МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Львівський національний університет імені Івана Франка

На правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

> Науковий керівник: Капустяник Володимир Богданович доктор фізико-математичних наук, професор

Зміст

2.3.2. Струми термостимульованої деполяризації та провідності
2.4. Дослідження сталих часів загасання та світлового виходу люмінесценції 45
2.5. Стабілізація температури і встановлення температурних режимів
2.6. Установка "Superlumi"
РОЗЛИЛ З ОПТИКО-СПЕКТРА ЛЬНІ В ЛАСТИВОСТІ ТА
ТЕРМОАКТИВАШЙНІ ПРОПЕСИ В МОЛІБЛАТАХ КАЛЬШЮ ТА
ЦИНКУ
3.1. Температурна еволюція спектрів пюмінесценції моліблатів кальцію та
иинку 51
3.2. Спектри збулження пюмінесценції моліблатів кальцію та цинку 62
3.3. Термостимульована пюмінесценція кристалів моліблату кальцію та цинку65
34 Струми термостимульованої деполяризації термостимульованої
провідності та подяризації кристалів модіблату кальцію та цинку 71
3 5. Спектри поглинання моліблатів кальцію та цинку
3.6. Моліблати кальцію та цинку як матеріали для створення кріогенних фонон-
5.0. Молодати кальцію та цинку як матеріали для створення кріогенних фонон-
Висновки до розділу 3 80
Висновки до розділу 5
РОЗДІЛ 4 КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ОСОБЛИВОСТЯМИ СТРУКТУРИ ТА
ЛЮМІНЕСЦЕНТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ СИСТЕМИ MgWO ₄ -MgMoO ₄
4.1. Характеристика кристалічної структури системи MgWO ₄ -MgMoO ₄ 83
4.2. Люмінесцентні властивості системи MgWO ₄ MgMoO ₄
4.3. Сцинтиляційні властивості системи MgWO ₄ 87
4.4. Кореляція між люмінесцентними та структурними властивостями системи
MgWO ₄ -MgMoO ₄
Висновки до розділу 494
РОЗДІЛ 5 ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА
ТЕРМОАКТИВАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У КРИСТАЛАХ САПФІРУ,
ЛЕГОВАНОГО ЙОНАМИ ТИТАНУ95

3

5.1. Люмінесцентні властивості монокристалів Al ₂ O ₃ , легованих йонами титану					
з різною концентрацією96					
5.2. Спектри збудження люмінесценції монокристалів Al ₂ O ₃ , легованих йонами					
титану з різною концентрацією102					
5.3. Термолюмінесцентні властивості кристалів сапфіру, легованих йонами					
титану з різною концентрацією110					
5.4. Абсорбційні спектри сапфіру, легованого йонами титану з різною					
концентрацією115					
5.5. Спектри рентгенолюмінесценції116					
Висновки до розділу 5119					
ВИСНОВКИ120					
Список використаної літератури 122					

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ТСД термостимульована деполяризація
- ТСП термостимульована провідність
- ТСЛ термостимульована люмінесценція
- ФЕП фотоелектронний помножувач
- ІЧ інфрачервоний
- УФ ультрафіолетовий
- ВУФ вакуумний ультрафіолетовий
- КФСД кріогенний фонон-сцинтиляційний детектор
- 0v2β безнейтринний подвійний бета-розпад

Вступ

Актуальність теми. Оксидні кристали сполук з загальною формулою AMeO₄ (A=Ca, Zn, Mg, Pb, Cd; Me=W, Mo) та кристали Al₂O₃:Ti володіють унікальними фізичними властивостями, які визначають їхнє широке застосування. Вольфрамати традиційно використовують детектори радіаційного ЯК випромінювання через їхню високу сцинтиляційну ефективність та радіаційну стійкість [1. 21. Молібдати протягом десятиліть використовували оптоелектроніці [3]. Сапфір, завдяки стійкості до агресивних середовищ, радіації, високої температури, механічних напружень, набув широкого застосування в оптиці, авіації, космічній індустрії, медицині, ювелірному виробництві тощо [4]. Нещодавно зацікавлення цими матеріалами зросло у зв'язку з потенційною можливістю їхнього використання в кріогенних експериментах, пов'язаних з реєстрацією рідкісних подій [5]. Насамперед це стосується вивчення взаємодії частинок з темною речовиною [6, 7], безнейтринного подвійного бета-розпаду [8] та радіоактивного розпаду дуже довгоживучих ядер [9, 10]. 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 [11]. Це досягається за рахунок одночасної реєстрації фононів і сцинтиляцій, які виникають в матеріалі при зіткненні з частинками або з квантами високих енергій.

Традиційні сцинтиляційні матеріали на основі кристалів NaI:Tl, CsI:Tl, CsI:Na, Bi₄Ge₃O₁₂, YAlO₃: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 ¹⁰⁰Мо є найбільш перспективним ізотопом для виявлення безнейтринного подвійного бета-розпаду (0v2 β). Тому кристали з родини молібдатів привертають особливу увагу з огляду на їхнє використання у кріогенних сцинтиляційних детекторах для реєстрації 0v2 β -розпаду.

Відомо [12], 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. Ця робота лабораторіях Науково-технічного i виконана навчального y центру низькотемпературних досліджень, кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету та Науково-навчального центру "Фрактал" Львівського національного університету імені Івана Франка. Частину результатів отримано під час виконання робіт з держбюджетних тем: Нт-87Ф "Модифікація оптико-спектральних і електрофізичних властивостей наноструктурованих оксидних фосфорів i 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).

<u>Мета роботи</u> 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-*x*)MgMoO₄–*x*MgWO₄, впливу високотемпературного відпалу кристалів молібдату кальцію в атмосфері кисню на їхні оптико-спектральні та термоактиваційні властивості.

Для досягнення 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-*x*)MgMoO₄–*x*MgWO₄,
 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-*x*)MgMoO₄–*x*MgWO₄.
- дослідження та аналіз впливу концентрації домішки йонів титану, внесеної в кристали сапфіру, на спектри люмінесценції, спектри збудження люмінесценції, криві термостимульованої люмінесценції та спектри поглинання.

<u>Об'єктами дослідження</u> є 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-x)MgMoO₄–*x*MgWO₄, де *x* = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 та 1,0.

<u>Предмет дослідження</u> – 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.

<u>Наукова новизна отриманих результатів.</u> 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 MgWO₄ за кімнатної температури складає (90±15) % світлового виходу ZnWO₄.
- досліджено спектри люмінесценції та збудження люмінесценції кристалів сапфіру з широким набором значень концентрації домішки йонів титану, за температури 10 К.
- запропоновано модель Ti⁴⁺-F– центру для пояснення механізму випромінювання смуги люмінесценції при 420 нм зі зміною концентрації домішки йонів титану в кристалах сапфіру.

<u>Практичне значення отриманих результатів.</u> 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.

<u>Особистий внесок.</u> 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, сформульовано 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) надав допомогу в інтерпретації результатів згаданих вище досліджень. Канд. техн. наук І.М. Сольський (Науково-виробниче підприємство "Карат", Львів) досліджень кристали молібдату кальцію. Професор надав для Л.О. Василечко допоміг виконати рентгеноструктурні дослідження серії зразків на основі системи MgMoO₄-MgWO₄. 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 [13, 14] у підготуванні зразків до експерименту та проведенні експериментального дослідження люмінесцентних властивостей кристалів молібдату цинку, обговоренні та інтерпретації отриманих експериментальних результатів;
- для статей [15, 16, 17] у постановці задачі, підготуванні зразків до експерименту, дослідження спектрів рентгенолюмінесценції, сцинтиляційних –, інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;

– для статей [18, 19, 20] – у постановці задачі, проведення експерименту за участю співавторів, інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;

<u>Апробація результатів дисертації</u>. 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:

- XII International Seminar on Physics and Chemistry of Solid, (Lviv, Ukraine, 2006);
- 7th 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-2010", (Львів, Україна, 2010);
- XVI International Seminar on Physics and Chemistry of Solid, (Lviv, Ukraine, 2010);
- Международной конференции "Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии ИСМАРТ-2010", (Харьков, Украина, 2010);
- 2-nd International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS", ICYS–LTP–2011, (Kharkiv, Ukraine, 2011);
- Міжнародній конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2012", (Львів, Україна, 2012)
- International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering "OMEE-2012", (Lviv, Ukraine, 2012);
- Міжнародній конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2013", (Львів, Україна, 2013);
- 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).

<u>Публікації.</u> 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.

<u>Структура та об'єм роботи.</u> Дисертація складається з 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.

Перший розділ носить 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 кріогенного фонон-сцинтиляційного детектора (КФСД).

У другому розділі описані методи отримання досліджуваних зразків, методика експериментального дослідження оптико-спектральних, термоактиваційних властивостей та часу загасання люмінесценції. Коротко описані основні результати апробації методики дослідження термостимульованої деполяризації та провідності на прикладі кристалів борату барію.

У третьому розділі викладено результати експериментальних досліджень молібдату кальцію та цинку, термоактиваційними, оптико-спектральними методами та проаналізовано їхню кореляцію з даними інших авторів. Наведені результати дослідження температурної еволюції спектрів люмінесценції в широкому температурному діапазоні. Досліджено вплив високотемпературного відпалу кристалів молібдату кальцію в атмосфері протоку кисню на оптикоспектральні та термоактиваційні властивості цього матеріалу.

У четвертому розділі наведені результати дослідження впливу заміщення вольфраму молібденом на сцинтиляційні та структурні властивості порошкових зразків подвійної системи (1-*x*)MgMoO₄–*x*MgWO₄. Проаналізовано зв'язок структури досліджуваних зразків зі спектрами люмінесценції, досліджених за

температури зрідженого гелію. Для вольфрамату магнію, який володіє найвищим серед досліджуваних порошкових зразків світловим виходом, представлено температурну залежність часів загасання.

П'ятий розділ присвячений вивченню впливу концентрації домішки йонів титану, внесеної в кристали сапфіру, на спектри люмінесценції, збудження люмінесценції (отриманих за температури 10 К), абсорбції, термолюмінесцентні та сцинтиляційні властивості. Запропонована модель центру свічення для пояснення концентраційного гасіння інтенсивності смуги люмінесценції при 420 нм.

Автор щиро вдячний колективу Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень ЛНУ імені Івана Франка за переданий досвід проведення експериментальних досліджень із використанням зрідженого гелію та азоту, колективу кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету ЛНУ імені Івана Франка – за настанови та цінні поради, доктору В.Б. Михайлику та професор Г. Краусу – за сприяння в організації стажування в лабораторії Superlumi (Hasylab, Гамбург, Німеччина) та Оксфордському університеті (Англія), а також кандидату технічних наук М.І. Сольському – за консультації та надані зразки кристалів молібдату кальцію.

ДЕТЕКТОРИ ЙОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ. ОПТИЧНІ, ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ГРУПИ МОЛІБДАТІВ, ВОЛЬФРАМАТІВ ТА САПФІРУ

1.1. Закономірності утворення кристалічної структури вольфраматів та молібдатів

Кисневі катіони молібдену та вольфраму з двовалентними катіонами другої та восьмої груп періодичної системи елементів утворюють ряд сполук з стехіометричним складом AMeO₄, де A – Mg, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb; Me – Mo, W. Хоча вольфрам і молібден належать до однієї групи періодичної системи елементів, радіуси йонів Mo⁶⁺ та W⁶⁺ практично однакові (0,65 ×10⁻¹⁰ м), а розміри радикалів [MoO₄]²⁻ і [WO₄]²⁻ (2,54 ×10⁻¹⁰ м і 2,57 ×10⁻¹⁰ м відповідно) близькі за значенням, кристалохімія сполук на основі Мо та W має свої особливості [21]. Менше екранування ядра Mo⁶⁺ в порівнянні з W⁶⁺ визначає значну ковалентність зв'язків Мо – O, тобто велику поляризацію аніона [MoO₄]²⁻ порівняно з [WO₄]²⁻. Така відмінність проявляється в легшій розчинності і відновлюваності молібдатів при нижчих температурах плавлення.

В ряді вольфраматів структурний тип вольфраміту переходить до типу шеєліту на межі Cd – Ca, а в ряді молібдатів на межі Mn – Cd [21] (див. Табл. 1.1). У цих двох випадках зміна структурних типів не може бути пояснена лише геометричним фактором збільшення радіуса катіона A (AMeO₄). Для прикладу, йонний радіус свинцю становить $r = 1,2 \times 10^{-10}$ м, проте він може кристалізуватися як в структурному типі шеєліту – β-PbWO₄, так і в структурному типі вольфраміту – α-PbWO₄.

Кристалам AMeO₄ зі структурою шеєліту притаманна тетрагональна сингонія (просторова група симетрії I41/а) [21, 22, 23]. Для структурного типу шеєліту йон W⁶⁺ або Mo⁶⁺ з'єднується з чотирма еквівалентними йонами кисню

 O^{2+} , утворюючи ізольований від інших тетраедр $[WO_4]^{2-}$. Йони металу оточені вісьмома йонами кисню. Одинична комірка структурного типу шеєліту складається з чотирьох формульних одиниць AMeO₄ (Puc. 1.1. a).

	Радіус двовален- тного катіона	Вольфрамати		Молібдати		Ла
Елемент		Структурний тип вольфраміту	Структурний тип шесліту	Структурний тип вольфраміту	Структурний тип шесліту	Просторова гру
Mg	0.66	MgWO ₄		MgMoO ₄		<i>P2/c</i>
Cu	0.72	CuWO ₄		CuMoO ₄		<i>P2/c</i>
Ni	0.69	NiWO ₄		NiMoO ₄		<i>P2/c</i>
Со	0.72	CoWO ₄		CoMoO ₄		<i>P2/c</i>
Fe	0.74	FeWO ₄		FeMoO ₄		<i>P2/c</i>
Zn	0.74	ZnWO ₄		ZnMoO ₄		<i>P2/c</i>
Mn	0.80	MnWO ₄		MnMoO ₄		<i>P2/c</i>
Cd	0.97	CdWO ₄				<i>Pc, P2/c</i>
Cd	0.97				CdMoO ₄	I4 ₁ /a
Ca	0.99		CaWO ₄		CaMoO ₄	I4 ₁ /a
Sr	1.12		SrWO ₄		SrMoO ₄	I4 ₁ /a
Ba	1.34		BaWO ₄		BaMoO ₄	I4 ₁ /a
Pb	1.20		PbWO ₄	PbMoO ₄		I4 ₁ /a
Pb	1.20	PbWO ₄				<i>P2/c</i>

Таблиця 1.1. Структурний тип вольфраматів та молібдатів

Кристалам AMeO₄ зі структурою вольфраміту притаманна моноклінна сингонія (просторова група симетрії P2/c). В цій структурі йон Ме оточений шістьма йонами кисню, утворюючи октаедри MeO₆. Октаедри, з'єднуючись формують петлеподібні ланцюги, напрямлені вздовж осі c. В октаедрах цих ланцюгів, атоми кисню можна поділити на два типи. Для першого типу довжина

зв'язку атому кисню з одним з атомів вольфраму чи молібдену є дуже коротка (O₁), в іншому атом кисню з'єднується з двома атомами вольфраму або молібдену з великим значенням довжини зв'язку (O₂) (див. рис. 1.1.б). Одинична комірка вольфраміту містить дві формульні одиниці.



Рисунок 1.1. Кристалічна структура вольфраматів з структурним типом шеєліту (а) та вольфраміту (б) [23]. Елементарна комірка включає чотири (а) та дві (б) молекули AWO₄

Для отримання монокристалів вольфраматів високої оптичної якості, заданої форми та розмірів використовують метод Чохральського [3], який є основним при вирощуванні цього типу кристалів. Вихідними речовинами для вирощування кристалів зі структурою шеєліту є попередньо синтезовані вольфрамати високого ступеня чистоти, котрі отримують методом осадження з розчинів хлористих або азотнокислих солей відповідних елементів з допомогою вольфрамату амонію. Кристали вольфраматів характеризуються високою хімічною стійкістю. Для прикладу, вольфрамат кальцію взаємодіє з соляною та фосфорною кислотами лише при нагріванні. Також відомо, що вольфрамат кальцію розчиняється в деяких розплавах солей лужних металів: вольфраматі натрію, хлористому літії при 1000 К.

Монокристали молібдатів, як і монокристали вольфраматів вирощують методом Чохральського. Сировину для вирощування молібдату кальцію отримують методом осадження з водного розчину нітриду або хлориду молібдатом амонію [3]. Для молібдатів свинцю сировину отримують методом спікання окислів PbO і MoO₃. Сировину для вирощування молібдатів, отриману осадженням з водного розчину, додатково промивають насиченим розчином молібденової кислоти або молібдату амонію, висушують та відпалюють при температурі 980° С протягом двох годин.

Кристали молібдату кальцію вирощують вздовж осі *а* або *с*. Через наявність внутрішніх напружень, вирощені кристали потребують відпалу при температурі, нижчій на 250 градусів від температури плавлення протягом 10 год. Охолодження після відпалу також проводиться з невеликою швидкістю (~50 град./год.) Кристали молібдату кальцію, вирощені вздовж осі *с*, можуть тріскати при механічній обробці. Кристали, вирощені вздовж осі *а*, стійкіші до механічної обробки. Як приклад, в таблиці 1.2. наведені фізико-хімічні властивості молібдату та вольфрамату кальцію [3].

1.2. Особливості люмінесценції вольфраматів та молібдатів

За спектральним складом люмінесцентні властивості вольфраматів та молібдатів є дуже подібними. Проте, люмінесцентні властивості вольфраматів на відміну від молібдатів вивчені значно краще. Насамперед, це пов'язано з тим, що за кімнатних температур інтенсивність люмінесценції у більшості кристалів молібдатів є надзвичайно мала в порівнянні з кристалами вольфраматів. Тому кристали молібдатів в основному використовувалися, як активне середовище в лазерній фізиці та акустооптиці, тоді як деякі із вольфраматів застосовуються як люмінофори і сцинтиляційні матеріали.

Властивості	CaMoO ₄	$CaWO_4$	
Густина, г/см ³	4,38	6,06	
Температура плавлення, °С	1430	1576	
Показник заломлення	1,98	1,94	
Твердість за Моссом	6	4,5 – 5	
Теплоємність, при 25°С, кал/г	0,148	0,104	
Коефіцієнт теплового	паралельно осі а	19,4×10 ⁻⁶	11,2×10 ⁻⁶
розширення град ⁻¹ при 25 °С	паралельно осі с	25,5×10 ⁻⁶	18,7×10 ⁻⁶
Теплопровідність (паралельно	0,0095	0,0079	
кал/г град см с	(при 25°С)	(при 17°С)	

Таблиця 1.2. Фізико-хімічні властивості молібдату та вольфрамату кальцію

Відомо, з родини вольфраматів [24] притаманна ЩО кристалам рентгенолюмінесценція при кімнатній температурі. З них відомі люмінофори – CaWO₄, SrWO₄ – належать до структурного типу шеєліту, а CdWO₄, ZnWO₄, MgWO₄ – до структурного типу вольфраміту. Спектри люмінесценції цих люмінофорів складаються з широкої смуги, положення максимуму якої практично не залежить від природи катіона. Проте, положення максимуму суттєво змінюється при переході від структури шеєліту ("синя" люмінесценція) до структури вольфраміту ("синьо-зелена" люмінесценція). З літературних даних відомо, що в обох випадках виникнення люмінесценції не пов'язане з наявністю домішок в кристалах. Виходячи з цього та враховуючи те, що спектр люмінесценції слабо залежить від природи катіона Me²⁺ (MeWO₄), прийнято вважати, що центрам свічення в комплексах MeWO₄ відповідає вольфрамокисневий комплекс $(WO_4)^{2-}$ в кристалах з структурним типом шеєліту та $(WO_6)^{6-}$ для структурного типу вольфраміту [1, 25]. Розбіжності виникають лише при трактуванні додаткових смуг, які виникають при фотозбудженні в області енергій, менших за величину ширини забороненої зони досліджуваного кристалу. Вважається, що центрами свічення в такому випадку виступають групи WO₄ і WO₆, розміщені поряд із не ідентифікованими дефектами [26]. Для прикладу, для

кристалів вольфрамату кальцію було висунуто гіпотезу про те, що свічення зумовлене аніонами $WO_4^{2^-}$, розташованими поряд з точковими дефекти або дислокаціями, які можуть деформувати кристалічне поле навколо окремих $WO_4^{2^-}$ комплексів [27]. Згідно з іншою гіпотезою спотворення кристалічного поля може бути викликане пониженням валентності деякої частини атомів вольфраму.

1.2.1. Люмінесцентні властивості кристалів зі структурою шеєліту

Спектри люмінесценції кристалів CaWO₄ значною мірою залежать від збуджуючого випромінювання. енергії При високоенергетичному рентгенівському збудженні ($E_{36} > 10^3$ eB) смуга люмінесценції розташована при 2.9 еВ. Ця смуга пов'язується з електронними переходами перенесення заряду в аніонного комплексу (WO₄)²⁻ і трактується як межах випромінювання молекулярних екситонів Розрахунки автолокалізованих [28]. методом молекулярних орбіталей для комплексу $(WO_4)^{2-}$ для симетрії T_d показали, що основний стан (${}^{1}A_{1}$) має t_{1}^{6} одноелектронну конфігурацію. Найнижча збуджена електронна конфігурація $t_1^5 e$, пов'язана з *d*-орбіталями металу, має чотири стани, зокрема ${}^{1}T_{2} > {}^{1}T_{1} > {}^{3}T_{2} \ge {}^{3}T_{1}$ у порядку зменшення енергії як показано на рис. 1.2 (а). Вважається, що дозволені електронно-дипольні переходи (${}^{1}A_{1} \rightarrow {}^{1}T_{2}$, ${}^{1}T_{1}$) формують край фундаментального поглинання CaWO₄, а найнижчі триплетні ${}^{3}T_{2}$ і $^{3}T_{1}$ стани відповідають за випромінювальні переходи [29].

зменшенням енергії збуджуючого випромінювання від м'якого 3i рентгенівського до вакуумного ультрафіолетового (ВУФ) та ультрафіолетового (Е=320, 31 і 6,5 еВ, відповідно), максимум спектра люмінесценції зміщується у бік нижчих енергій. При збудженні ультрафіолетовим випромінюванням з енергією, нижчою за ширину забороненої зони CaWO₄ (5,2 eB), домінуючою стає випромінювання. Вважають, низькоенергетична "зелена" смуга шо це випромінювання вольфрамату кальцію пов'язане зі структурними дефектами гратки "киснево-збіднених" комплексів WO₃ [30, 31]. В зв'язку з таким віднесенням варто зауважити, що така ж модель "зелених" випромінювальних центрів є загальноприйнятою для кристалів вольфрамату свинцю [32].



