals / V.S. Tsybulskyy, V.B. Kapustianyk, I.V. Solsky, M.R. Panasyuk, V.P. Rudyk // 17-th International Conference on Luminescence and Optical Spectroskopy of Condenced Matter (ICL2014): Book of Abstracts, 13–18 July 2014. – Wroclaw, Poland, 2014. – P. 242.
18. Kapustianyk V.B. Influence of Oxygen Annealing on the Luminescent Properties of Calcium Molybdate / V.B. Kapustianyk, V.S. Tsybulskyy, M.R. Panasyuk, A. Mandryka, I. Solskii // XVI-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solid: Book of Abstracts, 6–9 June 2010. – Lviv, Ukraine, 2010. – P. 99.
19. Волощак І. Дослідження спектрів рентгенолюмінесценції та термолюмінесценції кристалів Al_2O_3, легованих іонами титану різної концентрації / І. Волощак, В. Цибульський, В. Капустяник, М. Панасик, Ю. Дубов // Міжнар. наук. конфер. студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2013": зб. тез, 15–17 травня 2013. – Львів, Україна, 2013. – В 22.

АНОТАЦІЯ

Цибульський В.С. Фото- і термостимульовані процеси в сцинтиляційних матеріалах на основі сапфіру, вольфраматів і молібдатів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2016.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню температурної еволюції спектрів поглинання, природи дефектів та структури монокристалів молібдату кальцію та цинку, дії високотемпературного відпалу кристалів молібдату кальцію в атмосфері кисню на їхні люмінесцентні, абсорбційні та термічно активовані властивості, впливу поступового заміщення вольфраму молібденом у подвійній системі $(1\text{-}x)MgMoO_4$–$xMgWO_4$ на структуру й люмінесцентні властивості та вивченню залежності люмінесцентних і абсорбційних властивостей монокристалів сапфіру від величини легуючої домішки йонів титану.

Виявлене підвищення світлового виходу люмінесценції кристалів молібдату кальцію після їхнього високотемпературного відпалу в атмосфері кисню. Встановлено, що за температури 10 К світловий вихід люмінесценції досліджуваних кристалів молібдату цинку становить ~17 % світлового виходу відпалених кристалів молібдату кальцію або ~16 % світлового виходу відомого сцинтилятора вольфрамату кальцію. Показано, що кристали молібдатів кальцію та цинку є перспективними матеріалами для створення кріогенного детектора, оскільки в їхню структуру можна впровадити ізотоп ^{100}Mo, необхідний для реєстрації безнейтринного подвійного бета-розпаду. Досліджено вплив заміщення молібдену вольфрамом на фазовий склад і люмінесцентні властивості системи $(1\text{-}x)MgMoO_4$–$xMgWO_4$ за температури 8 К. Запропонована модель Ti^{4+}-F– центру для пояснення природи виникнення смуги люмінесценції при 420 нм у кристалах Al_2O_3, легованих іонами титану.

Ключові слова: молібдат кальцію, молібдат цинку, молібдат магнію, вольфрамат магнію, сапфір, легований іонами титану, люмінесценція.

АННОТАЦИЯ

Цибульский В.С. Фото- і термостимулированные процессы в сцинтилляционных материалах на основе сапфира, вольфраматов и молибдатов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2016.

Диссертационная работа посвящена изучению температурной эволюции спектров поглощения, природы дефектов и структуры монокристаллов молибдата кальция и цинка, влияния высокотемпературного отжига кристаллов молибдата кальция в атмосфере кислорода на их люминесцентные,

абсорбционные и термически активированные свойства, влияния постепенного замещения вольфрама молибденом в двойной системе (1-x)$MgMoO_4$–$x$$MgWO_4$ на структуру и люминесцентные свойства, а также изучению зависимости люминесцентных и абсорбционных свойств монокристаллов сапфира от величины легирующей примеси ионов титана.

Обнаружено повышение светового выхода люминесценции кристаллов молибдата кальция после их высокотемпературного отжига в кислородной атмосфере. Показано, что при температуре 10 К световой выход люминесценции исследованных кристаллов молибдата цинка составляет ~17 % светового выхода отожженных кристаллов молибдата кальция или ~16 % светового выхода известного сцинтиллятора вольфрамата кальция. Показано, что кристаллы молибдатов кальция и цинка являются перспективными материалами для создания криогенного детектора, поскольку в их структуру можно внедрить изотоп ^{100}Mo, необходимый для регистрации безнейтринного двойного бета-распада. Исследовано влияние замещения молибдена вольфрамом на фазовый состав и люминесцентные свойства системы (1-x)$MgMoO_4$–$x$$MgWO_4$ при температуре 8 К. Предложена модель Ti^{4+}-F– центра для объяснения природы возникновения полосы люминесценции при 420 нм в кристаллах Al_2O_3, легированных ионами титана.

Ключевые слова: молибдат кальция, молибдат цинка, молибдат магния, вольфрамат магния, сапфир, легированный ионами титана, люминесценция.

ABSTRACT

Tsybulskyi V.S. Photo- and thermally stimulated processes in sapphire, tungstates and molybdates scintillation materials. – Manuscript.

Thesis for a candidate degree by speciality 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2016.

The dissertation work is devoted to investigations of the materials that can be used as target in the cryogenic phonon scintillation detector. Such detectors are needed to searches of the extremely rare events, such as non-baryonic dark matter, 0-v double-beta decay and radioactive decay of the very long-living isotopes. The traditional scintillation materials can not be used for this purpose because of a set of requirements to the target materials of the detector such as high scintillation yield in the millikelvin temperature range, radioactive purity etc.

The main attention in the dissertation work is dedicated to study of the temperature evolution of absorption spectra, nature of the structural defects of calcium as well as zinc molybdates bulk crystals, influence of the high-temperature annealing of calcium molybdate crystals in the oxygen atmosphere on their luminescent, absorption and thermally activated properties, influence of the gradual substitution of tungsten with molybdenum on the structure and luminescent properties of (1-x)$MgMoO_4$–$x$$MgWO_4$ binary system, investigations of the sapphire crystals' luminescent and absorption properties dependences on the amount of titanium ion doping.

Rising of the light output of calcium molybdate crystals after the high-temperature annealing in the oxygen atmosphere was revealed. The relative light

output of calcium as well as zinc molybdate crystals was found to be ~17 % in respect to the light output of the annealed calcium molybdate crystals and ~16 % in respect to the light output of the well known calcium tungstate scintillator. It was shown that calcium and zinc molybdate crystals would be considered as the prospective materials for creation of the cryogenic phonon scintillation detectors since ^{100}Mo isotope, necessary for registration of the double-beta decay, could be introduced into their structure. Influence of substitution of tungsten with molybdenum on the phase composition and luminescent properties of binary (1-x)$MgMoO_4$–$x$$MgWO_4$ system at 8 K was investigated. The model of Ti^{4+}-F– center for explanation of the luminescent band at 420 nm in Al_2O_3 doped with titanium was proposed.

Key words: calcium molybdate, zinc molybdate, magnesium molybdate, magnesium tungstate, sapphire doped by titanium ions, luminescence.