Рисунок 1.2. Схематична діаграма енергетичних рівнів процесів люмінесценції для комплексу (WO₄)²⁻ зі структурою шеєліту (а) та комплексу (WO₄)⁶⁻ з структурою вольфраміту (б). Вертикальні лінії позначають переходи поглинання і випромінювання. Пунктирною лінією позначено переходи, заборонені за парністю

Елементарний процес поглинання вхідного опромінення активує велику кількість релаксаційних процесів в твердому тілі. Імовірність утворення електронно-діркової пари на відстані *d* від поверхні визначається як $exp(-\alpha d)$, де α – коефіцієнт поглинання. На основі простих міркувань щодо поглинання атомами у CaWO₄ можна обчислити середню глибину проникнення фотонів (α^{-1}). Очікувані значення цього параметра для CaWO₄ в залежності від енергії фотона з зазначенням рентгенівських країв поглинання коливається в межах 0,01–100 мкм [33]. Величина α^{-1} змінюється на 4 порядки при зміні енергії опромінення від 30 еВ до 35 кеВ. Рекомбінація може бути випромінювальною на центрах люмінесценції або безвипромінювальною на центрах захоплення. Стверджується, що існує дипольний поверхневий шар, що створює дисбаланс заряду на межі матеріалу і спричиняє надлишкову кількість дефектів і домішок, які потребують компенсації заряду [34]. За рахунок такого ефекту на поверхні оксидних матеріалів може навіть утворитися нестехіометрична область.

Довжина дифузії вільних носіїв становить порядку 100 нм [35]. Беручи цю величину як орієнтовну і порівнюючи її з середньою глибиною проникнення для випромінювання різних енергій, можна зробити висновок, що електронно-діркові пари, створені фотонами з енергією <10³ кеВ, з високою імовірністю можуть досягнути поверхні кристалу. В цьому випадку результуючий рекомбінаційний процес реалізується на поверхні кристалу, збагаченій дефектними станами. На противагу цьому, високоенергетичні рентгенівські фотони ($E_{36} > 10^3$ кеВ) створюють елементарні збудження на значних відстанях від поверхні, і вони здебільшого рекомбінують в об'ємі матеріалу. Таким чином, залежність інтенсивності люмінесценції від енергії радіаційного збудження свідчить про те, що поверхневі явища відіграють значну роль.

Спектральний розподіл випромінювання кристалів молібдату кальцію помітно залежить від енергії збудження [33]. При збудженні *X*-випромінюванням спектри люмінесценції характеризуються головним максимумом (2,25 eB) з асиметричним профілем з низькоенергетичного боку, що свідчить про його складну структуру. Зі зменшенням енергії фотонів збудження, максимум випромінювання зсувається до нижчих енергій, зокрема при збудженні фотонами з енергією 31 eB спектр СаМоО₄ характеризується максимумом при 2,15 eB.

Вважаючи, що молібдат кальцію має таку ж кристалічну структуру, як CaWO₄ і аналогічну тетраедричну конфігурацію киснево-аніонного комплексу MO₄ (M = W, Mo) [36], можна передбачити, що енергетична структура цих матеріалів буде дуже подібною. Розрахунки, проведені в роботі [36], показали, що вершина валентної зони і дно зони провідності, тобто ті стани, які в основному визначають процеси випромінювальної релаксації, мають однакову структуру в обох шеєлітах. Загальноприйнятим є підхід, згідно з яким емісійні характеристики кристалів можна характеризувати в рамках тієї самої моделі (див. схематичну енергетичну діаграму люмінесцентних центрів (WO₄)²⁻, подану на рис. 1.2 (а)). Таким чином, короткохвильову люмінесценцію кристалів СаМоO₄ пов'язують з внутрішнім випромінюванням центрів $(MoO_4)^{2-}$, а довгохвильову – з дефектними центрами [37].

1.2.2. Люмінесцентні властивості кристалів зі структурою вольфраміту

Спектри люмінесценції кристалів ZnWO₄, при збудженні ВУФ фотонами (E=31 eB), монохроматичними рентгенівськими фотонами (E=3,2 кeB), та γ випромінюванням отримані за температури 85 К за спектральним складом не відрізняються і характеризується широкою смугою випромінювання при 2,45 eB, яку віднесено до випромінювального переходу між вольфрамом і киснем в комплексі (WO₆)⁶⁻ [38].

Вольфрамат цинку має кристалічну структуру вольфраміту, яка відрізняється від структури шеєліту, притаманної вольфрамату та молібдату кальцію. Кристалографічні дослідження ZnWO₄ виявили, що октаедричні комплекси WO₆ мають асиметричну форму з короткими, середніми і довгими відстанями W–O (1,79, 1,91 і 2,13 Å) [39] на противагу тетраедричним комплексам WO₄, які мають майже однакові відстані W–O (1,82 Å) у CaWO₄ [36]. Така відмінність структури приводить до відмінності у люмінесцентних властивостях цих кристалів. З досліджень властивостей фосфорів відомо, що координаційне оточення випромінювального центру має вплив на положення і структуру смуг люмінесценції [40].

Розрахунки на основі моделі молекулярних орбіталей для октаедричного комплексу (WO₆)⁶⁻ [41] (точкова група O_h) виявили, що найвищий заповнений стан з симетрією t_{1g} є асоційований з 2*p* орбіталею кисню і збуджений стан пов'язаний з електроном на W 5*d* орбіталі з симетрією t_{2g} . Це добре узгоджується з розрахунками зонної структури, здійсненими для CdWO₄, які показали, що нижня частина зони провідності, асоційована з станами W 5*d*, перекривається з тричі виродженими станами t_2 [42]. Беручи до уваги результати цих теоретичних досліджень, поглинання комплексу (WO₆)⁶⁻ віднесено до дозволених переходів ¹ $A_{g1} \rightarrow {}^{1}T_{1u}$. Згідно з моделлю, запропонованою в [41], найімовірніший сценарій для випромінювання передбачає переходи, що починаються з двох станів ${}^{3}T_{1u}$ і закінчуються на рівні ${}^{1}A_{g1}$. Заборонені за спіном переходи є частково дозволеними за рахунок спін-орбітальної взаємодії і, з огляду на це, мають довгі часи загасання люмінесценції. Крім цього, деформація октаедрів WO₆, яка веде до зниження позиційної симетрії, також може знімати заборону за парністю для переходів з T_{1g} , і це даватиме внесок у люмінесценцію на довгохвильовому краю. Схематична діаграма станів кисневих аніонних комплексів (WO₆)⁶⁻ та можливі переходи подано на рис. 1.2 (б).

1.3. Оптико-спектральні властивості кристалів сапфіру

Кристали сапфіру володіють унікальною комбінацією фізичних, оптичних, хімічних властивостей. Найтвердіші серед оксидів, кристали сапфіру зберігають свої якості при високих температурах, володіють хорошими теплофізичними властивостями, оптичною прозорістю у широкому спектральному діапазоні, хімічною стійкістю до багатьох кислот навіть при високих температурах. Ці властивості обумовили широке застосування кристалів сапфіру в різних галузях промисловості. Водночас, протягом багатьох років цей матеріал привертає увагу з огляду практичного використання його люмінесцентних властивостей. Найбільш відомим прикладом такого застосування є лазери на основі оксиду алюмінію, активованого йонами Cr та Ti. Радіаційна дозиметрія і сцинтиляційні детектори є двома іншими областями, де використані люмінесцентні властивості сапфіру.

Люмінесценція кристалів сапфіру пов'язана з присутністю домішок та дефектів в структурі кристалів. Відомо, що в спектрах люмінесценції сапфіру присутні одразу декілька смуг люмінесценції [4]. Інтенсивність цих смуг залежить історії Люмінесценція віл легуючої домішки та зразка. в області 290-335 нм та 650-774 нм пов'язана з дефектами гратки та домішковими йонами відповідно. Зокрема, свічення домішки йонів хрому в структурі сапфіру знаходиться в області 650-774 нм, йонів марганцю – в області 680 нм. Вузька смуга випромінювання при 620 нм пов'язана з йонами ванадію, а смуги при 480, 530 та 600 нм – з двовалентними йонами кобальту. Найбільш вживаними

люмінесцентними легуючими домішками кристалів сапфіру є йони хрому та титану. Кристали сапфіру, леговані хромом, володіють інтенсивною рентгенолюмінесценцією з домінуючою смугою при 695 нм і тривалим післясвіченням.

Як правило, опромінення кристалів сапфіру та підвищення їхньої температури приводить до збільшення інтенсивності післясвічення або зміни інтенсивностей смуг люмінесценції. Для кристалів сапфіру, легованих домішкою Ti^{3+} , інтенсивність люмінесценції при температурі зрідженого азоту вища, ніж при кімнатній температурі. Для інших легуючих домішок інтенсивність люмінесценції при температурі зрідженого азоту вища, ніж при кімнатній температурі зрідженого азоту нижча, ніж при кімнатній температурі. Співвідношення інтенсивностей смуг люмінесценції також залежить від передісторії та термохімічної обробки зразків. Для прикладу, на рис. 1.3 наведено спектри катодолюмінесценції $Al_2O_3:Ti^{3+}$ до та після опромінення на лінійному прискорювачі. У неактивованих кристалах сапфіру при різних видах збудження (фотолюмінесценція, катодолюмінесценція), одна зі смуг люмінесценції може бути відсутня в спектрі через відмінність у густині збудження кристалу [4].



Рисунок 1.3. Спектри катодолюмінесценції неопромінених (1) та опромінених на лінійному прискорювачі (2) кристалів сапфіру

Смуги люмінесценції, зумовлені дефектами структури, що утворилися за термодинамічно нерівноважних умов при рості кристалів, часто спостерігаються у різних ділянках спектру. Наприклад, смуга люмінесценції при 330 нм, викликана випромінювальними переходами F^+ -центрів, а люмінесценцію на ділянці 450–660 нм відносять до випромінювання *R*-центрів (три об'єднані F^+ -центри). Згідно з результатами досліджень у роботі [43], свічення при 420 нм пов'язане зі складним центром P^- (сусідні аніонна та катіонна вакансії). Захоплення цією парою вакансій електрона приводить до утворення *P*-центра, в той час як захоплення дірки приводить до появи P^{2-} -центра.

Криві ТСЛ неактивованих кристалів сапфіру відрізняються наявністю максимуму при 408 К. Для сапфіру, легованого титаном, при збудженні ультрафіолетовим випромінюванням на кривих ТСЛ присутні максимуми при 423 та 495–500 К. Спектр ТСЛ складається зі смуг при 290 та 410 нм. Інтенсивність та спектр ТСЛ залежать від концентрації титану, умов росту та атмосфери відпалу кристалів. В роботі [44] для пояснення цього ефекту було запропоновано три моделі активаційно-вакансійних центрів, які можуть формуватися в структурі кристалів.

1.4. Традиційні сцинтиляційні матеріали

Ранній період розвитку сцинтиляційних детекторів йонізуючого випромінювання пов'язаний з неорганічними кристалами, серед яких лужногалоїдні кристали NaI і CsI отримали найширше застосування. Ці кристали, леговані талієм, успішно використовуються і до нинішнього часу.

Одним з найефективніших сцинтиляційних матеріалів вважається йодид натрію, легований талієм – NaI:Tl. Порівняно з іншими сцинтиляційними матеріалами NaI:Tl володіє неперевершеними характеристиками за світловим виходом, енергетичним розділенням та узгодженістю спектру люмінесценції зі спектральною чутливістю фотоелектронного помножувача (ФЕП), що використовується в сцинтиляційній техніці [1]. Спектр випромінювання кристалів NaI:Tl складається з широкої асиметричної смуги з максимумом при 415 нм. Великим недоліком цього матеріалу є його висока гігроскопічність, фосфоресценція (післясвічення в мілісекундному діапазоні), а також крихкість. В кристалах NaI:Tl головна компонента випромінювання складає 90–95 % усього сигналу, решта (5–10 %) припадає на довготривалу компоненту післясвічення. Через високу гігроскопічність необхідно поміщати цей матеріал у герметичну упаковку, що і обмежує сферу його застосування цього.

Завдяки порівняно великій густині та значенню атомного номера, кристали CsI володіють високою радіаційною стійкістю до у-випромінювання. Кристали CsI використовують як сцинтилятори – як нелеговані, так і з домішками атомів Tl та Na. Монокристали на основі CsI володіють високою температурною і механічною стійкістю, а також є більш пластичними (легко піддаються механічній обробці) порівняно з кристалами NaI [1]. Серед неорганічних сцинтиляційних матеріалів кристали CsI, леговані талієм, володіють одним з найвищих значень світлового виходу. Проте максимум випромінювання, який знаходиться при 550 нм, не збігається з максимумом спектральної чутливості ФЕП, що використовуються в сцинтиляційній техніці. Це призводить до того, що фотоелектронний вихід для у-випромінювання складає 45 % порівняно з фотоелектронним виходом сцинтилятора NaI:Tl. Кристали CsI, леговані натрієм, порівняно з CsI, легованими талієм, володіють вищою сцинтиляційною ефективністю, меншим часом загасання та вищою радіаційною стійкістю. Спектр випромінювання має максимум при 420 нм, що дозволяє отримати світловий вихід 85 % від світлового виходу сцинтилятора NaI:Tl. При цьому час загасання зменшується до 630 нс [45]. Недоліком сцинтиляторів CsI:Na та CsI:Tl є доволі висока інтенсивність післясвічення.

Максимум люмінесценції неактивованих кристалів CsI знаходиться при 315 нм та володіє набагато меншою інтенсивністю порівняно з двома активованими кристалами на його основі. Інтенсивність світлового виходу та час висвічування неактивованого кристалу CsI різко збільшується з пониженням температури. Неактивований CsI володіє більшою радіаційною стійкістю порівняно з кристалами, активованими натрієм і талієм, та може відновлювати свої властивості через деякий проміжок часу.

Центрами свічення в сцинтиляторі германату вісмуту (Ві₄Ge₃O₁₂, скорочено ВGO) виступають йони вісмуту. Головною перевагою цього кристалу є порівняно мала радіаційна довжина, тобто більша ефективність поглинання електромагнітного випромінювання. При такому ж об'ємі кристал BGO дозволяє отримати значно більшу ефективність поглинання γ-випромінювання, ніж попередньо розглянуті кристали. Також до переваг сцинтиляторів BGO відносять негігроскопічність, хороші механічні властивості при обробці, хімічну та радіаційну стійкість [2].

Світловий вихід кристалів ВGO порівняно з NaI:Tl складає від 8 до 16 % в залежності від якості кристалу та його розмірів. Час загасання кристалів BGO при кімнатній температурі складає 300 нс, і є співмірним з часом загасання NaI:Tl. Проте, на відміну від остатнього, в BGO час післясвічення в мілісекундному діапазоні становить лише 0,005 % від усього сигналу. Тому, загалом, сцинтилятор BGO є більш швидкодіючий, аніж NaI:Tl. Недоліком кристалів BGO є недостатня прозорість до власного випромінювання. Це призводить до того, що роздільна здатність залежить від розміру сцинтилятора.

Сцинтиляційні кристали LaBr₃ та LaCl₃, леговані церієм, які за характеристиками не поступаються кристалам NaI:Tl, були запатентовані в 2005 році французькою компанією Saint-Gobain. Для кристалів LaBr₃:Се максимум світлового виходу знаходиться при 350 нм. Температура плавлення кристалу складає 783° C, а густина 5,3 г/см³. Промислові спектрометри на основі LaBr₃:Се мають енергетичне розділення для енергій γ -випромінювання, більше 350 кеВ, що приблизно в два рази менше від енергетичного розділення детекторів на основі традиційних кристалів NaI:Tl аналогічного розміру. Ефективність реєстрації на 10–70% вища, ніж у детекторів на основі кристалів NaI:Tl [46].

Кристали LaCl₃ як і LaBr₃ можуть бути синтезовані як методом Чохральського, так і методом Бріджмена. Густина кристалів LaCl₃ становить 3,64 г/см³. В спектрах люмінесценції цей кристал має максимуми при 350 та 420 нм. При легуванні кристалу LaCl₃ церієм в діапазоні 0,1–20 % покращуються часові характеристики люмінесценції кристалу, проте світловий вихід зменшується [47]. На кристалі LaCl₃ розміром 1 см³, легованому 10 % церію, для енергії 662 кеВ було отримано енергетичне розділення 3,2 %. Для цього ж кристалу більшого розміру (діаметр 25 мм, висота 25 мм) енергетичне розділення становить 4,2 %, тоді як для кристалів NaI:Tl аналогічного розміру – 6,7 % [48].

Недоліком кристалів LaBr₃:Се та LaCl₃:Се є власна радіоактивність, зумовлена присутністю в кристалах ізотопу ¹³⁸La та неконтрольованої домішки ²²⁷Ac. Іншим недоліком цих двох кристалів є сильна анізотропія температурного коефіцієнта лінійного розширення.

Кристали Lu₂SiO₅, леговані церієм (LSO), були відкриті в 1990 році і привернули до себе увагу, оскільки навіть дуже мала концентрація домішки йонів церію дозволяла отримати високий світловий вихід (приблизно 75 % в порівняні з NaI:Tl) з коротким часом загасання. Максимум світлового виходу люмінесценції LSO знаходиться при 420 нм, а час загасання сцинтиляцій складає 12 та 42 нс. Цей кристал володіє високою густиною – 7,4 г/см³ і найвищим світловим виходом серед сцинтиляторів, активованих церієм. Кристал LSO є тугоплавким: температура плавлення – 2150 К, тому вирощуються методом Чохральського в іридієвих тиглях, в атмосфері азоту. Вони мають надзвичайно високу радіаційну стійкість — витримують дозу 10^6 рад без зміни сцинтиляційних характеристик [2]. Енергетичне розділення кристалів LSO розміром 5×4×14,5 мм³ для енергії 662 кеВ становить 10,9 % і 29 % для енергії 5964 кеВ. Сцинтиляційна ефективність LSO в п'ять раз вища, ніж у кристалів ВGO. До недоліків кристалів LSO можна віднести те, що співвідношення світлового виходу до енергії збуджуючих квантів має дуже велике відхилення від лінійності в області енергій, нижчих за 100 кеВ.

1.5. Кріогенні фонон-сцинтиляційні детектори

Експериментальні дослідження рідкісних подій, таких як взаємодія з небаріонною "темною речовиною", подвійного бета-розпаду ядер, вважаються перспективним підходом до визначення маси та схеми масових станів нейтрино, з'ясування його природи (частинка Дірака чи Майорана), перевірки закону збереження лептонного заряду та деяких інших ефектів за рамками стандартної моделі елементарних частинок [49]. Реєстрація таких рідкісних подій значно ускладнюється наявністю фонової радіоактивності. Джерелами радіаційного фонового сигналу насамперед є у-випромінювання радіонуклідів рядів торію та урану. Використання захисної оболонки із матеріалу з високою густиною (свинець, мідь, нержавіюча сталь) дозволяє зменшити радіаційний фон в декілька десятків раз. Після таких заходів, домінуюча складова фону зумовлена космічними променями. Ефективним методом позбутися цього фону є розміщення детектора глибоко під землею (сотні метрів). На цьому етапі вже проявляється фон, пов'язаний 3 радіоактивним забрудненням самого безпосередньо сцинтилятора, леталей установки, розміщених поблизу позбутися впливу радіаційного сцинтилятора. Оскільки, повністю фону неможливо, необхідно ефективно відділяти корисну рідкісну подію від фонової. Однією з перспективних методик реєстрації рідкісних подій, є поєднання одночасного детектування фононного та сцинтиляційного сигналів в одному кріогенному фонон-сцинтиляційному детекторі (КФСД) [50].

В основу методики КФСД покладено той факт, що α-, β- і γ-кванти ефективно взаємодіють з електронами атома, а нейтрони та нейтральні частинки – виключно з ядрами. Така різниця приводить до того, що енергія, яка виділяється в результаті взаємодії, по-різному розподіляється між електронами та кристалічною граткою. Значна частина поглинутої електронами енергії може перевипромінюватися у вигляді сцинтиляційних квантів, тоді як взаємодія з ядрами приводить, переважно, до збудження коливань кристалічної гратки і перетворення енергії у тепло. Завдяки цій обставині одночасне вимірювання кількості тепла і світла, яке генерується в кристалі внаслідок елементарної взаємодії, дає змогу однозначно ідентифікувати тип цієї взаємодії. Оскільки, переважна частина природного радіаційного фону припадає на йонізуюче випромінювання α-, β- і γ-частинок, то вказана методика дає змогу ефективно

відділити сигнал, пов'язаний з ядерними взаємодіями. Перевагою КФСД є велике енергетичне розділення та низький поріг детектування, а також можливість змінювати матеріал детектора і, отже, вивчити залежність процесів взаємодії слабовзаємодіючих масивних частинок (СВМЧ або WIMP у латинській транслітерації) з речовиною. Таку нову генерацію "гібридних" кріогенних детекторів віднедавна успішно застосовують в експериментальному пошуку "темної речовини" [51, 52] та дослідженнях радіоактивного розпаду ізотопів з дуже тривалим часом життя [9, 10].

Конструктивно КФСД можна представити, як два кріогенні детектори, охолоджені до температури близько десятка мілікельвінів. Першим служить масивний монокристалічний сцинтилятор (мішень), тоді як другим є кріогенний фононний детектор, оптимізований для реєстрації сцинтиляційних фотонів, які випромінюються першими. Для зчитування сигналу з обох детекторів використовується плівковий термометр, що працює на межі фазового переходу надпровідник-нормальний провідник. Термометр являє собою тонку металеву плівку, що застабілізовна при температурі фазового переходу. Енергія, що виділяється в детекторі, приводить до підвищення його температури та спричиняє значну зміну опору термометра. Своєю чергою, таку зміну опору плівки можна виміряти за допомогою надпровідникового квантово-інтерференційного приладу.

Енергетичне розділення кріогенного фононного детектора, який працює на такому принципі, пропорційне абсолютній температурі фазового переходу, при якій функціонує термометр. На сьогодні найнижчу температуру одержано для термометра на основі вольфраму, який має фазовий перехід в околі 15 мК [5]. Це дало змогу досягнути енергетичного розділення 1 кеВ для фононного та 2 кеВ для фотонного детектора в експерименті з пошуку "темної речовини".

Важливою перевагою КФСД-методики є можливість змінювати матеріал детектора і, отже, вивчити залежність процесів взаємодії СВЧМ з речовиною від маси або спіну ядер. Це зумовлює необхідність проведення спеціалізованих досліджень, метою яких є розробка КФСД, здатних задовольняти низку вимог, серед яких є такі [50]:

- високий світловий вихід при кріогенних температурах. Чим вищим є світловий вихід сцинтилятора, тим нижчий енергетичний поріг дискримінації подій, пов'язаних зі взаємодією з електронами та ядрами. В свою чергу, низький енергетичний поріг дозволяє зменшити масу детектора або ж тривалість усього експерименту;
- власна радіоактивність. Зважаючи на ті труднощі, які створює природний радіаційний фон для детектування рідкісних подій, безумовною вимогою до матеріалу детектора є якомога нижчий рівень власної радіоактивності. Це накладає низку обов'язкових обмежень на хімічний склад сцинтилятора. Він не повинен містити жодних рідкісноземельньних чи лужних металів, свинцю, вісмуту та талію, оскільки всі вони завжди містять сліди природних радіоактивних ізотопів;
- стійкість і стабільність: кристал повинен бути негігроскопічним, а його поверхня – хімічно стабільною, щоб зменшити можливість поверхневого забруднення.
- термодинамічні властивості гратки: оскільки КФСД має бути охолоджений до температури в кілька десятків мілікельвінів, питома теплоємність матеріалу повинна бути малою. Тому потрібно уникнути парамагнітних йонів у складі матеріалу детектора.

1.6. Подвійний бета-розпад

Однозначна реєстрація подвійного безнейтринного бета-розпаду дозволила б визначити масу нейтрино та пролити світло на низку інших ефектів, які належать до найважливіших завдань сучасної експериментальної фізики [49].

Перевагою сцинтиляційних детекторів для пошуку 2β-процесів є хороше енергетичне та високе часове розділення, можливість ідентифікувати α- та β-частинки за формою сигналу, низький рівень радіаційного забруднення, стабільність роботи протягом тривалого часу (роки) вимірювань. Прямі методи реєстрації подвійного бета-розпаду поділяють на два класи: 1) з "активним" 2βджерелом; 2) "пасивним джерелом". У першому випадку потенційні 2β-активні ізотопи вносяться в структуру сцинтилятора, що дозволяє отримати високу ефективність реєстрації β-частинок. У другому випадку тонкий шар 2β-активних ізотопів розміщуються між детекторами. В цьому випадку розрізняють експерименти, в яких детектори реєструють лише енергію електронів, та експерименти з реєстрацією енергії та треків електронів (позитронів).

Перевагою методики з пасивним джерелом полягає у можливості виділити шукану подію від фонової завдяки значно більшій інформативності експериментальних даних. Крім цього, експерименти такого типу дозволяють вивчати енергетичний спектр окремих електронів, що виділяються при 2βрозпаді. Проте, у цьому випадку ефективність реєстрації шуканих подій невелика, через поглинання електронів самим 2β-джерелом та трековим об'ємом.

Один з найбільш чутливих експериментів з виявлення 2β-розпаду було проведено в Солотвинській підземній лабораторії ІЯД НАНУ з допомогою сцинтиляційних кристалів вольфрамату кадмію, виготовлених зі збагаченого ізотопу ¹¹⁶Cd. При масі детектора ~0,3 кг у цьому досліді було зареєстровано двонейтринний 2β-розпад ¹¹⁶Cd, а також встановлено обмеження на різні канали безнейтринної моди розпаду [53]. З цих обмежень було встановлено нові межі на масу нейтрино, параметри зв'язку нейтрино, параметр порушення R-парності в мінімальній суперсиметричній стандартній моделі з порушенням R-парності. Крім дослідження ¹¹⁶Cd, в цьому експерименті були проведені пошуки різних мод каналів 2β-розпаду ядер ¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁴Cd, ¹⁸⁰W, ¹⁸⁶W на рівні чутливості $T_{1/2} \approx$ 11¹⁷–10²¹ років. В експериментах NEMO2 (The Neutrino Ettore Majorana Observatory) [54] та NEMO3 [55] для реєстрації 2β-розпаду використовувалися пластмасові сцинтилятори. В цих детекторах сцинтилятори використовувалися для вимірювання енергії γ-квантів та часу прильоту електронів утворених в процесі подвійного 2β-розпаду.

1.6.1. Дослідження безнейтринного подвійного бета-розпаду з експериментом AMoRE (Advanced Mo based Rare process Experiment)

В рамках проекту AMoRE [56, 57] (Advanced Mo based Rare process Experiment), який об'єднує вчених з Південної Кореї, Німеччини, Китаю, України і Росії, передбачено використання кристалів ⁴⁰Са¹⁰⁰МоО₄ загальною масою 100 кг, як кріогенних сцинтиляційних детекторів для пошуку безнейтринного подвійного β-розпаду ізотопу ¹⁰⁰Мо. В проекті AMoRE передбачено проводити експерименти в діапазоні мілікельвінових температур з кріогенним детектором на основі ⁴⁰Са¹⁰⁰МоО₄, який одночасно реєструватиме фононні і сцинтиляційні сигнали. Одночасна реєстрація фононів і сцинтиляційного випромінювання дозволяє уникнути впливу внутрішнього радіоактивного фонового забруднення кристалів. Для реєстрації фононних сигналів планується використовувати сенсор на основі металічного магнітного калориметра (ММК) [58] _ сплаву золота і 8×10⁻⁴ моль ербію. При проходженні частинки крізь кристал СаМоО₄ зміна температури зразка приводитиме до зміни намагніченості сенсора МКМ, що в свою чергу відображатиметься в зміні потоку через коло квантового магнетометра - надпровідного квантового інтерферометра на постійному струмі (dc-SQUID), покази якого використовують для реєстрації сигналу.

Для цілей проекту AMoRE було отримано кристали ⁴⁰Ca¹⁰⁰MoO₄ ($\approx 0,5$ кг кожен) дуже високої оптичної якості та проведено вивчення їхніх сцинтиляційних властивостей і внутрішнього фонового радіоактивного випромінювання. Встановлено, що в широкому температурному діапазоні від кімнатної температури до 8 К світловий вихід кристалів ⁴⁰Ca¹⁰⁰MoO₄ співмірний з світловим виходом кристалів CaMoO₄ (без інкорпорованих ізотопів). За рахунок перекристалізації ⁴⁰Ca¹⁰⁰MoO₄ вдалося знизити радіаційне забруднення ізотопами ²²⁶Ra i ²²⁸Th до рівня 0,08 і 0,07 мБк/кг, відповідно.

Попередні дослідження встановили, що енергетичне розділення сенсора на основі монокристалічного зразка 40 Ca 100 MoO₄ вагою 2,5 г і розмірами 1×0,7×0,6 см при опроміненні від джерела 241 Am становило 1,7 кеВ для γ -променів з енергією 59,5 кеВ та 11,2 кеВ для α -частинок з енергією 5,5 MeB. На разі (дані на 2013 р)

проводяться перші дослідження з кристалами ⁴⁰Ca¹⁰⁰MoO₄ великих розмірів (40×40 мм), які планується використовувати в масштабному експерименті AMoRE.

Очікується, що чутливість проекту AMoRE з використанням 100 кг 40 Ca¹⁰⁰MoO₄ після 5-ти років набору становитиме $T_{\frac{10}{2}}^{ov} \sim 3 \times 10^{26}$ років, що відповідає ефективній масі нейтрино Майорана [56, 57].

1.6.2. Дослідження безнейтринного подвійного бета-розпаду з експериментом LUMINEU (The Luminescent Underground Molybdenum Investigation for NEUtrino Mass and Nature)

Метою проекту LUMINEU [59] є підготовка підгрунтя для наступного покоління експериментів з реєстрації безнейтринного подвійного β -розпаду із застосуванням сцинтиляційних болометрів, які є дуже перспективними приладами для пошуку рідкісних подій з огляду на їхню ефективність, енергетичне розділення та здатність контролю фонового випромінювання. Зокрема, вони можуть реєструвати α-події, які є домінуючим залишковим фоном для претендентів на подвійний β -розпад з енергією переходу, вищою за 2615 кеВ. Метою проекту LUMINEU є виготовлення та дослідна експлуатація детектора, що складатиметься з чотирьох сцинтиляційних болометрів на основі кристалів ZnMoO₄ масою 400 г кожен. Як джерело передбачається використовують ізотоп ¹⁰⁰Мо масою ~0,7 кг і енергією переходу 3034 кеВ.

В рамках проекту проведено попередні наземні дослідження з використанням двох сцинтиляційних болометрів масами 55 і 160 г. у вигляді циліндрів висотою 40 мм і діаметрами 20 і 35 мм, відповідно. Кожен кристал було обладнано германієвим сенсором фононів, провідність якого експоненційно залежить від температури, та кремнієвим нагрівником для стабілізації відгуку. Германієві детектори випромінювання були приєднані з кожного боку циліндрів. Дослідження проводили при температурі 18 мК. Енергетичне калібрування болометрів та світлових детекторів проводили з використанням джерел ²³²Th та ⁵⁵Fe, відповідно. Здійснено попередню оцінку чутливості, відносного світлового виходу, величина якого узгоджуються з типовими літературними результатами (так наприклад, для кристалу ZnMoO₄ масою 160 г: чутливість – 134 мкВ/MeB; відносний світловий вихід 0,96 кеВ/MeB). Також було отримано певну інформацію про радіаційну чистоту матеріалу. Проведення експерименту з використанням ¹⁰⁰Mo масою ~0,7 кг передбачалося у 2016 р.

Висновки до розділу 1

У цьому розділі наведені результати досліджень люмінесцентних властивостей молібдатів, вольфраматів та кристалів сапфіру, легованих різними домішками, літературні дані щодо кристалічної структури вольфраматів та молібдатів. Коротко описано основні переваги та недоліки традиційних сцинтиляційних матеріалів, а також принцип роботи і вимоги до матеріалу КФСД. Наведено результати досліджень найбільш відомих експериментів з реєстрації подвійного β-розпаду, проведених із використанням сцинтиляційних детекторів.

сцинтиляційних матеріалів кріогенних Використання для фононсцинтиляційних детекторів, які працюють за температур, близьких ДО абсолютного нуля, вимагає проведення досліджень, систематизації оптичних та сцинтиляційних властивостей нових та існуючих матеріалів за кріогенних температур. Кристали молібдатів кальцію, цинку, магнію, вольфраматів магнію та сапфіру, легованого йонами титану, розглядаються, як потенційні матеріали для КФСД. Оптичні та сцинтиляційні властивості кисневмісних кристалів вольфраматів, молібдатів та сапфіру значною мірою залежать від локальних дефектів структури. Хоча, на даний час проведено чимало експериментальних досліджень, теоретичних розрахунків та опубліковано багато статей з дослідження кристалів з родини молібдатів, вольфраматів та сапфіру, не до кінця зрозумілими залишаються механізми випромінювання та поглинання в цих матеріалах. Зокрема, щодо кристалів молібдату кальцію та цинку немає однозначної думки з приводу природи виникнення довгохвильової смуги люмінесценції та смуг поглинання у видимій ділянці спектру. Для кристалів сапфіру, легованого йонами титану, немає однозначної інтерпретації природи

виникнення смуги люмінесценції при 420 нм. За однією моделлю виникнення цієї смуги люмінесценції пов'язане з переходами перенесення заряду в йонах Ti^{4+} , за іншою – випромінювання відбувається на *F*-центрах, тоді як йони Ti^{3+} служать донорами електронів. Попри дослідження величини світлового виходу, часів загасання за кріогенних температур, важливим завданням є дослідження дефектів кристалічної структури, які служать, як пастками вільних носіїв заряду, так і центрами рекомбінації, і відповідно визначають оптичні та сцинтиляційні властивості сцинтиляційного матеріалу.
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Методика отримання та підготовки зразків для досліджень

Монокристали молібдату кальцію були вирощені методом Чохральського на науково-виробничому підприємстві "Карат" (м. Львів) з використанням платинових тиглів діаметром та висотою 100 мм. Монокристали вирощувалися із попередньо синтезованої шихти на основі оксиду молібдену та карбонату кальцію кваліфікації SNi. Остовий градієнт температури складав ~70 °С/см, швидкість витягування – 3–5 мм/год, обертання – 15–20 об./хв. Відпал частини вирощених кристалів проводився в протоці атмосфери кисню на протязі 100 год. при температурі 1200° С. Монокристали молібдату цинку було вирощено в платинових тиглях методом Чохральського в Інституті Монокристалів (Харків). Шихту відповідного складу для вирощування кристалів було отримано високотемпературним твердофазним синтезом. Вирощені кристали молібдату цинку мали діаметр 20–30 мм та довжину 30–40 мм.

Ряд порошкових зразків з номінальним складом $(1-x)MgMoO_4-xMgWO_4$, де *x*=0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; та 1,0, було отримано методом твердофазного синтезу при температурі 900 °С протягом 24 год., з відповідних сумішей оксидів MgO, MoO₃ i WO₃ з ступенем чистоти, не менше від 99,99%. Для фазового аналізу та визначення кристалографічних характеристик матеріалів використовувалися рентгенівські камери Гіньє G670 з монохроматичним Си Кα1 випромінюванням (λ=1,54056 Å). Для прецизійного уточнення параметрів елементарної комірки використовувався внутрішній стандарт порошкоподібного 3 кремнію (a=5,43102 Å). Визначення та уточнення структурних параметрів здійснювали за експериментальними дифрактограмами за допомогою програми Crystal Structure Determination WinCSD.

Зразки кристалів Al_2O_3 , активованих титаном були вирощені в Інституті Монокристалів (Харків) методом Чохральського. Кристали були відпалені в відновній атмосфері (окислювально-відновний потенціал – 230 кДж/мол.), що сприяє переходу йонів Ті у 3+ валентний стан [4]. Концентрація легуючої домішки йонів титану була задана при вирощуванні кристалів і складала величину 10^{-5} , 5×10^{-5} , 10^{-4} , 5×10^{-4} та 10^{-3} моль відповідно. Слід зазначити, що зразки були виготовлені в однакових умовах, що є необхідною вимогою для порівняння та інтерпретації експериментальних результатів. Кристали Al_2O_3 з аніонними вакансіями були виготовлені методом відпалу у відновній атмосфері, що приводить до формування F⁺ або F дефектних центрів.

Монокристали вирізалися у вигляді плоскопаралельних пластинок. Для досягнення оптичної якості поверхонь, досліджувані зразки полірували на каліброваній скляній платині, вкритій тонким шовковим полотном, з використанням алмазних паст різної зернистості. Спеціальне шліфувальне пристосування використовували в процесі полірування, для забезпечення плоскопаралельності досліджуваних зразків.

2.2. Оптико-спектральні дослідження

2.2.1. Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції

Блок-схема установки для дослідження спектрів люмінесценції зображена на рис. 2.1. Для спектрального розділення свічення люмінесценції використовували граткові монохроматори МДР-12, МДР-4 або подвійний монохроматор МДР-6у. Для реєстрації світлового виходу люмінесценції, в залежності від спектрального діапазону використовували фотоелектронний помножувач (ФЕП) типу "ФЭУ-79" або "ФЭУ-100". Реєстрація сигналу від ФЕП здійснювали методом лічби фотонів. Оптичні світлофільтри використовували для усунення оптичних гармонік.

Збудження зразків здійснювали з допомогою азотного лазера ЛГІ-21 (довжина хвилі 337 нм) або джерела *Х*-випромінювання для фотолюмінесценції та

рентгенолюмінесценції відповідно. Як джерело *X*-випромінювання використовували апарат УРС-55 в комплекті із рентгенівською трубкою з Моантикатодом, на яку подавали напругу 55 кВ та струм 10 мА. Для зменшення впливу м'якого випромінювання, що супроводжує характеристичне *X*випромінювання, як фільтр використовували алюмінієву пластинку товщиною 0,5 мм.



Рисунок 2.1. Блок-схема установки для дослідження спектрів фото- та рентгенолюмінесценції (1 – джерело збудження, 2 – кріостат, 3 – досліджуваний зразок, 4 – відрізні світлофільтри, 5 – монохроматор, 6 – ФЕП, 7 – блок живлення крокового двигуна, 8 – програмований інтерфейс, 9 – персональний комп'ютер)

Дослідження спектрів збудження люмінесценції здійснювали з допомогою установки, блок схема якої зображена на рис. 2.2. Досліджуваний зразок опромінювали світлом певної довжини хвилі, виокремленої монохроматором МДР-12 від ксенонової або водневої лампи. Свічення зразка реєстрували з використанням ФЕП. Фільтри 6 (див. рис. 2.2.) використовували, для того щоб запобігти потраплянню збуджуючого випромінювання до ФЕП та виникненню "артефактів". Спектри збудження люмінесценції нормувалися до однакової кількості квантів падаючого світла за допомогою автоматичного нормуючого пристрою – 3. Для цього частина монохроматичного світла, відбитого від кварцової пластинки, скеровувалася на люмінофор, що має постійний квантовий вихід у спектральній області 200–560 нм. Світловий вихід від люмінофора реєстрували з використанням ФЕП та передавали через програмований інтерфейс на комп'ютер.



Рисунок 2.2. Блок-схема установки для дослідження спектрів збудження люмінесценції (1 – джерело світла, 2 – монохроматор, 3 – нормуючий пристрій, 4 – кріостат, 5 – досліджуваний зразок, 6 – відрізні світлофільтри, 7 – ФЕП, 8 – програмований інтерфейс, 9 – блок живлення крокового двигуна, 10 – персональний комп'ютер)

Синхронна передача, запис та обробка експериментальних даних на комп'ютер відбувалась з допомогою спеціальних програм та запрограмованого мікроконтролера. Для проведення досліджень у широкому температурному діапазоні, досліджувані зразки розміщалися в гелієвому або азотному кріостатах. В кріостатах використовувалося спеціально вбудоване берилієве вікно для можливості опромінення досліджуваних зразків *X*-випромінюванням під час експериментів. У кріостаті ввід лазерного випромінювання та вивід свічення люмінесценції здійснювали через вікна, виготовлені з оптичного кварцу.

2.2.2. Абсорбційні спектри

Дослідження спектрів поглинання здійснювали в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектру (200–1000 нм). При цьому охоплювали область енергій, у котрій спостерігався край фундаментального поглинання, а також смуги, що відповідають внутрішньойонним переходам.

Схему експериментальної установки, використаної для вимірювання температурних залежностей спектрів поглинання, зображено на рис. 2.3.



Рисунок 2.3. Функціональна схема установки для вимірювання спектрів поглинання (1 – джерело світла – воднева або галогенна лампи; 2, 7 – кварцові лінзи; 3 – кріостат; 4 – кристалотримач зі зразком; 5 – компаратор напруг РЗООЗ; 6 – регулятор температури "Утрекс" К24; 8 – поляризаційна призма Глана; 9 – монохроматор ЗМР-3; 10 – ФЕП; 11 – блок живлення ФЕП – БЛБНВ 3-05; 12 – вольтметр В7-21; 13 – блок живлення джерела світла ЛИПС-35)

Світло від джерела 1 фокусували лінзою 2 на зразку 4, який міститься у кристалотримачі в кріостаті 3. Після проходження через кристал світловий пучок фокусували лінзою 7 на щілині монохроматора 9. Після цього світловий пучок потрапляв на ФЕП 10 і реєструється відліковим пристроєм 12. Поляризаційна

призма Глана 8 служила для орієнтації електричного вектора падаючого світла по відношенню до кристалічних осей досліджуваного зразка.

Галогенну та воднево-дейтерієву лампи використовували, як джерела світла у видимій та ультрафіолетовій ділянках спектру, відповідно. Для визначення коефіцієнта поглинання кристалів використовувався метод двох товщин [61]. Відносна точність вимірювання становила ~1%.

2.3. Термоактиваційні методи дослідження

2.3.1. Криві термостимульованої люмінесценції

Для дослідження кривих термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) досліджуваний зразок 4 (див. рис.2.4.) поміщали в кріостат та охолоджувалися до температур зрідженого азоту або гелію. Охолодженні зразки піддавали дії *Х*-випромінювання від приладу УРС-55 із використання рентгенівської трубки з Моантикатодом, на яку подавали напругу U=55 кВ та струм I=10 мА протягом 10 хвилин.

Свічення кристалів реєстрували в процесі його нагрівання з лінійною швидкістю 0.1 К/с в режимі ліку фотонів з допомогою ФЕП (ФЭУ-79). Сигнал від ФЕП записували синхронно з вимірюванням температури та заносили в базу даних комп'ютера. Свічення від кристалу реєстрували в інтегральному режимі або в поєднанні з відрізними та смуговими оптичними світлофільтрами. Температура в кріостаті вимірювалася за допомогою платинового термоопору типу HONEYWELL-700-U-0. Також використовували лампу з вольфрамовою ниткою розжарення 7 в поєднанні з оптичними світлофільтрами 6 (див рис. 2.4) для додаткового впливу на попередньо збуджений кристал.



Рисунок 2.4. Блок-схема установки для дослідження спектрів ТСЛ (1 – джерело збудження, 2 – термоопір, 3 – кріостат, 4 –досліджуваний зразок, 5 – блок живлення пічки, 6 і 8 – світлофільтри, 7 – джерело ІЧ підсвітки, 9 – ФЕП, 10 – програмований інтерфейс, 11 – персональний комп'ютер)

При наявності кількох близько розташованих максимумів на кривих ТСЛ використовували метод фракційного нагрівання для їхнього розділення. Цей метод реалізується послідовним нагріванням та охолодженням попередньо збудженого зразка з реєстрацією світлового випромінювання під час кожного нагрівання. Для розділення двох максимумів ТСЛ нагрівання зразка здійснювали до температури, що незначно перевищує положення низькотемпературного максимуму ТСЛ, після чого зразок повторно охолоджували. При наступному нагріванні без додаткового збудження реєстрували високотемпературний максимум ТСЛ без внеску низькотемпературного. Такий метод ефективний при незначному накладанні максимумів ТСЛ.

Для того щоб оцінити спектральний склад максимумів ТСЛ, реєстрація кривих ТСЛ проходила з використанням оптичних світлофільтрів, які

розміщалися перед ФЕП. Спектральна область визначалася спектральною чутливістю ФЕП та пропускною здатністю оптичного фільтра.

2.3.2. Струми термостимульованої деполяризації та провідності

Схема установки дослідження струмів термостимульованої ЛЛЯ термостимульованої провідності деполяризації (ТСД), (ТСП1, **ТСП2**) В температурному інтервалі 100-420 К зображена на рис. 2.5. Попередньо досліджуваний зразок із закороченими контактами нагрівався до температури, що відповідає максимальному значенню досліджуваного діапазону, після чого охолоджувався до температур зрідженого азоту. У випадку дослідження струмів ТСД або ТСП2 досліджуваний зразок під час охолодження поляризувався, методом прикладання стабілізованого електричного поля. У випадку струмів ТСП1 охолодження зразка відбувалося з закороченими контактами. Електричне поле прикладалося з допомогою омічних контактів.



Рисунок 2.5. Блок-схема установки для дослідження струмів ТСД, ТСП1 та ТСП2 (1 – досліджуваний зразок, 2 – кріостат, 3 – термоопір, 4 – високоомна лінія, 5 – перемикач, 6 – стабілізований блок живлення, 7 – блок живлення пічки, 8 – електрометр В7-30, 9 – програмований інтерфейс, 10 – персональний комп'ютер)

Струми ТСП1 та ТСП2 реєструвалися в процесі нагрівання з прикладеним електричним полем до зразка – перемикач 5 в положенні "а", а струми ТСД без прикладеного поля – перемикач 5 в положенні "б" (див. рис. 2.5.). Нагрівання зразка проводилося з лінійною швидкістю ~0,1 К/с. Струми реєструвалися з допомогою електрометра В7-30.

Описані методики дослідження термостимульованих струмів були успішно апробовані на α - та β -модифікації монокристалів борату барію (BaB₂O₄) в температурному діапазоні 100–400 К [18, 60]. Для α -модифікації монокристалів BaB₂O₄ було виявлено помітну анізотропію струмів ТСД і ТСП2. На основі проведених досліджень було встановлено, що в досліджуваному температурному діапазоні електропровідність має електронну природу. Запропоновано моделі виникнення струмів ТСД та ТСП2 в монокристалах BaB₂O₄. Наявність електронних пасток було пов'язано зі зміщенням йонів Ba²⁺ зі своїх рівноважних позицій у міжвузля.

Незважаючи на однаковий елементний склад монокристалів BaB_2O_4 двох модифікацій (α - та β -модифікації), дослідити струми ТСД та ТСП β -модифікації монокристалів BaB_2O_4 не вдалося, внаслідок виникнення дуже сильного піроелектричного ефекту і піроелектролюмінесценції в температурному інтервалі 100–400 К.

2.4. Дослідження сталих часів загасання та світлового виходу люмінесценції

Для вимірювання часів загасання та інтенсивності світлового виходу люмінесценції, досліджуваний зразок розміщували в оптичному газопротічному гелієвому кріостаті та піддавали збудженню α-частинками від ізотопу ²⁴¹Am. Для збільшення чи зменшення кількості послідовних подій змінювалася відстань між зразком та α-джерелом. Для реєстрації сцинтиляцій використовували два ФЕП, які розміщували перед оптичними вікнами гелієвого кріостату.



Рисунок 2.6. Блок-схема установки для дослідження сталих часів загасання та світлового виходу люмінесценції (1 – досліджуваний зразок, 2 – кріостат, 3 – ФЕП, 4 – попередній підсилювач, 5 – лінійний підсилювач, 6 – аналізатор імпульсів, 7 – генератор затримки, 8 – блок збігів, 9 – реєстратор перехідних процесів)

Сигнал від одного ФЕП подавали на реєстратор перехідних процесів, а сигнал з іншого ФЕП використовували тригером для усунення помилкових подій, таких як пряме збудження фотокатода ФЕП від α-джерела. Тригер пропускав сигнал з першого ФЕП у випадку одночасного приходу сигналу з обох ФЕП. Для досліджень використовували чутливий в зеленій області спектру ФЕП моделі 9124 (виробництва Electron Tubes). З реєстратора перехідних процесів сигнал передавали на комп'ютер та записували в базу даних. Принцип роботи складових частин вимірювальної установки та методика аналізу отриманих експериментальних даних детально описана в роботах [62, 63].

2.5. Стабілізація температури і встановлення температурних режимів

дослідженнях При експериментальних температурних залежностей спектрів поглинання, люмінесценції, кривих ТСЛ, струмів ТСД дуже важливо точно контролювати температуру досліджуваних зразків. Точне визначення температури зразка під час експерименту дозволяє отримувати коректні дані при обробці експериментальних результатів. У більшості випадків, встановити датчик температури, безпосередньо на зразку неможливо через малі розміри досліджуваних зразків та/або геометрію проведення експерименту. Тому датчик температури розміщувався на штоці (кристалотримачі), В безпосередній близькості від досліджуваного зразка.

Для проведення температурних оптико-спектральних досліджень використовували уніфіковану терморегулюючу кріостатну систему типу "УТРЕКС" виробництва СКТБ Інституту Фізики академії наук України (Київ), яка складається з гелієвого кріостата, блоку керування і компаратора напруг. У дослідженнях використовували гелієві кріостати двох модифікацій. Будова кріостатів передбачає можливість використання зрідженого азоту або гелію, як холодоагента. В обох випадках зріджений азот також використовували для охолодження теплового екрану у середині кріостату.

Для регулювання та стабілізації температури використовували регулятор температури "УТРЕКС К-43". Він призначений для встановлення та підтримування стабільної температури в робочій камері гелієвого/азотного кріостата в температурному діапазоні 4,2–350 К. У діапазоні температур від 4,2 К до 100 К похибка вимірювання та стабілізації складає 0,01 К, а в діапазоні від 100 К до 350 К – 0,1 К.

"УТРЕКС К-43" є приладом інтелектуального типу з вбудованим мікропроцесором, у якому вимірювана на термодіоді напруга перетворюється в сигнали керування виконавчими пристроями:

• електронагрівниками, встановленими в кріостаті;

 розміщеним у регуляторі температури клапаном, що керує потоком холодної пари гелію (або азоту) через теплообмінник робочої камери кріостата.

Одночасне застосування цих керуючих впливів забезпечило необхідний тепловий баланс у робочій камері кріостата та високу стабільність підтримування заданої температури. Забезпечення постійного тиску в баку з кріоагентом при роботі з рідким гелієм відбувається внаслідок природного випаровування, а при роботі з рідким азотом – із застосуванням додаткового нагрівника (випаровувача), розташованого в бачку з кріоагентом.

Мікропроцесор синхронізував роботу всіх вузлів регулятора температури "УТРЕКС К-43". В приладі також передбачена можливість керування температурою з допомогою комп'ютера через вбудований в терморегулятор інтерфейс типу RS-232.

2.6. Установка "Superlumi"

Установка "Superlumi" лабораторії "Hasylab" (Гамбург, Німеччина) [64] призначена для люмінесцентних спектральних досліджень з використанням Для фотолюмінесценції синхротронного випромінювання. збудження V досліджуваних зразках потрібне джерело інтенсивного високочастотного електромагнітного випромінювання. Джерела світла, такі як ртутна та воднева дозволяють отримувати випромінювання лампи, не завжди достатньої інтенсивності та необхідної частоти. Традиційні лазери дозволять отримувати монохроматичне випромінювання високої інтенсивності, проте частоти генерацій лазерів в ультрафіолетовій області далеко не зажди збігаються з максимумами в збудження люмінесценції досліджуваних зразків. спектрах Синхротронне випромінювання на установці "Superlumi" є більш універсальне і дозволяє отримувати інтенсивне збуджуюче випромінювання необхідної енергії в діапазоні від 4 до 40 eB.

Виділення збуджуючого випромінювання заданої частоти здійснювалося з допомогою основного ("primary") монохроматора з фокусною відстанню 2 м. Для розкладу В спектр свічення досліджуваних зразків використовували монохроматор з оптичною схемою Черні-Тернера з роздільною здатністю 0,15 нм на дифракційній гратці 1200 штр./мм [64, 65]. Робочий спектральний діапазон цього монохроматора становив 200-1000 нм. Реєстрація сигналу відбувалася з допомогою фотоелектронного помножувача або ПЗЗ камери, що охолоджувалася зрідженим азотом. Досліджувані зразки закріплювали вздовж однієї лінії на мідному майданчику штоку газопротічного гелієвого кріостата. Під час експерименту зразки знаходилися у вакуумі ~10⁻⁸ Па. Зміна досліджуваних зразків процесі експерименту досягалася вертикальним переміщенням В штоку (кристалотримача) без розгерметизації робочої камери.

ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТЕРМОАКТИВАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В МОЛІБДАТАХ КАЛЬЦІЮ ТА ЦИНКУ

Кристали молібдатів з загальною формулою $AMoO_4$ (де A = Mg, Ca, Zn, Sr, Cd) кімнатній температурі володіють при малим світловим виходом люмінесценції. Через це вони протягом багатьох років використовували переважно у квантовій електроніці та пристроях акустооптики [3]. В роботах [66, 67] було показано, що леговані європієм молібдати цинку та кальцію розглядають, як перспективні червоні люмінофори для виготовлення випромінювальних світлодіодів. Нещодавно зацікавлення кристалами з родини молібдатів зросло через можливість їхнього застосування у ролі мішені кріогенного фононсцинтиляційного детектора (КФСД) для пошуку рідкісних подій, таких як подвійний бета-розпад, взаємодія з масивними слабовзаємодіючими частинками темної речовини, радіоактивного розпаду довгоживучих ядер. Методика КФСД передбачає використання одночасну реєстрацію фононного та сцинтиляційного сигналів від матеріалу детектора, охолодженого до температур десятка мілікельвінів, що дає можливість відокремити корисний сигнал від радіаційного фону [50]. Оскільки, кількість очікуваних подій (сцинтиляцій) є невеликою (кілька подій за місяць/рік на 1 кг), потрібно мінімізувати кількість фонових сцинтиляцій, викликаних радіаційним фоном. Тому, до матеріалів детектора та самого сцинтилятора ставляться жорсткі вимоги щодо радіаційної чистоти.

Слід наголосити, що кристали з родини молібдатів є перспективним кріогенним сцинтиляційним матеріалом для пошуку подвійного бета-розпаду, оскільки ¹⁰⁰Мо вважається одним з найбільш перспективних ізотопів для виявлення цього ефекту. Атоми цього ізотопу навмисне вносять в структуру

кристалу. Такий кристал одночасно відіграє роль джерела та детектора шуканих рідкісних подій, уникаючи втрат при передачі енергії. Кристали молібдатів цинку розглядаються, як перспективні матеріали для КФСД з огляду на притаманний їм низький радіаційний фон, а кристали молібдату кальцію – завдяки відносно великому світловому виходу при низьких температурах.

3.1. Температурна еволюція спектрів люмінесценції молібдатів кальцію та цинку

Для досліджень були використані два типи кристалів молібдату кальцію, вирощені методом Чохральського: кристали без додаткової термохімічної обробки (перший тип зразків) та кристали, відпалені в протоці атмосфери кисню (другий тип зразків). Умови відпалу кристалів описані в розділі 2.1. Температурні залежності спектрів рентгенолюмінесценції двох типів зразків монокристалів молібдату кальцію отримані в температурному діапазоні 100-320 К. На основі досліджень проведених встановлено. шо спектральний склад рентгенолюмінесценції двох типів зразків (відпалених та не відпалених) кристалів СаМоО₄ в досліджуваному температурному діапазоні відрізняються несуттєво [68, 17]. Отримані спектри рентгенолюмінесценції при кімнатній температурі добре узгоджуються з результатами, отриманими в роботах [69, 70].

Температурну еволюцію спектрів рентгенолюмінесценції кристалів СаМоО₄ наведено на рис. 3.1. При її дослідженні зразок охолоджувався до мінімальної температури, після чого спектри реєструвалися при послідовному нагріванні. Спектри рентгенолюмінесценції при кімнатній температурі містять широку асиметричну смугу з максимумом при 510 нм. Інтенсивність інтегральної люмінесценції з підвищенням температури в діапазоні 100–140 К зростає, а при подальшому нагріванні в температурному діапазоні 140–320 К спадає [71, 72].

Отримані спектри рентгенолюмінесценції було апроксимовано з допомогою двох елементарних гаусіанів. Приклад розкладу спектра рентгенолюмінесценції при 100 К та результати апроксимації наведені на рис. 3.2. Прийнято вважати, що високоенергетична "зелена" смуга люмінесценції (положення максимуму ~2,43 еВ) пов'язана з електронними переходами в комплексі $MoO_4^{2^-}$ і може бути віднесена до випромінювання автолокалізованих екситонів [69, 37]. Природа виникнення "оранжевої" смуги люмінесценції (положення максимуму ~2,1 еВ) досі не встановлена. Висловлювалось припущення, що ця смуга пов'язана з випромінюванням на дефектах кристалічної структури [50], проте природа цих дефектів не встановлена.



Рисунок 3.1. Температурна еволюція спектрів рентгенолюмінесценції кристалів СаМоО₄

Як видно з рис. 3.2, б, положення максимумів двох смуг люмінесценції з пониженням температури змінюється несуттєво, на відміну від положення максимуму інтегральної люмінесценції. Очевидно, що основна причина зміщення максимуму інтегральної люмінесценції в довгохвильову область з пониженням температури у досліджуваному температурному діапазоні, пов'язана з

перерозподілом інтенсивностей "зеленої" та "оранжевої" смуг люмінесценції. Інтенсивність "зеленої" та "червоної" смуг люмінесценції зростає з пониженням температури до ~220 К та ~160 К відповідно (див. рис. 3.2, а). Нижче від цих температур інтенсивність відповідних смуг люмінесценції спадає.



Рисунок 3.2. Приклад розкладу спектру рентгенолюмінесценції СаМоО₄ на елементарні гаусівські контури (а). Температурні залежності положення максимумів (б) та площа під гаусівськими контурами (в). Квадратики відповідають смузі "зеленої" (2,43 еВ), а кружки – "оранжевої" (2,1 еВ) люмінесценції, трикутники – положенню максимуму інтегральної люмінесценції

Температурна залежність спектрів рентгенолюмінесценції, виміряна при охолодженні (спектри реєструються послідовно при охолодженні досліджуваного зразка) зображено на рис. 3.3. На рис. 3.4 наведено результати розкладу цих спектрів на елементарні гаусівські контури. На кривих температурної залежності

інтенсивностей "зеленої" та "оранжевої" смуг люмінесценції (рис. 3.4 б) немає чітко вираженого максимуму, як це спостерігається у випадку вимірювання температурної залежності спектрів люмінесценції у процесі нагрівання (рис. 3.2 в).



Рисунок 3.3. Температурні еволюція спектрів рентгенолюмінесценції кристалів СаМоО₄, досліджених при охолодженні

Присутність максимуму на кривих температурної залежностей світлового виходу люмінесценції (рис. 3.2) імовірно пов'язана з конкурентним процесом між центрами випромінювання, що відповідають двом смугам люмінесценції [73]. Температурні залежності інтенсивності смуг люмінесценції залежить від того чи досліджуваний зразок охолоджувався чи нагрівався під час дослідження температурної еволюції спектрів люмінесценції. Це свідчить про взаємодію центрів випромінювання з дефектами структури кристалів. Підтвердженням цього є те, що зазначені максимуми на температурних залежностях інтенсивностей

"зеленої" та "оранжевої" смуг люмінесценції розташовані в діапазоні, де присутні максимуми ТСЛ, а також те, що спектральний склад цих максимумів ТСЛ є аналогічним до складу спектрів люмінесценції (див. розділ 3.3).



Рисунок 3.4. Температурні залежності положення максимумів (а) та площі під гаусівськими контурами (б) для кристалів CaMoO₄. Квадратики відповідають смузі "зеленої" люмінесценції (2,43 eB), кружки – "оранжевої" (2,1 eB)

Дослідження кристалів ZnMoO₄ проводилися на двох типах зразків: кристалах, вирощених методом Чохральського – ZnMoO₄(I) та кристалах, вирощених низькоградієнтним методом Чохральського – ZnMoO₄(II). Температурна еволюція спектрів рентгенолюмінесценції ZnMoO₄(I) зображено на рис. 3.5. Інтенсивність люмінесценції при кімнатній температурі дуже низька. При понижені температури нижче за кімнатну, інтенсивність люмінесценції стрімко зростає. При 8 К в спектрі люмінесценції присутня широка смуга з максимумом при 585 нм. Отримана смуга описується одним елементарним контуром [13, 14], що узгоджуються з раніше отриманими результатами [74]. Виникнення цієї смуги люмінесценції віднесено до випромінювальних електронних переходів перенесення заряду всередині комплексу [MoO₄]²⁻ [14, 75].



Рисунок 3.5. Температурна еволюція спектрів рентгенолюмінесценції кристалів ZnMoO₄(I)

На рис. 3.6 зображена температурна еволюція спектрів люмінесценції зразків ZnMoO₄(II) при збудженні фотонами з енергією 6,53 eB. Спектри люмінесценції було досліджено на установці Superlumi, DESY у Гамбурзі (Німедчина) [76] з використанням синхротронного випромінювання. Світловий вихід люмінесценції при кімнатній температурі, як і у випадку ZnMoO₄(I), дуже малий. Температурну еволюцію спектрів люмінесценції було досліджено з меншим температурним кроком, ніж у випадку ZnMoO₄(I). Це дало змогу виявити, що інтегральна інтенсивність люмінесценції в околі температури 100 К досягає максимального значення, подібно до результатів отриманих для кристалів СаMoO₄ при 140 К. В спектрах люмінесценції при температурах, нижчих за 60 К, з'являється чітко виражене плече в області 2,4 eB (див. рис. 3.6). У цьому випадку

спектри люмінесценції неможливо описати з допомогою одного елементарного гаусівського контуру, як це було зроблено у випадку спектрів рентгенолюмінесценції першого типу зразка ZnMoO₄(I).



Рисунок 3.6. Температурна еволюція спектрів люмінесценції кристалів ZnMoO₄, досліджених при збуджені фотонами з енергією 6,5 eB

З використанням методики похідної спектрометрії [77, 78] виявлено, що апроксимацію спектрів люмінесценції другого зразка молібдату цинку потрібно проводити з допомогою двох гаусівських контурів (див. рис. 3.7 а). На рисунку рис. 3.7 б) та в), як приклад, наведено розклад спектрів люмінесценції при 8 та 100 К на елементарні гаусівські контури та результати їхнього сумування.

За даними, отриманими шляхом апроксимації спектрів люмінесценції, побудовано температурну залежність положення максимумів елементарних гаусівських контурів та площі під ними (див. рис. 3.6). Як видно з рисунка, положення "червоної" (~2,05 еВ) смуги люмінесценції в досліджуваному температурному діапазоні змінюється несуттєво, а положення максимуму

"зеленої" (~2,35 eB) смуги люмінесценції з пониженням температури зсувається в високоенергетичну область [79].



Рисунок 3.7. Приклади розкладу спектрів люмінесценції з допомогою двох гаусівських контурів: а) друга похідна від спектру люмінесценції кристалу ZnMoO₄(II), отриманого при T=8 K, взята з від'ємним знаком; б, в) апроксимовані спектри люмінесценції елементарними гаусівськими контурами при 8 та 100 K відповідно. Експериментальні дані позначено чорною суцільною лінією, гаусівські контури – штрихованою лінією, а їхня результуюча – суцільною червоною лінією

У роботі [80] для монокристалів молібдату цинку був зафіксований зсув максимуму спектру люмінесценції у високоенергетичну ділянку спектру з пониженням температури. У цій роботі спектри люмінесценції було апроксимовано одним елементарним гаусівським контуром. Однак виявлений



зсув легко пояснити перерозподілом інтенсивностей "зеленої" та "червоної" смуг люмінесценції, як і у випадку спектрів люмінесценції СаМоО₄ (рис. 3.2 б).

Рисунок 3.8. Температурна залежність положення максимумів гаусівських контурів (б) та площі під ними (а) для кристалів ZnMoO₄. Квадратиками зображено смугу люмінесценції при 2,0 eB, кружечками – при 2,4 eB

Світловий вихід "зеленої" та "червоної" смуг люмінесценції кристалів ZnMoO₄(II) в температурному діапазоні 100–310 К знижується завдяки процесу температурного гасіння. Для цієї ділянки температур було обчислено енергії температурного гасіння, які становлять 122,6 та 97,9 меВ для "зеленої" та "червоної" смуг люмінесценції відповідно [81]. Нижче від 100 К інтенсивність "червоної" смуги люмінесценції спадає (див рис. 3.8 а).

Отримані спектри люмінесценції кристалів ZnMoO₄(II) (рис. 3.6) узгоджуються з результатами, отриманими в роботі [82]. В цій роботі авторами досліджувалися зразки молібдату цинку високої оптичної якості, вирощені методом Чохральського з низьким температурним градієнтом. Авторами також

було виявлено високоенергетичну смугу люмінесценції. Було встановлено, що ця смуга люмінесценції виникає за температур, нижчих від 55 К, а її інтенсивність істотно залежить від енергії квантів збуджуючого випромінювання. Так, при збуджені люмінесценції в області краю власного поглинання (4,1 eB), високоенергетична смуга люмінесценції не проявляється навіть за температури 7 К. Спостерігається лише елементарна смуга з максимумом при 2,2 eB. Високоенергетична смуга люмінесценції починає себе проявляти, коли енергії збуджуючих квантів перевищують 4,1 eB. Так, при збудженні квантами з енергією 8 eB внесок цієї високоенергетичної смуги в сумарний спектр люмінесценції становив 60 %.

Форма кривої температурної залежності інтенсивності "червоної" смуги люмінесценції молібдату цинку (ZnMoO₄(II)) добре узгоджується з результатами, отриманими для низькоенергетичної смуги люмінесценції (див. рис. 3.9). "зеленої" залежність інтенсивності смуги люмінесценції Температурна узгоджується з результатами, отриманими для високоенергетичної смуги люмінесценції лише в температурному інтервалі 10–60 К. При вищих температурах форма цієї кривої практично збігається з відповідною для низькоенергетичної смуги люмінесценції. Імовірно, в оптично досконаліших кристалах концентрація дефектів, які відіграють роль центрів свічення для "червоної" люмінесценції, є меншою, і відповідно середня відстань між такими центрами свічення є більшою, ніж у кристалах з гіршою оптично якістю (зразки молібдату цинку другого типу мають слабке жовто-коричневе забарвлення). В кристалах з більшою концентрацією центрів свічення "червоної" люмінесценції середня відстань між центрами свічення "червоної" та "зеленої" люмінесценції менша, тому імовірність передачі енергії збудження між центрами свічення є більшою, ніж в оптично досконалих кристалах. За рахунок цього в зразках ZnMoO₄(II) "зелена" люмінесценція спостерігається при температурах, вищих за 60 K.



Рисунок 3.9. Температурна залежність площ під гаусівськими контурами високоенергетичної (кружки) та низькоенергетичної (квадратики) смуг люмінесценції ZnMoO₄(II). Суцільною та пунктирною лініями зображено інтенсивність високоенергетичної та низькоенергетичної смуг люмінесценції, відповідно, отриманих в [82] для кристалів ZnMoO₄ при збуджені квантами з енергією 11 eB

Присутність максимумів на температурних залежностях світлового виходу люмінесценції молібдату цинку може бути пов'язана з наявністю пасток, які відіграють роль конкуруючого центра свічення [73]. Підтвердженням цього є той факт, що для кристалів молібдату цинку виявлено максимум за температури 55 К (див. розділ 3.3), виникнення якого пов'язане з присутністю автолокалізованих дірок [83].

Наявність двох елементарних смуг в спектрах люмінесценції є характерною ознакою для низки кристалів з родини молібдатів [70]. Положення цих смуг може змінюватися в певному діапазоні для молібдатів з різними катіонами. Загально прийнято вважати, що в кристалах з родини молібдатів високоенергетична смуга люмінесценції пов'язана з електронними переходами в комплексі (MoO₄)²⁻ та відноситься до випромінювання автолокалізованих екситонів [50, 37]. З приводу низькоенергетичної смуги люмінесценції серед дослідників не сформувалась однозначного пояснення природи її виникнення [69]. Оскільки, немає чітко вираженого розділення спектра люмінесценції на елементарні смуги з пониженням температури зразків до температури зрідженого гелію, у деяких роботах спектр люмінесценції описують з допомогою однієї широкої елементарної смуги [74], або зазначається, що спектри люмінесценції складаються з кількох компонент (двох або і більше) [75]. Найімовірніше, виникнення низькоенергетичної смуги люмінесценції молібдату цинку та кальцію пов'язане з випромінюванням власних дефектів кристалічної структури. Подібне припущення зроблено в роботах [50, 37]. Детальніша інформація про ці дефекти у моліблатах кальнію отримана методами та цинку термоактиваційної спектроскопії, чутливими до структурних дефектів, і наведена у підрозділах 3.3 та 3.4.

3.2. Спектри збудження люмінесценції молібдатів кальцію та цинку

Для ZnMoO₄(II) було досліджено спектри збудження двох смуг люмінесценції з використанням синхротронного випромінювання. На рис. 3.10 наведено спектри збудження, що відповідають "зеленій" та "червоній" смугам люмінесценції при 9 К та спектр відбивання при 300 К.

Спектри збудження "зеленої" та "червоної" смуг люмінесценції при енергіях, вищих за 9 еВ, дуже подібні та відрізняються лише за інтенсивністю. В діапазоні енергій 3,7–9 еВ спостерігаються два інтенсивні максимуми для обох смуг люмінесценції. Інтенсивність максимуму при 4,3 еВ для "червоної" смуги люмінесценції значно перевищує інтенсивність для "зеленої" смуги. Слід врахувати, що спектри збудження люмінесценції були виміряні в максимумах свічення смуг люмінесценції. Оскільки, півширини двох смуг люмінесценції є доволі великими, а самі смуги близько розташовані одна від одної, це призводить до часткового внеску світлового виходу однієї смуги в спектр збудження іншої смуги люмінесценції. Відповідно, значення інтенсивності максимуму при 4.4 eB спектру збудження "зеленої" смуги люмінесценції є завищеним.



Рисунок 3.10. Спектри збудження "червоної" (суцільна лінія - 1), "зеленої" (пунктирна лінія - 2) смуг люмінесценції при Т=9 К та спектр відбивання (крапки - 3) за кімнатної температури кристалів ZnMoO₄(II)

Отримані спектри збудження добре узгоджуються з результатами, отриманими в роботі [84]. Згідно з даними досліджень проведених у цій роботі, максимуми спектрів збудження в діапазоні енергій 4–8 еВ пов'язані з електронними переходами з валентної, зони сформованої 2*p* станами кисню, до двох підзон зони провідності, де домінуючими є 4*d* стани молібдену.

У спектрах відбивання кристалів молібдату кальцію (рис. 3.10 спектр 3) при кімнатній температурі присутній максимум при 5,4 eB, що відповідає мінімуму між двома максимумами в спектрах збудження люмінесценції (див.

рис. 3.10). В діапазоні енергій 5,8–11,4 еВ присутні два інтенсивні максимуми при 7,1 та 8,7 еВ, що частково перекриваються. Очевидно, у спектрах збудження люмінесценції при енергіях, вищих за положення максимумів, цих спостерігається спад інтенсивності через підвищення відбивання збуджуючого За енергій, 12 eB випромінювання. вищих за V спектрах відбивання спостерігається два широкі малоінтенсивні максимум. Отриманий спектр відбивання узгоджується з результатами, отриманими авторами [75].



Рисунок 3.11. Спектри збудження CaMoO₄ (суцільна лінія – 1) та ZnMoO₄(II) (пунктирна лінія – 2) при T=100 К. Крапками зображено спектри збудження "зеленої" (3) смуги люмінесценції ZnMoO₄(II) при T=9 К

Зважаючи на те, що спектри відбивання молібдату цинку та молібдату магнію подібні, і на те, що в структурі молібдату цинку існують ізольовані тетраедри MoO₄, електронна структура яких є подібною до електронної структури інших молібдатів, було запропоновано таку інтерпретацію. Низькоенергетичні смуги в спектрах відбивання при 5,4 і 7,1 еВ віднесено до електронних переходів з

валентних 2*p* станів кисню на 4*d* стани молібдену, котрі мають різну симетрію. Смуга відбивання при 8,7 еВ пов'язана з переходами за участю 3*d* станів цинку. Дві смуги при енергії, вищій за 12 еВ, було пов'язано з переходами з валентної зони до найвищих вакантних 5*s* та 5*p* орбіталей молібдену.

Оскільки джерело синхротронного випромінювання в лабораторії Superlumi (Hasylab) випромінює в діапазоні енергій 3,75–40 eB [64], спектри збудження люмінесценції молібдату кальцію та цинку були досліджені в ультрафіолетовій області в інтегральному режимі з використанням потужної водневої лампи (див. рис. 3.11). Різке зростання інтенсивності в спектрах збудження при енергіях 3,7 eB для молібдату кальцію та при 4,0 eB для молібдату цинку, добре узгоджуються з положеннями краю власного поглинання молібдатів кальцію та цинку, відповідно (рис. 3.18).

3.3. Термостимульована люмінесценція кристалів молібдату кальцію та цинку

Методи термоактиваційної спектроскопії, такі як ТСЛ, ТСД, ТСП є одними найефективніших дослідження дефектів 3 для кристалічної структури. Використання кривих ТСЛ дозволяє досліджувати різного роду явища, пов'язані з локалізацією електронів на рівнях захоплення. Криві ТСЛ, досліджені у широкому температурному діапазоні, дають змогу наглядно оцінити повний спектр рівнів захоплення, розподіл електронів по рівнях різної глибини залягання, а також вплив різних факторів на цей розподіл. Молібдати та вольфрамати з загальною формулою AMeO₄ (A=Ca, Zn, Ba, Mg, Cd, Pb; Me=W, Mo) розглядаються як потенційні кріогенні детектори для пошуку рідкісних подій [5]. До цих матеріалів ставиться низька вимог, серед яких прозорість в ділянці свічення люмінесценції, короткий час загасання люмінесценції та інші. Ці характеристики безпосередньо залежать від наявності дефектів в кристалах.

В монокристалах молібдату кальцію, вирощених методом Чохральського, спостерігається темно-синє забарвлення. Усунути це забарвлення вдається за

допомогою відпалу кристалів в атмосфері протоку кисню при температурі 1200 °С протягом 100 год. [68]. Для дослідження впливу відпалу та природи виникнення забарвлення кристалів було виготовлено два типи зразків монокристалів молібдату кальцію: відпалений та невідпалений.



Рисунок 3.12. Криві ТСЛ відпаленого (суцільна лінія – 1) та невідпаленого (тирепунктирна лінія – 2) монокристалів молібдату кальцію, побудовані в напівлогарифмічній шкалі. На вставці наведені криві ТСЛ після дії *Х*випромінювання на кристали СаМоО₄ при 100 К (суцільна лінія) та після додаткової підсвітки випромінюванням ІЧ (пунктирна лінія) та видимого діапазону (крапки)

Криві ТСЛ відпаленого та невідпаленого монокристалів молібдату кальцію наведені на рис. 3.12. На кривих ТСЛ обох зразків присутні інтенсивний максимум при 142 К та менш інтенсивний – при 206 К. На кривих ТСЛ невідпаленого кристалу виявлено додатковий максимум при 155 К, який зникає після відпалу в атмосфері протоку кисню. З використанням відрізних оптичних фільтрів було оцінено спектральний склад виявлених максимумів ТСЛ відпалених

кристалів молібдату кальцію. Встановлено, що світловий вихід, зареєстрований під час вимірювання кривих ТСЛ, локалізується у видимій та інфрачервоній ділянках спектру. Це узгоджується з результатами, отриманими в роботі [85], де для кристалів молібдату кальцію було зареєстровано два максимуми ТСЛ – при ~150 та ~210 К з подібним співвідношенням інтенсивностей. З допомогою монохроматора, авторами було отримано спектральний склад інтенсивного максимуму ТСЛ при 150 К, який складається з широкої асиметричної смуги з максимумом при 505 нм.

Форма максимуму ТСЛ при 142 К (рис. 3.12) є близькою до симетричної, що є ознакою кінетики другого порядку. Було встановлено, що положення цього максимуму ТСЛ зсувається в бік вищих температур під впливом дії видимого та інфрачервоного опромінення кристалів, котрим впливали на досліджуваний зразок після дії *Х*-випромінювання та перед початком нагрівання (див рис.3.12 вставка). Опромінення кристалів відбувалося з допомогою лампи розжарення через фільтри ОС-13 та КС-10 на протязі 10 хв. Такий зсув положення максимуму ТСЛ притаманний кінетиці другого порядку для кривих з різною початковою концентрацією заповнених пасток [86]. Під дією підсвітки концентрація заповнених пасток зменшується і в результаті спостерігається зсув максиму ТСЛ.

Для максимуму ТСЛ при 142 К за формулою для кінетики другого порядку [87] розраховано глибину залягання рівня пасток – 0,5 еВ:

$$E_a = \frac{2k_B T_{\text{max}}^2}{\Delta T}, \qquad (3.1),$$

де k_B – стала Больцмана, T_{max} – положення максимуму ТСЛ, ΔT – півширина максимуму ТСЛ.

Глибина залягання рівня пасток, розрахована за цією ж формулою, для максимуму ТСЛ при 206 К становить 0,2 еВ, що є дуже малим значенням для заданої температури. Швидкість спадання інтенсивності цього максимуму ТСЛ є більшою, ніж швидкість наростання. Півширина максимуму ТСЛ є доволі

великою. Саме тому можна припустити, що цей максимум ТСЛ є результатом сумування, як мінімум, двох близько розташованих максимумів ТСЛ. Для того, щоб розділити ці максимуми було використано метод фракційного нагрівання. В результаті застосування цього методу було отримано зсув максимуму ТСЛ, подібний до зсуву максимуму ТСЛ при 142 К.

Глибину залягання рівня пасток – 0,67 eB – було отримано для максимуму ТСЛ при 206 К з використанням методу початкового підйому, який не залежить від порядку кінетики. Максимум ТСЛ при 155 К для зразків невідпаленого кристалу молібдату кальцію накладається на інтенсивніший максимум ТСЛ при 142 К, що утруднює розрахунок глибини залягання рівня пасток цього максимуму.



Рисунок 3.13. Крива ТСЛ монокристалів ZnMoO₄(I)

Криві ТСЛ монокристалів ZnMoO₄(I) було досліджено в температурному діапазоні 9-300 К (див. рис. 3.13). На кривих ТСЛ присутні інтенсивні максимуми при 61, 141 К та менш інтенсивні – при 34, 165, 186, 202 та 231 К. Глибини залягання рівнів пасток, розраховані методом початкового підйому, для максимумів при 34, 61, 141 К становлять 0,032, 0,042 та 0,43 еВ відповідно.



Рисунок 3.14. Криві ТСЛ монокристалів ZnMoO₄(I), отримані в результаті застосування фракційного нагрівання. Криві ТСЛ при термічному спустошенні максимумів, нижче за 160 К (крива 1), 179 К (крива 2), 192 К (крива 3), 220 К (крива 4). Штрих-пунктирною лінією зображено криву ТСЛ без застосування фракційного нагрівання

При температурах, вищих за 160 К, спостерігається значне накладання максимумів ТСЛ, що унеможливлює розрахунок відповідних глибин залягання рівнів пасток. Для розділення цих максимумів ТСЛ було використано метод фракційного нагрівання (рис. 3.14). Цей метод передбачає почергове нагрівання та охолодження попередньо збудженого зразка без додаткового збудження після охолодження. В результаті використання цього методу отримується низькотемпературне плече експоненціального наростання потрібного максимуму ТСЛ без внеску максимумів ТСЛ, що знаходяться при нижчих температурах. Для отриманих кривих ТСЛ, методом початкового підйому обчислено глибини

залягання рівнів пасток, що становлять 0,28, 0,29, 0,38 та 0,51 eB для максимумів при 165, 186, 202 та 231 К відповідно.



Рисунок 3.15. Криві ТСЛ монокристалів ZnMoO₄(I), зняті в різних спектральних діапазонах, з використанням оптичних фільтрів. Позначення: чорний колір – без фільтрів, синій – фільтр IK-585, зелений – KC-17, червоний – KC-19

Спектральний склад максимумів ТСЛ кристалів ZnMoO₄(I) було оцінено з використанням оптичних світлофільтрів КС-17, КС-19 та IK-585 (зі смугами пропускання в діапазонах 670–2700, 700–2700 та 380–585 нм відповідно). На рис. 3.15 у напівлогарифмічному масштабі чорною лінією зображено криву ТСЛ, спектральний склад якої обмежено чутливістю фотоелектронного помножувача (350–850 нм). Синьою, зеленою та червоною лініями зображені криві ТСЛ отримані з фільтрами IK-585, КС-17 та КС-19 відповідно. З рисунка видно, що інтенсивність усіх максимумів ТСЛ зменшується пропорційно один відносно одного. Це свідчить, що спектральний склад виявлених максимумів ТСЛ є наближено однаковим. Найінтенсивнішими є максимуми ТСЛ при використанні фільтрів ІК-585. Відповідно, більша частина світлового виходу максимумів ТСЛ знаходиться в діапазоні 380–585 нм, менша частина – у червоній ділянці спектру.

3.4. Струми термостимульованої деполяризації, термостимульованої провідності та поляризації кристалів молібдату кальцію та цинку

Дослідження струмів ТСД, ТСП1, ТСП2 близькі за методикою проведення експериментів (див. розділ 2.3.2), проте фізичні процеси, що відбуваються в досліджуваному об'єкті можуть суттєво відрізнятися. Термоактиваційні струмові методи дослідження напівпровідників та діелектриків, як правило, більш чутливі в порівнянні з методом ТСЛ, оскільки не потребують ні оптичної прозорості, ані високої якості обробки поверхні зразків, а також через температурне гасіння люмінесценції [88].



Рисунок 3.16. Струми ТСД (пунктирна лінія), ТСП1 (суцільна лінія) та ТСП2 (штрих-пунктирна лінія) монокристалів СаМоО₄

Струми ТСД, ТСП1 та ТСП2 відпалених кристалів молібдату кальцію було досліджено в температурному діапазоні 100–330 К (див. рис 3.16). На кривих струмів ТСД та ТСП1 присутні інтенсивні максимуми при 217 К. Монокристали молібдату кальцію досліджувалися цими трьома методами без попереднього збудження при низьких температурах (як у випадку ТСЛ). Це дає змогу виявити наявні пастки в кристалі без створення додаткових, під впливом *Х*-випромінювання.

Виявлений ТСД при 217 К бути максимум може результатом переорієнтації дипольних центрів або міграції вільних носіїв заряду. Для встановлення природи цього максимуму було досліджено струми ТСП1 та ТСП2, які мають принципову відмінність. У випадку ТСП1 струм формується дипольною реорієнтацією та струмом провідності, а у випадку ТСП2 лише струмом провідності [89]. Опираючись на те, що струми ТСД, ТСП1 та ТСП2 досліджувалися при однаковій швидкості нагрівання та, враховуючи, що на кривих струмів ТСП1 та ТСД одночасно присутні максимуми при температурі 217 К, в той час коли в струмах ТСП2 максимум відсутній, можна стверджувати, що максимум на кривих струмів ТСД та ТСП1 при 217 К має дипольну природу [68, 71].

Для зареєстрованих максимів струмів ТСД та ТСП1 при 217 К було використано метод початкового підйому для розрахунку енергії активації диполів. Цей метод передбачає, що відтинок початкового наростання струму (ТСД чи ТСП) в координатах Арреніуса $\{\ln(I)=f(1/T)\}$ є прямою лінією, за нахилом якої визначається енергія активації [89]. У випадку струмів ТСД та ТСП1 монокристалів молібдату кальцію на відтинку початкового наростання струму утворюються дві прямолінійні ділянки (рис 3.16, вставка). На основі цього можна стверджувати, що два процеси беруть участь у формуванні максимумів струмів ТСД та ТСП1 при 217 К. За нахилом цих прямих отримано енергії активації 0,64; 0,27 еВ та 0,78; 0,31 еВ для струмів ТСД та ТСП1 відповідно [17, 71].

Слід також відзначити, що максимум при 206 К на кривих ТСЛ кристалів молібдату кальцію (рис. 3.12) розташований у тому ж температурному діапазоні,
що й вище згадувані 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 глибини залягання рівня пасток (0,67 еВ) отриманої для максимуму ТСЛ при 206 К. Очевидно, що світловий вихід люмінесценції максимуму ТСЛ при 206 К та реорієнтація диполів ТСД та ТСП1 є складовою одного процесу в структурі кристалу молібдату кальцію [17].

У випадку кристалів молібдату цинку (ZnMoO₄(I)) на кривих струмів TCД та TCП1 присутні максимуми за температури ~306 К, подібно як у випадку кристалів молібдату кальцію за температури 217 К (див. рис. 3.17). Оскільки, на кривих струмів TCП2 кристалів молібдату цинку відсутній максимум при 306 К, то за аналогією до висновків, зроблених для максимумів струмів TCД та TCП1 при 217 К для кристалів молібдату кальцію, можна стверджувати, що максими струмів TCД та TCП1 при 306 К також мають дипольну природу. Енергії реорієнтації диполів, обчислені для максимумів за цієї температури, становлять 0,55 та 0,62 еВ для струмів TCД та TCП1 відповідно.



Рисунок 3.17. Струми ТСД (пунктирна лінія), ТСП1 (суцільна лінія) та ТСП2 (крапчаста лінія) для монокристалів ZnMoO₄(I)

Для кристалів молібдату цинку та кальцію на кривих струмів ТСП1 та ТСП2 при температурі ~292 К присутні малоінтенсивні максимуми (див. рис. 3.16, 3.17). У випадку струмів ТСП1 для молібдату цинку цей максимум накладається на інтенсивніший максимум при 306 К. Ці максимуми, імовірно, пов'язані з ефектом "пам'яті", оскільки досліджувані зразки тривалий час зберігаються при кімнатній температурі. У роботі [90] для кристалів сапфіру також був зафіксований подібний максимум на кривих термостимульованої провідності за тієї ж температури та інтерпретований як "артефакт".

На кривих струму ТСП1 та ТСП2 кристалів молібдату цинку при температурах вищих 320 К, як і у випадку кристалів молібдату кальцію, спостерігалося експоненціальне наростання струмів. Виходячи з того, що таке експоненціальне наростання струму виникає одночасно на кривих ТСП1, ТСП2 та відсутнє на кривих ТСД, очевидно, що виникнення цих струмів пов'язане з появою носіїв струму в цьому температурному діапазоні. Обчислені енергії активації, що відповідають цій ділянці експоненціального наростання струмів ТСП1 та ТСП2 кристалів молібдату цинку, становлять 0,86 та 0,79 еВ, відповідно. Отримані дані корелюють з результатами досліджень ізоструктурних кристалів вольфрамату свинцю [91]. В цій роботі також були зареєстровані максимуми на кривих струмів ТСД та ТСП1 при ~336 К, а також виникнення провідності за температур вищих за 300 К. Енергії активації – 0.63 еВ, що відповідає максимуму ТСД при 336 К та 0,89 еВ для струму провідності – добре корелюють з результатами, отриманими для кристалів молібдату кальцію та цинку. Природа виникнення максимуму ТСД та ТСП при 336 К пов'язана з реорієнтацією диполів, які виникають через присутність йонів Pb²⁺ у міжвузлях. Виявлену провідність в кристалах вольфрамату свинцю, вище від 300 К, доцільно віднести до йонної провідності, яка виникає через рух кисневих вакансій. У зв'язку з цим, найбільш імовірно, що максимуми ТСД та ТСП1 при 217 та 306 К для молібдату кальцію та цинку, відповідно, пов'язані з реорієнтацією диполів, які виникають через присутність відповідно йонів Ca²⁺ та Zn²⁺ у міжвузлях. Провідність в кристалах молібдату кальцію та цинку при температурах, вищих за 320 К, імовірно

зумовлена появою йонної провідності та пов'язана з рухом кисневих вакансій. Це узгоджується з тим, що для кристалів молібдату кальцію йонна провідність, пов'язана з рухом йонних вакансій О²⁻, виявлена за температур 400 К та вище [92].

Оскільки струми ТСД та ТСП та криві ТСЛ досліджувалися за однакових швидкостей нагрівання, можна провести порівняння релаксаційних процесів, що відбуваються в одному і тому ж температурному діапазоні. Так, в температурному діапазоні 100–250 К на кривих ТСЛ присутні два характерні максимуми, в той час як на кривих струмів ТСД, ТСП1, ТСП2 не виявлено помітного наростання струмів як для кристалів молібдату кальцію, так і для молібдату цинку. Оскільки, при дослідженні кривих ТСЛ зразки піддаються дії γ-випромінювання, було проведене дослідження струмів ТСД, ТСП1, ТСП2 з додатковим впливом γвипромінювання при 100 К перед початком реєстрації струмів. Дослідження показали, що опромінення кристалів молібдату цинку не приводить до появи нових максимумів на кривих струмів ТСП1, ТСП2 та ТСД. Можна припустити, що випромінювальні переходи, пов'язані з світловим виходом максимумів ТСЛ кристалів молібдату цинку, відбуваються без участі зони провідності.

3.5. Спектри поглинання молібдатів кальцію та цинку

Для сцинтиляційних матеріалів для уникнення процесів реабсорбції і, відповідно, зменшення інтенсивності сцинтиляційного виходу важливо, щоб у спектральній області свічення не було смуг поглинання. Присутність смуг поглинання у видимій, ультрафіолетовій областях в кристалах молібдатів свідчить про наявність енергетичних рівнів у забороненій зоні, які можуть впливати на сцинтиляційні властивості потенційних кріогенних детекторів. Спектри поглинання монокристалів молібдату кальцію та цинку було досліджено в спектральному діапазоні 200–800 нм.

Кристали молібдату кальцію в процесі росту отримують темно-синє забарвлення. Це забарвлення вдається усунути з допомогою

високотемпературного відпалу кристалів в атмосфері протоку кисню [68, 69]. Спектри поглинання, досліджені вздовж осі *z* відпаленого в атмосфері протоку кисню (товщина 2,05 мм) та вздовж осі *x* невідпаленого монокристалів (товщина 11,9 мм) молібдату кальцію, наведено на рис 3.18. У спектрі невідпаленого кристалу присутня широка смуга поглинання з максимумом при 680 нм та плече в області високоенергетичного краю поглинання.



Рисунок 3.18. Спектри поглинання кристалів ZnMoO₄(I) (штрих-пунктирна лінія), відпалених в атмосфері кисню (суцільна лінія) та невідпалених кристалів CaMoO₄ (штрихована лінія)

Відомо, що для молібдату кальцію притаманна анізотропія оптичного поглинання [69]. Тому для об'єктивного порівняння спектрів поглинання кристалів молібдату кальцію до та після відпалу, було виготовлено чотири зразки однакової товщини (~2 мм): два зразки зі зрізами вздовж осі *x*, інші два – вздовж осі *z*. Два кристали – один вирізаний вздовж осі *x*, а інший – вздовж осі *z*, були відпалені в атмосфері кисню. Спектри поглинання цих зразків наведено на рис. 3.19. Як видно з рисунка, відпал кристалів молібдату кальцію приводить до

зменшення інтенсивності смуг поглинання і навіть до їхнього зникнення. Так, для *z*-зрізу зникла широка смуга поглинання з максимумом при 680 нм, а для *x*-зрізу інтенсивність смуги поглинання при ~450 нм суттєвого зменшилась. Поглинання в області краю фундаментального поглинання (350–400 нм) також зменшується після відпалу для обох зразків.



Рисунок 3.19. Спектри поглинання відпалених – 2, 4 (пунктирна лінія) та невідпалених – 1, 3 (суцільна лінія) кристалів молібдату кальцію: *z*-зрізу (1, 2) та *x*-зрізу (3, 4)

Положення виявлених СМУГ поглинання для молібдату кальцію узгоджуються з результатами, отриманими в роботах [69, 92]. Природа виникнення широкої смуги поглинання з максимумом при ~680 нм пов'язана з кисневими вакансіями. Така ж смуга поглинання спостерігається в кристалах з подібною структурою – CaWO₄ та LiNbO₃ із недостачею атомів кисню [94]. Вважається, що ця смуга поглинання виникає при переходах між молекулярними станами кисневих комплексів, які утворюються при наявності кисневих вакансій. Однією з можливих причин утворення кисневих вакансій є входження йонів молібдену в аномально валентному стані Mo^{5+} [69, 92] та формування (MoO_4)³⁻

або (MoO₃)⁻ центрів поглинання [93]. Той факт, що зазначена широка смуга поглинання зникає після високотемпературного відпалу в атмосфері кисню підтверджує цю гіпотезу. Природу виникнення смуги поглинання при 450 нм, яка притаманна *z*-зрізу кристалів молібдату кальцію обговорено в роботі [93]. Було зроблене припущення, що смуга поглинання зумовлена дефектами, електричний дипольний момент котрих орієнтований вздовж осі *z*. Дипольний момент виникає за рахунок двох близько розташованих кисневих вакансій. Запропоновано два типи електричних диполів, котрі служать центрами поглинання: $2(MoO_4)^{3^-} - (MoO_3)^{-}$.

Спектри поглинання зразка молібдату цинку (ZnMoO₄(I)) товщиною 2 мм добре корелюють з положенням смуг поглинання кристалів молібдату кальцію (див. рис. 3.18). Малоінтенсивна смуга поглинання при ~680 нм перекривається з значно інтенсивнішою смугою при 450 нм. Крім цього, В області фундаментального краю поглинання (310-370 нм) спостерігається інтенсивне плече. Отримані результати добре узгоджуються з літературними даними [80, 95]. Опираючись на те, що аналогічні смуги поглинання були зареєстровані у вольфраматі цинку, і були пов'язані з неконтрольованою домішкою заліза, а також той факт, що легування молібдату цинку (Fe₂O₃) приводить до значного зростання величини поглинання в зазначених ділянках спектру, автори [80, 82] пов'язали виникнення смуги поглинання при 450 нм та плеча в області фундаментального краю поглинання (310-370 нм) з неконтрольованою домішкою заліза у різних валентних станах (Fe^{2+} та Fe^{3+}).

3.6. Молібдати кальцію та цинку як матеріали для створення кріогенних фонон-сцинтиляційних детекторів

Робоча температура для КФСД складає кілька десятків мілікельвінів. За таких температур складно реалізувати проведення експериментальних досліджень люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик потенційних матеріалів для КФСД. Однак, досвід використання КФСД показує, що параметри, визначені за

T=9 К та вищих температур, дають змогу отримати цілком достовірні уявлення про сцинтиляційні властивості детектора в ділянці мілікельвінових температур [5]. Здебільшого в цьому температурному діапазоні залежність сцинтиляційних характеристик, таких як світловий вихід та час загасання, підпорядковуються тенденціям, що складаються при значно вищих температурах. Цей факт був підтверджений дослідженнями температурної залежності світлового виходу та часу загасання до температур ~10⁻² К [11, 96]. Тому індикативні значення відповідних параметрів можна отримати шляхом екстраполяції експериментальних результатів, отриманих при ~10 К та вищих температурах.



Рисунок 3.20. Спектри рентгенолюмінесценції молібдату цинку (1), невідпаленого молібдату кальцію (2) та відпаленого молібдату кальцію (3) за температури 10 К

Для порівняння світлового виходу люмінесценції відпалених та невідпалених кристалів молібдату кальцію та молібдату цинку, було досліджено спектри люмінесценції перелічених кристалів за однакових умов (однакові розміри зразків, однакові умови експерименту). Як видно з рисунка 3.20, відпал кристалів молібдату кальцію приводить до збільшення світлового виходу на ~40 %. Таке зростання світлового виходу імовірно пов'язане з покращенням оптичної прозорості в спектральній області власного свічення (див. рис 3.19). Світловий вихід для молібдату цинку складає лише ~28 % та 17 % від світлового виходу відпаленого та невідпаленого кристалів молібдату кальцію, відповідно. Відомо, що порівняно з відомим та апробованим сцинтилятором CaWO₄ [98] інтенсивність світлового виходу молібдату кальцію складає 95 % [99]. Величина світлового виходу люмінесценції молібдату цинку в перерахунку до світлового виходу вольфрамату кальцію складає лише ~16 %. Проте, варто відзначити, що кристали молібдату цинку відносно великих розмірів, були отримані методом Чохральського зовсім нещодавно [13]. Тому слід очікувати, що в майбутньому технологія вирощування кристалів молібдату цинку буде вдосконалюватися і вдається отримувати зразки кращої оптичної якості. Крім цього, відпал кристалів молібдату цинку, в атмосфері кисню також міг би покращити їхню оптичну якість, як і у випадку молібдату кальцію.

Час загасання люмінесценції кристалів молібдату кальцію, відпалених в атмосфері кисню (ідентичних до кристалів досліджених в цій роботі), було досліджено авторами [97]. Величина довготривалої складової часу загасання молібдату кальцію за температури 9 К практично не відрізняється від часу загасання відомого та апробованого сцинтилятора CaWO₄ [98] та складає 380 мкс.

Кристали молібдату кальцію володіють недоліком, оскільки у катіона кальцію існує ізотоп ⁴⁸Ca, який є джерелом подвійного β-розпаду розпаду та створює фоновий сигнал при реєстрації. З огляду на цей факт, кристали молібдату цинку є кращим матеріалом в порівнянні з молібдатом кальцію.

Висновки до розділу 3

Виявлено, що високотемпературний відпал кристалів молібдату кальцію в атмосфері кисню приводить до збільшення світлового виходу люмінесценції на 40 %. Встановлено, що за температури 10 К світловий вихід люмінесценції досліджуваних кристалів молібдату цинку складає ~17 % від світлового виходу відпалених кристалів молібдату кальцію, що у свою чергу складає ~16 % від світлового виходу відомого сцинтилятора вольфрамату кальцію.

Виявлено, що темно-синє забарвлення невідпалених кристалів молібдату кальцію, яке пов'язане з наявністю кисневих вакансій, зникає після високотемпературного відпалу кристалів в атмосфері кисню. Однією з можливих причин утворення кисневих вакансій є входження в структуру кристалів йонів молібдену в аномально валентному стані Mo^{5+} та формування (MoO_4)³⁻ або (MoO_3)⁻ центрів поглинання.

На основі результатів проведених досліджень термостимульованих струмів ТСД, ТСП1 та ТСП1 встановлено, що максимуми ТСД та ТСП1 при 217 К для кристалів молібдату кальцію та при 306 К для кристалів молібдату цинку, володіють дипольною природою. Також, встановлено зв'язок між максимумом ТСЛ при 206 К та максимумами ТСД і ТСП1 при 217 К відпалених кристалів молібдату кальцію. Розраховано енергії активації для виявлених максимумів на кривих струмів ТСД, ТСП1 та ТСЛ досліджуваних кристалів молібдату кальцію та цинку.

КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ОСОБЛИВОСТЯМИ СТРУКТУРИ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ СИСТЕМИ MgWO4-MgM0O4

На основі кристалів з родини вольфраматів і молібдатів може бути варіант вирішення запропонований детектора, придатного лля різних експериментальних задач. Такі кристали є кріогенно сумісними і можуть стати альтернативою для матеріалів, які зараз застосовуються у низці експериментів. При цьому, фононні, сцинтиляційні і механічні властивості матеріалу повинні відповідати доволі жорстким вимогам. Саме необхідність вирішення цієї проблеми стимулює дослідження низькотемпературних спинтиляпійних властивостей матеріалів на основі вольфраматів і молібдатів.

Вольфрамат і молібдат магнію виявляють низку властивостей, важливих для реалізації експериментів з реєстрації рідкісних подій. Наявність легкого катіона магнію значно зменшує шанси для його заміщення важкими радіоактивними йонами, таким чином зменшуючи власну радіоактивність сполуки порівняно з іншими представниками цієї ж групи. Водночас, MgWO₄ є відомим та ефективним люмінофором, власне свічення якого зростає зі температури [100]. Тому цей матеріал, поряд із іншими зменшенням сцинтиляторами на основі вольфраматів, може виявитися доволі привабливим для використання в експериментах з пошуку "темної речовини".

Водночас, сцинтилятори, що містять молібден, можуть виявитися перспективними для реєстрації безнейтринного подвійного бета-розпаду ізотопу 100 Mo. За температури T=8 K інтенсивність люмінесценції кристалів MgMoO₄ при фотозбудженні складає ~30 % у порівнянні з кристалами CaWO₄ [70]. Кристали молібдату магнію могли би бути цілком конкурентоздатним матеріалом, але, на жаль, інтенсивність сцинтиляцій при збудженні високоенергетичними квантами є

дуже слабкою. Зважаючи на чудові люмінесцентні властивості MgWO₄ і на доволі низьку ефективність сцинтилятора MgMoO₄, дуже актуальною науковою проблемою є дослідження впливу поступового заміщення катіонів на структурні та фізичні властивості матеріалів у системі MgMoO₄–MgWO₄. При цьому особливу увагу необхідно звернути на кореляцію між особливостями структури і основними параметрами люмінесценції таких матеріалів.

4.1. Характеристика кристалічної структури системи MgWO₄-MgMoO₄

Для досліджень порошкові зразки номінального складу $MgMo_{(1-x)}O_4$ – MgW_xO_4 , де x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 та 1,0 були отримані методом твердофазного синтезу при температурі 900° С протягом 24 годин, виходячи із відповідних сумішей оксидів MgO, MoO₃ і WO₃ зі ступенем чистоти, не нижчим від 99,99%.

Рентгенодифракційні дослідження проведенні співавторами праць [15], показали, що для зразків MgMoO₄ та MgMo_{1-x}W_xO₄ зі значенням параметра x=0,01, 0,05 та 0,1 ідентифіковано моноклінну структуру типу санмартиніту, ідентичну до структури β-MgMoO₄. Прояву інших фаз при вказаних значеннях параметру x не було виявлено. Для зразків з великим вмістом вольфраму MgWO₄ та MgMo_{0.1}W_{0.9}O₄ виявлено структуру типу вольфраміту (β-MgWO₄). У випадку зразків MgMo_{0.1}W_{0.9}O₄ було виявлено домішкову фазу. Одночасне двохфазне уточнення дифракційної картини зразка MgMo_{0.1}W_{0.9}O₄ методом Рітвельда підтвердило наявність структури типу вольфраміту (β-MgWO₄) і купрошесліту (α -MgMoO₄) для головної та домішкової фаз, відповідно.

Для проміжних значень співвідношенням Мо/W (x=0.3-0.7) MgMo_{1-x}W_xO₄ було виявлено наявність багатьох фаз. У зразках MgMo_{0.5}W_{0.5}O₄ і MgMo_{0.3}W_{0.7}O₄ були виявлені фази типу купрошеєліту (α -MgMoO₄) і вольфраміту (β -MgWO₄), які знаходяться у приблизних співвідношеннях 7:2 та 2:7, відповідно. Крім цього, в обох зразках була виявлена домішка третьої не ідентифікованої фази, вміст якої не перевищував 10 мас. %). У випадку зразка MgMo_{0.7}W_{0.3}O₄ було ідентифіковано дві головні фази, а саме, α- і β-модифікації MgMoO₄ та додаткову фазу, ідентифікувати яку не вдалося.

4.2. Люмінесцентні властивості системи MgWO₄-MgMoO₄

Оскільки система MgMoO₄-MgWO₄ є потенційним кандидатом для застосування в низькотемпературних сцинтиляційних детекторах йонізуючого випромінювання, збудження люмінесценції Хлля було використано випромінювання. Застосування жорстких квантів дозволяє збудити внутрішні електронні оболонки основних атомів, перекриваючи таким чином широку область енергій. Також, завдяки великій глибині проникнення Х-випромінювання, викликане ним свічення є малочутливе до властивостей поверхні [101, 102, 33]. Як наслідок, люмінесцентні властивості зразків у такому випадку слабо залежать від умов збудження, на відміну від експериментів, у яких використовують УФ або ВУФ збудження, і вплив цього ефекту може бути істотною проблемою.

На рис. 4.1 наведено спектри рентгенолюмінесценції досліджуваних зразків системи MgMo_{1-x}W_xO₄, отриманих при температурі 8 К. При дослідженні спектрів рентгенолюмінесценції різних зразків (для різних значень параметра x) забезпечувалися однакові умови експерименту, для можливості порівняння спектрів. В спектрах спостерігаються широкі смуги випромінювання в жовточервоній області, які можна пов'язати зі свіченням груп вольфраматів та молібдатів. В спектрах люмінесценції усіх досліджуваних зразків, була виявлена характерна вузька лінія при 640 нм. Виходячи зі спектрального положення цієї зробити висновок, лінія лінії, можна що ЦЯ обумовлена свіченням неконтрольованої домішки Pr³⁺ [103]. Оскільки досліджувані зразки були синтезовані за однакових умов у печі, яка попередньо використовувалась для синтезу празеодимових сумішей, це могло викликати їхнє неконтрольоване забруднення. Півширина цієї лінії випромінювання рідкісноземельного йона є невеликою в порівнянні зі смугами люмінесценції вольфрамату та молібдату

магнію, а тому не призводить до деформації спектрів і може бути виключена із аналізу спектрів.



Рисунок 4.1. Спектри рентгенолюмінесценції для зразків $MgMoO_4-MgWO_4$ 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 – $MgMo_{0.9}W_{0.1}O_4$; 6 – $MgMo_{0.95}W_{0.05}O_4$; 7 – $MgMo_{0.99}W_{0.01}O_4$; 8 – $MgMoO_4$. На вставці наведено спектри рентгенолюмінесценції у збільшеному масштабі

Для досліджуваних зразків MgMo_{1-x}W_xO₄ зі значенням параметра x=0 спостерігається смуга люмінесценції асиметричної форми з максимумом при 520 нм. Спектральний розподіл люмінесценції подібний до спектрального складу для монокристалічного β-MgMoO₄, отриманого в роботі [104] при УФ і лазерному збудженнях. Спектри люмінесценції MgMo_{1-x}W_xO₄ з x=0,01 і 0,05 мало відрізняються один від одного за спектральним складом та інтенсивністю і відповідно накладаються один на одного (див. рис. 4.1). Як видно з рисунка, ці спектри рентгенолюмінесценції (криві 6, 7) дуже подібні до спектрів MgMoO₄

(крива 8), але інтенсивність свічення є нижчою порівняно з чистим молібдатом магнію.

При збільшені вмісту вольфраму в системі MgMo_{1-x}W_xO₄, світловий вихід люмінесценції починає збільшуватися з поступовою зміною форми спектру люмінесценції. Досліджувані зразки MgMo_{0.9}W_{0.1}O₄ демонструють дещо вищий світловий вихід, ніж MgMoO₄. Зокрема, важливо відзначити зростання світлового виходу в довгохвильовій області спектру. З подальшим збільшенням вмісту вольфраму проявляється смуга люмінесценції з максимумом 590 нм. Ця смуга домінує в спектрі випромінювання зразка з 30 ат. % вольфраму. На основі порівняльного аналізу структури (розділ 4.1) та спектрів люмінесценції, можна стверджувати, що смуга з максимумом при 600 нм є характерною для фази купрошеєліту α-MgMoO₄. У цьому випадку, кристалічна структура є ключовим чинником, який визначає люмінесцентні властивості матеріалу. У зв'язку з цим відзначити, що ZnMoO₄ з аналогічною кристалічною структурою варто характеризується смугою випромінювання в околі 610 нм [75]. Аналіз концентраційної залежності спектрів люмінесценції підтверджує, що відповідна фаза починає формуватися в системі $MgMo_{1-x}W_xO_4$ при x=0,1. Результати цих досліджень є хорошою ілюстрацією того, наскільки ефективною може бути люмінесцентна спектроскопія для виявлення домішки іншої фази, ще до того, як для цієї мети було використаний метод рентгенівської дифракції.

Довгохвильова смуга випромінювання, що відповідає структурі купрошеєліту α -MgMoO₄, залишається помітною навіть при високій концентрації вольфраму – аж до 90 ат. %. Коли концентрація вольфраму наближається до 50 ат. %, утворюється β -фаза MgWO₄ зі структурою вольфраміту. Для цієї фази характерне випромінювання з максимумом близько 490 нм. Інтенсивність випромінювання у довгохвильовій ділянці спектру поступово зменшується зі зростанням концентрації W і максимум люмінесценції зміщується в область коротших довжин хвиль. Для зразків MgWO₄ (*x*=1,0) проявляється дуже інтенсивна смуга люмінесценції при 490 нм (при T=8 K), що є характерною ознакою цього люмінофора [103, 100].

4.3. Сцинтиляційні властивості системи MgWO₄

Серед усіх досліджуваних зразків системи MgMo_{1-x}W_xO₄, зразки MgWO₄ (x=1) володіють найвищим світловим виходом люмінесценції. Саме тому для цих зразків було досліджено температурну залежність часу загасання сцинтиляцій в діапазоні від 300 до 9 K при збудженні α -частинками. Криві часу загасання було апроксимовано з використанням двох експонент. Як приклад, на рис. 4.2 наведено експериментальні криві часів загасання при 300 та 9 K та результат апроксимації з допомогою двох експонент. На основі проведеної апроксимації, розраховані величини часу загасання: t_1 =4,3 мкс, t_2 =31,9 мкс при *T*=300 K і t_1 =9,7 мкс, t_2 =71,9 мкс при *T*=9 K.



Рисунок 4.2. Криві загасання сцинтиляцій для MgWO₄, отримані при 9 К (1) і при 300 К (2). Експериментальні дані апроксимовані з використанням двох експонент

Температурні залежності короткої та довгої компонент часу загасання, наведені на рис. 4.3. 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 центру свічення, який містить метастабільний енергетичний рівень, що розташований на декілька меВ нижче від рівня випромінювання [30, 105, 106].



Рисунок 4.3. Температурна залежність швидкої (порожні кільця) і повільної (суцільні кільця) компонент часу загасання у MgWO₄, отримані з апроксимації двома експонентами. Збудження – α-джерелом (²⁴¹Am)

На рис. 4.4 наведено спектри рентгенолюмінесценції при T=295 К досліджуваного зразка MgWO₄ та спектру рентгенолюмінесценції ZnWO₄, отриманого у роботі [107]. Як видно з рисунка, обидва матеріали мають дуже подібний спектральний розподіл люмінесценції. Максимум випромінювання обох матеріалів зосереджений в області 480 нм, що добре узгоджується з

літературними даними [103, 108]. Оскільки спектральний склад MgWO₄ та ZnWO₄ дуже подібний, можна провести порівняльний аналіз інтенсивностей люмінесценції двох зразків без врахування поправки на чутливість ФЕП. У результаті проведених досліджень спектрів люмінесценції при однакових умовах, було встановлено, що відносний світловий вихід зразка MgWO₄ при кімнатній температурі становить $0,90\pm0,15$ у порівнянні із ZnWO₄.

4.4. Кореляція між люмінесцентними та структурними властивостями системи MgWO₄–MgMoO₄

У таблиці 4.1 зібрані дані дослідження системи MgMoO₄–MgWO₄, які дають змогу ідентифікувати три головні типи структур за їхніми характерними люмінесцентними властивостями. Аналіз даних, наведених в таблиці, показує, що



Рисунок 4.4. Нормалізовані спектри рентгенолюмінесценції MgWO₄ і ZnWO₄ за температури T=295 К

на положення смуги люмінесценції істотно впливає симетрія і найближче оточення центра свічення. Чим нижчою є симетрія центра свічення, тим більшим

є Стоксівський зсув. Киснево-аніонний комплекс в β-MgMoO₄ має координаційне число 4. Для цього комплексу характерне відхилення від середньої відстані $d_{Mo-O}=1,76$ Å приблизно на 2,8 %. Для комплексу α -MgMoO₄ проявляється найбільший Стоксівський зсув і згідно зі структурними даними є два види позицій для атома молібдену. Перший тип – дещо спотворений тетраедр МоО₄ (відхилення від середньої відстані $d_{M_0,O}=1,77$ Å складає 2,3 %). Дві інші позиції можуть розглядатися як киснево-аніонна група з координаційним числом 4 (середні відстані $d_{M_0-0}=1,77$ і 1,76 Å, відхилення - відповідно 1,1 і 3,4 %), з одним додатковим атомом кисню в найближчому оточенні (див. рис. 4.5). Цей атом створює додатковий відштовхуючий потенціал для електрона, який займає в збудженому стані 4*d*-орбіталь Мо. По суті, маємо справу з впливом на *d*-стани Мо в центрі [MoO₄]²⁻ кристалічного поля, спричиненого атомом кисню [109]. У свою чергу це спричинює пониження рівня енергії збудженого стану і, як наслідок, збільшення Стоксівського зсуву. У певному розумінні це еквівалентно впливу низької симетрії на центр свічення, що спостерігається, наприклад, в кристалах Ві₄Ge₃O₁₂, які мають надзвичайно асиметричну позицію Ві³⁺ і виявляють незвичайно великий Стоксівський зсув [100].

Модель конфігураційних координат є дуже наочною при розгляді різниці між люмінесцентними властивостями двох фаз молібдатів магнію. Зважаючи на подібність структур кластера $[MoO_4]^{2^-}$, можна припустити, що конфігураційні криві основних станів для центрів випромінювання $[MoO_4]^{2^-}$ в α - і β-MgMoO_4 мають дуже подібну форму. Таким чином, на основі спектроскопічних даних, зібраних в таблиці 4.1, можна припустити, що діаграми конфігураційних координат відрізняються насамперед величиною пружної константи (*k*) збудженого стану, яка визначає нахил конфігураційної кривої у збудженому стані [110]. Значення *k* повинно бути більшим для центру $[MoO_4]^{2^-}$ в α -MgMoO₄, який зазнає додаткового впливу кулонівської взаємодії із сусіднім киснем. На рис. 4.6 наведено відповідну діаграму конфігураційних координат для α - і β-MgMoO₄, яка графічно ілюструє причину різного Стоксівського зсуву. Таблиця 4.1. Люмінесцентні (T=8 K) та структурні параметри системи MgMoO₄-MgWO₄

		Макси-	Поріг	Стоксів-	Темп.	Середня відстань	Коорд.	Середня
Сполука	Симетрія	мум	збуджен-	ський	гасіння, К	Me-O, Å	число	відстань
		випромі-	ня, еВ	зсув, еВ				Me-Me, Å
		нювання,						
		нм (еВ)						
β-MgMoO ₄	C2/m	520 (2,40)	3,9 [70]	1,55	30 [70]	$1,76\pm0,05$	4	4,67±0,35
α -MgMoO ₄	$P\overline{1}$	600 (1,95)	4,0* [75]	2,05	200* [75]	$1,77\pm0,04^{\#}$	4	
_						$1,77\pm0,02$ & $2,79^{\#}$	4 & 1	4,55±0,32
						$1,76\pm0,06 \& 3,07^{\#}$	4 & 1	
MgWO ₄	<i>P2/c</i>	490 (2,45)	4,0 [108]	1,5	400 [100]	1,94±0,05	6	4,31±0,25
(вольфрамат)								

* - дані для ZnMoO₄;

- відповідна відстань обчислена для уточнених величин параметрів ґратки для фази купрошеєліту, поданих в [15], і координат атомів для ZnMoO₄ з [118].



Рисунок 4.5. Модель аніонного комплексу в структурі α-MgMoO₄, яка демонструє присутність п'ятого атома кисню в найближчому оточенні молібдену (d_{Mo-O}=2,80 Å)

Слід зазначити, що ця модель також корисна для розуміння виявленої різниці процесів температурного гасіння люмінесценції для обох типів молібдатів. Безвипромінювальні процеси в рамках моделі конфігураційних координат зумовлені поверненням зі збудженого стану до основного через точку перетину їхніх конфігураційних кривих. З рисунка зрозуміло, що енергія активації Е₀, необхідна для того, щоб досягти точки перетину кривих збудженого і основного стану, менша для збудженого стану 2 в порівнянні зі збудженим станом 1 (Е₀₂<Е₀₁). Як наслідок, сполука 1 з більшим Стоксівським зсувом буде температурним гасінням. Якісно добре характеризуватися меншим це узгоджується з результатами для обох типів структур молібдатів магнію: купрошесліт α-MgMoO4 має люмінесценцію зі значно більшим Стоксівським зсувом, і відповідно, значно вищою температурою гасіння в порівнянні з санмартинітом β -MgMoO₄.



Рисунок 4.6. Модель конфігураційних кривих для киснево-аніонного комплексу MoO_4 в основному (0) і збуджених станах (1, 2) в структурах α -MgMoO₄ (1) і β -MgMoO₄ (2). Схема ілюструє співвідношення між енергією випромінювання і енергією активації гасіння E_Q у випадку, коли центри випромінювання у збуджених станах характеризуються різним нахилом конфігураційних кривих.

Що стосується вольфрамату магнію, то незначне спотворення октаедра передбачає значення Стоксівського зсуву, WO_6 близьке ДО того, який проявляється в β-MgMoO₄. Однак ці матеріали істотно відрізняються за інтенсивністю люмінесценції, і тому такий підхід не можна прямо використовувати для порівняння. Істотна відмінність в структурі кисневоаніонного комплексу і взаємодії аніона з катіоном в основних і збуджених станах сильно впливає на люмінесцентні властивості і це повинно розглядатися кількісно. Можливість такого підходу з використанням числових методів були продемонстровані в роботі [111] на прикладі вольфрамату цинку.

Висновки до розділу 4

Досліджено вплив заміщення молібдену вольфрамом на люмінесцентні властивості системі (1-*x*)MgMoO₄–*x*MgWO₄ за температури 8 К. Встановлено, що заміщення вольфраму молібденом не приводить до збільшення світлового виходу рентгенолюмінесценції за температури 8 К.

На основі проведеного порівняльного аналізу рентгенодифракційних досліджень та спектрів рентгенолюмінесценції встановлено, що трьом основним фазам: β-MgMoO₄, α-MgMoO₄, і вольфрамату MgWO₄ в спектрах рентгенолюмінесценції відповідають смуги люмінесценції з максимумами при 520, 590 і 490 нм, відповідно. Запропонована модель аніонного комплексу, що пояснює надзвичайно великий Стоксівський зсув для комплексу α-MgMoO₄.

За результатами досліджень спектрів люмінесценції зразків MgWO₄ та ZnWO₄, проведених за однакових умов, встановлено, що світловий вихід MgWO₄ при кімнатній температурі становить 90 % від світлового виходу ZnWO₄.

З огляду проведених досліджень, вольфрамат магнію є привабливим для застосування в кріогенних сцинтиляційних детекторах, але за умови, що він може бути отриманий як монокристал.

ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТЕРМОАКТИВАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У КРИСТАЛАХ САПФІРУ, ЛЕГОВАНОГО ЙОНАМИТИТАНУ

Кристали сапфіру володіють унікальною комбінацією властивостей, таких як оптична прозорість в широкому спектральному діапазоні, висока твердість, навіть при високих температурах, хімічна стійкість до агресивних середовищ, та низкою інших властивостей, завдяки яким матеріали на основі цих кристалів використовують у багатьох галузях. Люмінесцентні властивості кристалів сапфіру поряд з вище переліченими викликають зацікавлення з огляду можливості використання матеріалів на основі сапфіру в кріогенних фонон-сцинтиляційних детекторах.

В низькотемпературних експериментах із одночасною реєстрацією фононного та сцинтиляційного сигналів для дослідження слабовзаємодіючих масивних частинок темної речовини важливо використовувати набір детекторів з різними значеннями мас атомного ядра. Це дало б змогу використати залежність поперечного перерізу взаємодії від маси атомного ядра, як доказ того, що зареєстрований сигнал спричинений взаємодією саме зі слабовзаємодіючими масивними частинками "темної речовини". Нелеговані кристали сапфіру були апробовані, як хороший фононний детектор [12], а кристали сапфіру, леговані йонами титану, є відомим лазерним матеріалом. У зв'язку з цим кристали сапфіру, леговані йонами титану, можуть виявитися потенційним матеріалом сцинтиляційного детектора для пошуку "темної речовини". Оптимізація сцинтиляційних матеріалів для такого застосування вимагає детального розуміння процесів випромінювання при високоенергетичному збудженні у широкому Систематичні дослідження температурному діапазоні. люмінесцентних властивостей сапфіру в залежності від температури, умов збудження та концентрації легуючої домішки Ті було проведено авторами [112, 113, 114, 115] та показано, що дослідження концентраційної залежності може допомогти пояснити природу виникнення смуг люмінесценції.

5.1. Люмінесцентні властивості монокристалів Al₂O₃, легованих йонами титану з різною концентрацією

На сьогоднішній день проведено велику кількість комплексних досліджень чистого та активованого сапфіру, котрі формують основу сучасних знань про люмінесцентні властивості цієї сполуки [116, 117, 119, 90, 120, 4]. Проте, жодне з цих досліджень не є систематичним у виборі експериментальних зразків. У всіх випадках зразки для досліджень були отримані від різних виробників, виготовлені різними методами або піддавалися різній термохімічній обробці. Імовірно, через це виникла неоднозначність інтерпретації голубої (420 нм) смуги люмінесценції сапфіру. Виникнення цієї смуги пояснюється з допомогою двох основних гіпотез. Оскільки широкозонні кристали, активовані йонами Ті⁴⁺, випромінюють у голубій області спектру [121, 122], що приписується переходам з перенесенням заряду, відповідна інтерпретація голубої смуги люмінесценції сапфіру домінувала в літературі до кінця минулого століття [116, 119, 90, 123, 124, 125, 126, 127, 128]. Згідно з іншою гіпотезою, ця смуга люмінесценції пов'язана з випромінюванням дефектних F^+ або F центрів (киснева вакансія, яка захоплює відповідно один або два електрони), які завжди присутні в оксиді алюмінію [129, 130, 131]. Наявна двозначність у віднесені цієї смуги люмінесценції була відзначена авторами [117]. Було також зазначено, що природу цієї смуги можна ідентифікувати за допомогою чітких характеристик, таких як, півширина смуги, спектри збудження, час післясвічення тощо. Тим не менше, результати дослідження голубої смуги випромінювання сапфіру, отримані різними авторами, узгоджуються або з першою або ж з другою з вищеописаних гіпотез.

У цій роботі для досліджень була використана серія зразків кристалів Al₂O₃, активованих різною концентрацією домішки йонів Ті (10⁻⁵, 5×10⁻⁵, 10⁻⁴,

 5×10^{-4} та 10^{-3} моль), які вирощені в Інституті Монокристалів (Харків, Україна) методом Чохральського. Слід зазначити, що зразки були виготовлені за однакових умов та однакових розмірів, що є необхідною вимогою для коректного порівняння та інтерпретації експериментальних результатів. Кристали Al₂O₃ з аніонними вакансіями були отримані методом відпалу у відновній атмосфері, що є необхідною умовою для формування F⁺ або F дефектних центрів. Концентрація легуючої домішки титану задавалася при вирощуванні. У роботі [115] було проведено визначення концентрації домішок титану та хрому у зразках, ідентичних до досліджуваних у цій роботі, з використанням лазерної масспектрометрії. Результати вимірювань наведені в таблиці 5.1. В усіх зразках Al₂O₃:Ті концентрація йонів хрому дуже мала. Визначені концентрації легуючої домішки титану неістотно відрізняється від значень, заданих при вирощувані кристалів.

Таблиця 5.1. Концентрації домішок титану та хрому в досліджуваних кристалах сапфіру

Концентр. йонів Ті,	Концентрація йонів Ті,	Концентрація йонів Cr,	
задана при	в дослідж. кристалах,	в дослідж. кристалах,	
вирощуванні,	моль	МОЛЬ	
Моль			
10-3	$(7,12\pm0,34) \times 10^{-4}$	<0,8×10 ⁻⁶	
5×10 ⁻⁴	$(4,72\pm0,3)\times10^{-4}$	$(1,3\pm0,5)\times10^{-6}$	
10^{-4}	(8,6±1)×10 ⁻⁵	<0,7×10 ⁻⁶	
5×10 ⁻⁵	(3±0,4)×10 ⁻⁵	<1,2×10 ⁻⁶	
10 ⁻⁵	(1,5±0,12)×10 ⁻⁵	(2±1)×10 ⁻⁶	

Спектри люмінесценції кристалів Al₂O₃ з різною концентрацією домішки йонів титану та з аніонними вакансіями було досліджено в температурному діапазоні T=300–8K з використанням синхротронного джерела збудження (див. розділ 2.6). Оскільки спектри люмінесценції кристалів Al₂O₃ значною мірою

залежать від енергії збудження, їхнє дослідження було проведено для двох енергій збудження – 5,9 та 7,1 еВ, які відповідають максимумам в спектрах збудження люмінесценції (див. розділ 5.2). На рис. 5.1–5.4 наведені спектри люмінесценції кристалів Al₂O₃ з різною концентрацією домішки йонів титану та з аніонними вакансіями при температурах 300 та 8К.

Спектри люмінесценції кристалів з малою (<10⁻⁴ моль) та великою (\geq 10⁻⁴ моль) концентраціями домішки титану суттєво відрізняються. При використанні високоенергетичного збудження (7,1 еВ), в спектрах люмінесценції Al₂O₃-Ti з великою концентрацією домішки присутні смуги з максимумами при 300 та 750 нм (див. рис. 5.2 та 5.4).



Рисунок 5.1. Спектри люмінесценції кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті з концентраціями 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль (4), а також кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями (5) за температури 8 К при енергіях фотонів збудження 5,9 еВ

Відомо, що при використанні високоенергетичного рентгенівського або вакуумного ультрафіолетового збудження у спектрах люмінесценції Al₂O₃, активованого йонами Ті, присутні три смуги випромінювання з максимумами в околі 290, 420 та 750 нм [113, 114]. Природа смуги люмінесценції при 750 нм віднесена до ${}^{2}E \rightarrow {}^{2}T_{2}$ випромінювальних переходів йонів Ті³⁺. В спектрах люмінесценції зразків з малою концентрацією йонів Ті спостерігається максимум в ультрафіолетовій області, котрий чітко розділяється на дві смуги 290 та 325 нм (див. рис. 5.2 та 5.4).



Рисунок 5.2. Спектри люмінесценції кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті з концентраціями 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль (4), а також кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями (5) за температури 8 К, при енергіях фотонів збудження 7.1 еВ

Згідно з результатами досліджень [112, 113], смуга при 290 нм віднесена до випромінювального розпаду екситона, локалізованого на йонах активатора. Особливістю спектрів люмінесценції слабоактивованих кристалів Al_2O_3 :Ті при збудженні фотонами з енергією 7,1 еВ є наявність смуги при 420 нм, яка відсутня в зразках з концентрацією Ti >10⁻⁴ моль.

При збудженні фотонами з енергією 5.9 eB, смуги люмінесценції при 325 та 420 нм у слабо активованих кристалах Al₂O₃:Ті, стають більш чіткими (див. рис. 5.1 та 5.3). Спостерігається зменшення інтенсивності цих смуг з пониженням

температури (див. рис. 5.2 та 5.4). В спектрах люмінесценції кристалів Al_2O_3 :Ті, слабо активованих йонами Ті, та кристалів з аніонними дефектами смуги при 325 та 420 нм відрізняються тільки за інтенсивністю. Відомо, що при збудженні фотонами з енергією 5,9 еВ кристалів Al_2O_3 смуги в околі 325 та 420 нм відповідають люмінесценції F⁺ та F центрів відповідно [117, 132, 133]. Подібність спектрів цих двох смуг з люмінесценцією, що спостерігається в зразках з малою концентрацією Ті, вказує на те, що вони мають однакове походження, як в активованому, так і в неактивованому Al_2O_3 .



Рисунок 5.3. Спектри люмінесценції кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті з концентраціями 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль (4), та кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями (5) за температури 300 К, при енергіях фотонів збудження 5,9 еВ

При зростанні концентрації Ті в зразках до ~ 10^{-4} моль, інтенсивність смуги люмінесценції 325 нм спадає до нуля. При цій концентрації положення голубої смуги люмінесценції зсувається до 425 нм та суттєво зростає її півширина. Також інтенсивність цієї смуги стає малочутливою до зміни температури. Це вказує на зміну механізму випромінювання, що підтверджується при подальшому аналізі спектрів збудження люмінесценції (розділ 5.2). При концентрації йонів Ті

 10^{-4} моль інтенсивність смуги при 425 нм співмірна з інтенсивністю смуги при 740 нм при збудженні фотонами з енергією 5.9 еВ (T=300 K). В кристалах з більшою концентрацією Ті (5×10⁻⁴ моль) інтенсивність голубої смуги випромінювання Al₂O₃ зменшується, і з'являється нова смуга люмінесценції при 600 нм. Інтенсивність цієї смуги зростає з ростом концентрації йонів Ті і в кристалах з концентрацією 10^{-3} моль ця смуга стає домінуючою при енергії фотонів збудження 5,9 еВ та температурі 300 К.



Рисунок 5.4. Спектри люмінесценції кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті з концентраціями 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль (4), та кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями (5) за температури 300 К, при енергіях фотонів збудження 7,1 еВ

В спектрах люмінесценції кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями при збудженні фотонами з енергією 7.1 еВ, спостерігається лінія 693 нм, притаманна випромінюванню Cr^{3+} (перехід ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$). При збудженні фотонами з енергією 5,9 еВ в цій області присутня лише широка смуга з максимумом при 750 нм. Це свідчить про те, що зразки містять домішку йонів хрому та титану [134], що підтверджується дослідженнями методами мас-спектрометрії (див. табл. 5.1).

Смуга люмінесценції при 510 нм в кристалах Al₂O₃ з аніонними вакансіями була віднесена до донорних центрів, таких як йони алюмінію у міжвузлі (свічення F₂ центрів) [133, 135, 136].

5.2. Спектри збудження люмінесценції монокристалів Al₂O₃, легованих йонами титану з різною концентрацією

На рис. 5.5 зображено спектри збудження смуги люмінесценції при 290 нм кристалів Al_2O_3 з різною концентрацією йонів титану. З рисунка видно, що спектри збудження цієї смуги люмінесценції є дуже подібними. В них присутня широка смуга асиметричної форми, інтенсивність якої стрімко зростає при 6,2 еВ та зникає при 9 еВ. Ці результати добре узгоджуються зі спектром збудження ультрафіолетової смуги випромінювання Al_2O_3 :Ті, отриманим авторами [113].



Рисунок 5.5. Спектри збудження люмінесценції смуги 290 нм кристалів Al₂O₃, активованих йонами Ті з концентраціями 10⁻⁵ (1), 5×10⁻⁵ (2), 10⁻⁴ (3) та 5×10⁻⁴ моль (4), при температурі 8 К. Спектри зсунуті вертикально

Спектри збудження смуги люмінесценції при 325 нм кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті, та кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями зображені на рис. 5.6. У низькоенергетичній частині спектру чітко проявляються три смуги з максимумами при 4,85, 5.37, та 5,92 еВ, які є типовими для F⁺ центрів [134, 137]. В спектрах збудження активованих кристалів присутній додатковий широкий максимум між 6,5 та 9 еВ, котрий дуже подібний до максимуму збудження смуги випромінювання при 290 нм. Появу цієї смуги в спектрі збудження можна пояснити спектральним перекриттям смуг випромінювання 290 та 325 нм.



Рисунок 5.6. Спектри збудження люмінесценції смуги при 325 нм кристалів Al₂O₃, активованих йонами Ті з концентраціями 10⁻⁵ моль (1), та кристалів Al₂O₃ з аніонними вакансіями (2), при температурі 8 К. Низькоенергетична частина спектру апроксимована з допомогою трьох гаусівських контурів. Спектри зсунуті вертикально

Також експериментально було встановлено, що смуги люмінесценції при 290 та 325 нм в кристалах Al₂O₃, активованих йонами Ti, володіють різними кінетичними характеристиками. Константа часу загасання для смуг випромінювання при 290 та 235 нм при температурі 300 К становлять 140 та 2 нс відповідно. Перше значення в межах похибки збігається зі значенням константи

часу загасання, отриманим для смуги випромінювання при 290 нм в кристалах Al₂O₃:Ti [112], а друге значення – з константою загасання смуги випромінювання F⁺ центрів [120, 134, 138].

Спектри збудження голубої смуги 420 нм випромінювання, зазнають найбільших змін при зміні концентрації легуючої домішки титану (див. рис. 5.7). В кристалах сапфіру з концентрацією йонів Ti $<10^{-4}$ моль, смуга збудження починається при 5,5 eB, досягає максимуму при 6,1 eB, за яким в діапазоні 7–9 eB знаходиться плато. Це робить спектр збудження голубої смуги Al₂O₃:Ti подібним на спектр збудження F-центрів кристалів оксиду алюмінію з аніонними вакансіями (див. рис. 5.7, криві 1 та 4). Ці спостереження дозволяють припустити, що голуба смуга свічення пов'язана з випромінюванням F-центрів.



Рисунок 5.7. Спектри збудження люмінесценції смуги при 420 нм кристалів Al₂O₃, активованих йонами Ті з концентраціями 5×10⁻⁵ (1), 10⁻⁴ (2) та 5×10⁻⁴ моль (3), та кристалів Al₂O₃ з аніонними вакансіями (4) при температурі 8 К. Спектри зсунуті вертикально

При досягненні концентрації домішки 10⁻⁴ моль в спектрах збудження смуги при 420 нм спостерігаються суттєві зміни: з'являється нова смуга в низько-

енергетичній частині спектру, яка зсуває початковий поріг збудження до 4,7 eB. Цей факт вказує на те, що при концентрації домішки титану приблизно 10⁻⁴ моль, механізм збудження стає складнішим і виникнення голубої люмінесценції не може бути пояснене лише випромінювальними переходами F-центрів. Виникає ще інший процес збудження, який приводить до виникнення цієї люмінесценції.



Рисунок 5.8. Спектри збудження люмінесценції смуги при 680 нм кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті з концентраціями 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль, при температурі 8 К. Спектри зсунуті вертикально

На рис. 5.8 наведені спектри збудження смуги люмінесценції при 680 нм. В області 6,2–9,2 еВ ці спектри дуже подібні до спектрів збудження люмінесценції смуги 290 нм та добре узгоджуються з результатами, отриманими в [112, 113]. Проте, в області 5,0–6,2 еВ спектри збудження зазнають змін. У спектрах збудження слабо активованих кристалів присутня сходинка при ~6,1 еВ, а у кристалах з концентрацією йонів Ті ≥10⁻⁴ моль спостерігається поступове наростання інтенсивності в області енергій від 5,0 до 6,2 еВ. Цю відмінність можна пояснити, беручи до уваги концентраційну залежність спектрів збудження голубої смуги люмінесценції. За рахунок спектрального перекриття між голубою

смугою люмінесценції та *d-d* смугою поглинанням Ti³⁺ в Al₂O₃:Ti може відбуватися передача енергії між центрами випромінювання смуг люмінесценції при 420 та 680 нм.

Оскільки відбувається передача енергії між центрами випромінювання смуг люмінесценції при 420 та 680 нм, особливість у спектрі збудження смуги 680 нм в області енергій 5,0–6,2 еВ слід співставити зі спектром збудження голубої люмінесценції. Порівнюючи спектри збудження люмінесценції смуг при 420 та 680 нм кристалів сапфіру (рис. 5.7 та 5.8), бачимо, що положення максимумів та форма спектрів добре корелюють між собою.



Рисунок 5.9. Спектри збудження люмінесценції смуги при 680 нм кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті з концентраціями 10^{-3} (1), 10^{-4} (2), 5×10^{-5} (3) та 10^{-5} (4) моль, при температурі 100 К

На рис. 5.9 наведені спектри збудження смуги люмінесценції при 750 нм у видимій ділянці спектру за температури 100 К. В спектрах збудження присутній широкий неелементарний максимум, інтенсивність якого зростає з ростом концентрації домішки титану [139]. Форма та концентраційна залежність спектрів

збудження у цій спектральній області дуже подібна до спектрів поглинання (див. рис. 5.13, розділ 5.4). Ця подвійна смуга збудження добре відома, і використовується для нагнітання в лазерах на основі сапфіру [4].

Аналізуючи отримані результати можна припустити, що голуба смуга люмінесценції Al_2O_3 , активованого йонами титану, найімовірніше пов'язана з двома різними, взаємно доповнюючими процесами випромінювання. Виходячи з особливостей спектрів збудження смуги люмінесценції при 420 нм, виявленої у неактивованих та слабо активованих кристалах, можна стверджувати, що ця люмінесценція пов'язана з випромінювальною рекомбінацією F-центрів. З іншого боку, обидва спектри збудження та люмінесценції зазнають значних змін, коли концентрація йонів Ті перевищує 10^{-4} моль. При цій концентрації йони Ті починають давати вагомий внесок у процеси збудження та випромінювання в рамках цієї смуги.

Виникнення голубої смуги люмінесценції авторами [116, 119, 90, 123, 128] приписувалося переходам перенесення заряду у йонах Ti⁴⁺. Люмінесценція виникає, коли електрон з валентної зони переходить до Ti⁴⁺, утворюючи Ti³⁺ та дірку у валентній зоні. Перехід зі збудженого стану в стаціонарний супроводжується виникненням люмінесценції за такою схемою:

$$Ti^{4+} + hv_{36} \rightarrow Ti^{3+} + h^{+} \rightarrow (Ti^{4+})^{*} \rightarrow Ti^{4+} + hv_{\text{люм}} (420 \text{ нм}).$$
(5.1)

У нашому випадку, беручи до уваги, що досліджувані зразки були виготовленні при однакових умовах, слід очікувати, що інтенсивність смуги люмінесценції Ti^{4+} повинна зростати зі збільшенням вмісту титану. Роблячи таке припущення, можливість концентраційного гасіння виключаємо, оскільки для Ti^{4+} та Ti^{3+} такий ефект спостерігається при концентраціях, що перевищують 10^{-3} моль [122, 140]. Проте, експериментальні дані свідчать, що інтенсивність голубої люмінесценції зменшується і свічення повністю зникає при концентрації йонів Ті 10^{-4} моль, що не узгоджується з такою моделлю.

Інша, модель висунута авторами [112, 113], розглядає виникнення цієї люмінесценції шляхом фотойонізації Ті³⁺, внаслідок якої відбувається перехід електрона в зону провідності:

$$Ti^{3+} + hv_{36.} \rightarrow Ti^{4+} + e^{-}.$$
 (5.2)

Тоді електрон може спричинити рекомбінаційну люмінесценцію F-центрів по схемі:

$$F^{+} + e^{-} \rightarrow (F)^{*} \rightarrow F + hv_{\text{люм.}} (420 \text{ hm}).$$
(5.3)

Модель передбачає, що рекомбінація відбувається на дефектах, в той час як йони Ti^{3+} служать лише донорами електронів. Тому інтенсивність випромінювання визначатиметься кількістю F^+ центрів та імовірністю захоплення електронів. Ріст загальної кількості домішкових йонів титану у кристалі приводить до зростання концентрації чотирьохвалентних йонів Ti^{4+} , котрі створюють надлишок позитивного заряду. За даними авторів [117], приблизно 2 % йонів титану перебувають в чотирьохвалентному стані, і отже можна оцінити, що зразки Al_2O_3 :Ті (5×10⁻⁴ моль) містять 5×10¹⁷ см⁻³ йонів Ti^{4+} . Водночає, типова концентрація кисневих вакансій у Al_2O_3 складає 10^{16} – 10^{17} см⁻³ [117, 133]. Тому при таких концентраціях йони Ti^{4+} починають конкурувати з кисневими вакансіями у процесі захоплення вільних електронів згідно схеми:

$$Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow (Ti^{3+})^* \rightarrow Ti^{3+} + hv_{\text{люм.}}$$
 (750 нм). (5.4)

Таким чином, зменшується кількість вільних носіїв (електронів), котрі є необхідними для виникнення рекомбінаційної люмінесценції F- центрів.


Рисунок 5.10. Спектри збудження смуги люмінесценції при 600 нм (1) та спектри поглинання (2) кристалу Al₂O₃, активованого йонами Ti з концентрацією 10⁻³ моль при температурі 300 К

Ця якісно пояснити зміни модель, може форми СМУГИ також випромінювання (збільшення півширини та низькоенергетичний зсув), як такі, що викликані деформацією гратки в околі кисневих вакансій і спричинені втратою електрона йонами Ti³⁺ [141]. Цей факт, як і близькість величини енергії збудження та фотойонізаційного порогу збудження [112], дає підстави стверджувати, що голуба люмінесценція оксиду алюмінію, активованого йонами титану, виникає завдяки випромінювальному розпаду F-центрів, в свою чергу спричиненому захопленням електрона, втраченого йонами Ti³⁺. Участь йонів Ti в такому процесі випромінювання дає підставу назвати такий процес випромінюванням Ti⁴⁺-Fцентрів.

Інтенсивність смуги люмінесценції при 600 нм зростає з ростом концентрації домішки титану, тоді як центр спектру збудження розміщений в зоні енергій переходів з перенесенням заряду О-Ті⁴⁺. Ці переходи мають поріг в околі

4,17 eB та реалізуються в області 5,4-6,8 eB [119], що добре узгоджується зі спектром збудження люмінесценції (див. рис. 5.10). Така інтерпретація може узгодити отримані експериментальні дані та доповнити модель випромінювального розпаду високоенергетичного випромінювання в кристалах сапфіру, активованих йонами титану.

5.3. Термолюмінесцентні властивості кристалів сапфіру, легованих йонами титану з різною концентрацією

Криві ТСЛ кристалів Al_2O_3 , легованих йонами титану з різною концентрацією, та кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями, досліджені в температурному діапазоні 100–440 К, зображені на рис. 5.11. На кривих ТСЛ слабо легованих (10^{-5} моль) кристалів Al_2O_3 присутні інтенсивні максимуми при 349, 402 К та слабо інтенсивні максимуми при 222, 282 К. На інтенсивність максимумів ТСЛ сильно впливає концентрація домішки йонів титану (див. рис. 5.11). В кристалі Al_2O_3 з концентрацією йонів титану 5×10^{-5} моль інтенсивність максимуму ТСЛ при 349 К зменшується на порядок в порівняні з випадком концентрації домішки 10^{-5} моль, а при вищих концентраціях зменшується практично до нуля. Інтенсивність максимумів ТСЛ при 222, 282 та 404 К також суттєво зменшується при концентраціях йонів титану 10^{-4} моль та вищих.

Як видно з рисунка 5.11, на кривих ТСЛ кристалів Al_2O_3 з концентраціями домішки йонів титану 5×10⁻⁴ та 10⁻³ моль не спостерігаються інтенсивні максимуми. Водночас, на кривих ТСЛ кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями окрім максимумів, які присутні в слабо легованих кристалах сапфіру, присутня низка додаткових максимумів, що сильно перекриваються (див. рис. 5.11, крива 6). Інтенсивність максимумів ТСЛ значно перевищує інтенсивність максимумів ТСЛ слабо легованих кристалів сапфіру.



Рисунок 5.11. Криві ТСЛ кристалів Al_2O_3 з концентраціями йонів титану $10^{-5} - (1)$, $5 \times 10^{-5} - (2)$, $10^{-4} - (3)$, $5 \times 10^{-4} - (4)$, $10^{-3} - (5)$ моль та кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями (6)

Для зареєстрованих максимумів ТСЛ кристалів сапфіру, легованих титаном, було розраховано глибини залягання рівнів пасток методом початкового підйому. Вони складають 0,91; 0,8; 0,19; 0,32 еВ для максимумів ТСЛ при 402, 349, 282, 222 К, відповідно. Для максимуму ТСЛ при 282 К величина глибини залягання рівня пасток має занижене значення. Це пов'язано з малою інтенсивністю цього максимуму ТСЛ та накладанням на нього інтенсивного максимуму ТСЛ при 349 К зі значно вищою інтенсивністю. Розрахунок глибин залягання рівнів пасток для кристалів сапфіру з аніонними вакаціями утруднене через наявність великої кількості близько розташованих максимумів, котрі накладаються один на одного.

Для більшої інформативності було оцінено спектральний склад максимумів на кривих ТСЛ. Серед зразків кристалів сапфіру, легованих йонами титану, зразки з найменшою величиною концентрації домішки (10⁻⁵ моль),

володіють найвищою інтенсивністю максимумів ТСЛ. Тому для кристалів сапфіру з цією концентрацією було оцінений спектральний склад максимумів ТСЛ з використанням оптичних світлофільтрів КС-10 та ІК-585 (див. рис. 5.12). Смуги пропускання цих фільтрів знаходяться в області 600-2700 та 380-585 нм, відповідно. При використанні фільтра КС-10 для виділення спектрального складу, область довгохвильова обмежувалася чутливістю реєструючого фотоелектронного помножувача (850 нм). Оскільки, інтенсивність максимуму ТСЛ при 402 К, отриманого при використанні оптичного фільтра ІК-585, значно більша за інтенсивність цього ж максимуму ТСЛ з використанням фільтра КС-10 (рис. 5.12), можна стверджувати, що домінуючим випромінювання в максимумі ТСЛ при 402 К є випромінювання, що знаходиться в діапазоні 380–585 нм (голубе свічення). Це добре узгоджується з результатом, отриманим в роботі [142], у якій сапфіру, ТСЛ досліджувалися криві кристалів легованих титаном В температурному діапазоні 350-600 К. Як видно з рис. 5.12, інтенсивність максимуму ТСЛ при 349 К, отримана із використанням фільтра ІК-585, є вищою, ніж із використанням фільтра КС-10. Площа під цими кривими ТСЛ несуттєво відрізняється. Отже, випромінювання максимуму ТСЛ при 349 К складається як з голубого, так і червоного (спектральна ділянка 600-850 нм) випромінювання.

З літературних даних [4] відомо, що положення максимумів ТСЛ та їхня інтенсивність в кристалах сапфіру значною мірою залежать від умов і методів отримання кристалів, умов термохімічної обробки кристалів та проведення самого експерименту. В роботі [143] було отримано подібні криві ТСЛ для нелегованих кристалів сапфіру. Авторами цієї роботи для 9-ти різних нелегованих зразків кристалів сапфіру були зареєстровані максимуми на кривих ТСЛ при 230, 281, 398 та 517 К. В залежності від зразка положення максимумів змінювалося в межах 223–240, 261–282, 384–398, 502–517 К відповідно. Також для двох зразків були зареєстровані максимуми ТСЛ при 344 і 419 К. Дослідження кривих ТСЛ у цій роботі проводились при збуджені аналогічним джерелом та при подібних умовах реєстрації і імовірно тому у цій роботі отримані криві ТСЛ дуже подібні до результатів, наведених на рисунку 5.11. Подібність умов дослідження, дозволяє об'єктивно порівнювати результати досліджень кривих ТСЛ чистих кристалів сапфіру з результатами отриманими у цій роботі.



Рисунок 5.12. Криві ТСЛ кристалів Al₂O₃:Ті (10⁻⁵ моль), зняті в різних спектральних діапазонах, з використанням оптичних фільтрів: чорний колір (1) – без фільтрів, зелений (2) – фільтр IK-585, синій (3) – KC-10

Відносна інтенсивність максимума ТСЛ при 281 К для слаболегованих кристалів сапфіру значно нижча, ніж у випадку чистого сапфіру. У кристалах, легованих титаном, присутні максимуми ТСЛ при 349 та 402 К, положення яких близьке до максимумів ТСЛ, зареєстрованих авторами [143] лише для двох із дев'яти досліджуваних кристалів. Імовірно, ці максимуми пов'язані з домішкою титану. У цих двох зразках сапфіру могла бути присутня невелика концентрація домішки титану, яка широко застосовується при легуванні кристалів сапфіру. Саме для невеликої концентрації домішки йонів титану інтенсивність максимуму ТСЛ є найвищою (див. рис. 5.11). Про належність зазначених максимумів ТСЛ до внесеної домішки титану свідчить і той факт, що до спектрального складу цих максимумів входить голубе свічення, яке притаманне кристалам сапфіру,

легованих йонами титану. Також цю гіпотезу підтверджує концентраційна залежність інтенсивності цих максимумів на кривих ТСЛ. При збільшенні концентрації домішки титану в кристалах сапфіру починає зростати кількість Ti^{4+} . i йонів титану v валентному стані відповідно ло моделі Ti⁴⁺-F-центру випромінювання. відбувається інтенсивності зменшення випромінювання голубої смуги люмінесценції. Так, при збільшені концентрації домішки титану до 5×10⁻⁵ моль інтенсивність максимуму ТСЛ при 349 К суттєво зменшується, а вже при концентрації 10⁻⁴ моль, яка характеризує зміну випромінювання голубої смуги люмінесценції (див. розділ 5.2), інтенсивність цих двох максимумів спадає до нуля. Така поведінка кривих ТСЛ в залежності від концентрації йонів титану підтверджує модель Ті⁴⁺-F-центру випромінювання, запропоновану в розділі 5.2.

В роботі [142] для кристалів сапфіру, легованих титаном, також було зареєстровано зменшення інтенсивності максимуму ТСЛ при 423 К при зростанні концентрації легуючої домішки. У ній досліджувалися криві ТСЛ в температурному діапазоні 350-600 К кристалів сапфіру, легованих різною концентрацією домішки титану, вирощених методом Кіропулоса. Максимум ТСЛ при 423 К близький за положенням та володіє таким же спектральним складом, як максимум ТСЛ при 402 К, отриманий у цій роботі. Походження максимуму ТСЛ 423 K пов'язують зарядо-обмінними при автори i3 процесами. ЩО супроводжуються переходом комплексу $\left[2Al^{3+} - Ti^{4+} - V_{Al}'' - (2O^0 - 2e^-)\right]$ зі збудженого в основний стан. Зростання концентрації легуючої домішки титану приводить до збільшення концентрації йонів титану у чотирьохвалентному стані та утворення комплексів $[3Ti^{4+} - V_{Al} - 3O^{2-}]$, що супроводжується зменшенням інтенсивності максимумів ТСЛ при 423 та 500 К [142]. Ці результати добре узгоджуються з отриманими у цій роботі та підтверджують справедливість моделі Ті⁴⁺-F-центру випромінювання, описаного в розділі 5.2.

5.4. Абсорбційні спектри сапфіру, легованого йонами титану з різною концентрацією

Значний вплив на сцинтиляційні характеристики детекторів має реабсорбція власного свічення (люмінесценції), особливо для детекторів з великим розміром сцинтиляційного кристалу. Оскільки кристали сапфіру, леговані йонами титану, є потенційним матеріалом для сцинтиляційних детекторів у низькотемпературних дослідженнях, важливим є вивчення абсорбційних спектрів матеріалу детектора та їхніх змін з температурою.



Рисунок 5.13. Спектри поглинання кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті з концентраціями 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} (4), 10^{-3} (5) моль, при кімнатній температурі

На рис. 5.13. наведено спектри поглинання серії кристалів сапфіру, легованих йонами титану з різною концентрацією, отримані при кімнатній температурі. Товщина досліджуваних зразків була однаковою та становила 1 мм. При записі спектрів поглинання для усіх зразків були забезпечені однакові умови.

У видимій ділянці спектрів поглинання присутній малоінтенсивний асиметричний максимум при 490 нм. Відомо [4], що смуги поглинання в цій ділянці спектру (400–600 нм) використовуються для нагнітання в твердотільних лазерах на основі сапфіру, легованого титаном, та відповідають електронними переходами ${}^{2}T_{2} \rightarrow {}^{2}E$ йонів Ti³⁺ [115, 127]. В межах концентрації домішки йонів титану 10⁻⁵÷10⁻⁴ моль інтенсивність цієї смуги поглинання змінюється несуттєво, а при концентраціях 5×10^{-4} моль та вищих істотно зростає. Спектр поглинання в цьому діапазоні добре узгоджується зі спектром збудження смуги люмінесценції при 750 нм (рис. 5.9), пов'язаної з випромінюванням йонів Ti³⁺.

В ультрафіолетовій ділянці спектру присутні смуги поглинання при 268, 225 і 207 нм. Інтенсивність цих смуг суттєво залежить від концентрації легуючої домішки. Смугу поглинання при 268 нм пов'язують із зв'язаними збудженими станами йонів Ti³⁺ [112]. Смуги поглинання в околі 225 та 207 нм, отримані при концентраціях домішки титану 10⁻⁴ моль та менших, добре узгоджуються з результатами, отриманими в роботах [119, 144] як для чистих, так і легованих йонами титану кристалів сапфіру, та були пов'язані із поглинанням F та F⁺центрів відповідно. Проте, при концентраціях титану, більших за 10⁻⁴ моль, інтенсивність смуги поглинання при 225 нм суттєво зростає. В попередніх підрозділах цієї роботи було встановлено, що в досліджуваних зразках з такими концентраціями зростає концентрація йонів титану з валентністю Ti⁴⁺. Тому ця смуга, пов'язана з домішкою чотириваленого титану, і відповідає переходам перенесення заряду $2pO^{2-} \rightarrow 3d$ Ti⁴⁺ [119]. З пониженням температури від кімнатної до 8 K, інтенсивність смуг поглинання змінюється не суттєво [127].

5.5. Спектри рентгенолюмінесценції

Як видно з рисунків 5.1–5.4, спектри люмінесценції кристалів сапфіру суттєво залежать від енергії збудження, концентрації домішки титану та температури. Для двох досліджуваних значень енергій фотонів збудження – 5,9 та 7,1 еВ – спектри люмінесценції суттєво відрізняються. Ці значення енергії є найбільш ефективними при збудженні люмінесценції див. розділ 5.2 (збігаються з максимумами в спектрах збудження люмінесценції). Для виявлення слабовзаємодіючих частинок "темної речовини" необхідна реєстрація енергії віддачі ядер, з якими відбувається взаємодія. Тому додатково було досліджено спектри люмінесценції Al₂O₃:Ті під дією рентгенівського збудження.



Рисунок 5.14. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів Al₂O₃:Ті (10⁻⁵ моль) за різних температур

На рисунку 5.14 представлені спектри рентгенолюмінесценції кристалів Al_2O_3 :Ті з концентрацією домішки 10^{-5} моль, отримані в температурному діапазоні 9–100 К. Положення максимумів добре узгоджуються з літературними даними [124]. В спектральному діапазоні 350–850 нм ці спектри складаються з двох інтенсивних смуг при 420 та 720 нм. Зі зміною температури інтенсивність та положення цих смуг рентгенолюмінесценції слабо змінюються. Оскільки кристали сапфіру, леговані титаном, розглядаються, як потенційний матеріал для

реєстрації слабовзаємодіючих частинок "темної речовини", необхідно встановити оптимальну для детекторів концентрацію легуючої домішки.

Кристали сапфіру з концентрацією домішки титану 5×10^{-4} та 10^{-3} моль, порівняно з кристалами сапфіру з меншими концентраціями домішки йонів титану, володіють інтенсивними смугами поглинання, як у видимій так і у ультрафіолетовій спектральних областях (див. розділ 5.4). Це може призвести до небажаної реабсорбції власного випромінювання всередині зразка. Тому кристали сапфіру з концентрацією домішки титану понад 5×10^{-4} моль є менш ефективними для використання в ролі сцинтиляційного матеріалу, особливо при великому розмірі кристалів.

Досліджені спектри рентгенолюмінесценції за положенням та співвідношенням інтенсивностей максимумів близькі до спектру люмінесценції, одержаного при збуджені квантами з енергією 7.1 еВ. Тому для визначення оптимальною концентрації домішки йонів титану, внесеної в кристали сапфіру, при якій світловий вихід буде найбільшим, можна використати спектри люмінесценції за температури 8 К, одержані при збудженні квантами з енергією 7,1 еВ (див. рис. 5.4).

Методика КФСД передбачає реєстрацію сигналу фотоелектронним помножувачем в інтегральному режимі (в цілому діапазоні спектральної враховувати інтенсивність усіх чутливості). Тому потрібно трьох СМУГ люмінесценції – при 300, 420, 750 нм. Інтенсивність смуги люмінесценції при 420 нм з ростом концентрації домішки титану зростає лише до концентрації 5×10⁻⁵ моль, а при вищих концентраціях спадає до нуля (див. рис. 5.2). Інтенсивність смуги люмінесценції при 750 нм зростає з ростом концентрації домішки до величини 10⁻⁴ моль та спадає при вищих концентраціях домішки. Смуга люмінесценції при 300 нм досягає найвищої інтенсивності при концентрації 5×10⁻⁵ моль.

Враховуючи також те, що інтенсивність цієї смуги люмінесценції вища, ніж двох інших смуг, можна стверджувати, що максимальний світловий вихід

люмінесценції кристалів сапфіру легованих йонами титану буде при концентрації домішки в діапазоні 5×10⁻⁵ – 10⁻⁴ моль.

Висновки до розділу 5

Вперше проведено дослідження концентраційної залежності температурної еволюції спектрів люмінесценції і збудження люмінесценції кристалів Al₂O₃ з широким діапазоном концентрацій внесеної домішки йонів титану, виготовлених при однакових умовах.

На основі проведених досліджень, встановлено, що зменшення інтенсивності смуги люмінесценції при 420 нм з ростом концентрації йонів титану в кристалах Al_2O_3 спричинено конкурентним процесом між кисневими вакансіями та йонами титану Ti⁴⁺ при захоплені електрона. Смуга люмінесценції при 600 нм, яка виникає при великих концентраціях йонів титану в кристалах Al_2O_3 , імовірно пов'язана з випромінювальними переходами Ti⁴⁺.

Запропонована модель Ti⁴⁺-F-центру випромінювання, згідно з якою зміна інтенсивності смуги люмінесценції при 420 нм та зміни у відповідних спектрах збудження зі зміною концентрації домішки йонів титану, зумовлені випромінювальним розпадом F-центрів, спричиненим захопленням електрона, втраченого йонами Ti³⁺.

Розглянуто моделі, які пояснюють різке зменшення інтенсивності максимумів ТСЛ з ростом концентрації домішки йонів титану в кристалах Al₂O₃. Розраховано глибини залягання рівнів пасток для виявлених максимумів ТСЛ кристалів сапфіру легованих йонами титану.

ВИСНОВКИ

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

- 1. Виявлено, що світловий вихід люмінесценції кристалів молібдату кальцію за температури 10 К зростає на 40 % у результаті 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 % 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 ¹⁰⁰Мо, необхідний для реєстрації безнейтринного подвійного бетарозпаду.
- 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 Мо⁵⁺ та формування (MoO₄)³⁻ або (MoO₃)⁻ 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 MgMoO₄-MgWO₄ 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-MgMoO₄, α-MgMoO₄, і вольфрамату MgWO₄.
- 5. Встановлено, що смуга люмінесценції при 600 нм у кристалах Al₂O₃, виявлена при великих концентраціях домішки йонів титану в процесі дослідження концентраційної залежності (10⁻⁵÷10⁻⁴ моль) спектрів люмінесценції, може бути зумовлена випромінювальними переходами Ti⁴⁺.
- 6. У результаті аналізу отриманих спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції кристалів Al₂O₃, легованих іонами титану, запропонована модель Ti⁴⁺-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 Ti³⁺.

Список використаної літератури

- Атрощенко Л.В. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе / Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурачас, Б.В. Гальчинецкий и др. – К.: Наукова думка, 1998. – 312 с.
- 2. Глобус М.Е. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы / М.Е. Глобус, Б.В. Гринев // Х.: Акта, 2001. 408 с.
- 3. Рябцев Н.Г. Материалы квантовой электроники / Н.Г. Рябцев // М.: Советское радио, 1972. 384 с.
- Dobrovinskaya E. Sapphire in science and engeneering / E. Dobrovitska, L. Lytvynov, V. Pischik. – Kharkiv: STC "Institute for Single Crystals" National Academy of science of Ukraine, 2007. – 480 p.
- Mikhailik V.B. Cryogenic scintillators in search for extremely rare events / V.B. Mikhailik, H. Kraus // Journalof Physics D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39. – p. 1181-1191.
- Kraus H. EURECA the European Future of Cryogenic Dark Matter Searches / H. Kraus, M. Bauer, I. Bavykina [et al.] // J. Phys. Conf. Ser. 2006. V. 39. P. 139-141.
- Westphal W. Dark-Matter Search with CRESST / W. Westphal, Coppi C, von Feilitzsch F [et al.] // Czechoslovak Journal of Physics. – 2006. – V. 56. – P. 535-542.
- 8. Pirro S. Development of Bolometric Light Detectors for Double Beta Decay Searches
 / S. Pirro, C. Arnaboldi, J. W. Beeman [et al.] // Nucl. Instr. Meth. A. 2006. V.
 559. P. 361-363 .
- 9. de Marcillac P. Experimental Detection of α-particles from the Radioactive Decay of Natural Bismuth / P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier [et al.] // Nature. – 2003.
 – V. 422. – P. 876-878.
- Cozzini C. Detection of the Natural α Decay of Tungsten / C. Cozzini, G. Angloher,
 C. Bucci [et al.] // Phys. Rev. C. 2004. V. 70. 064606.

- 11. Alessandrello A. Scintillating Bolometer for Experiments on Double Beta Decay / A. Alessandrello, V. Bashkirov, C. Brofferio [et al.] // Phys. Let. B. 1998. V. 420. P. 109-113.
- Bravin M. The CRESST Dark Matter Search / M. Bravin, M. Bruckmayer, C. Bucci [et al.] // Astropart. Phys. – 1999. – V. 12. – P.107-114.
- 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. – V. 56. – P. 2513-2518.
- 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, LA. Tupitsyna, Yu.Ya. Vostretsov // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2008. – P. 3266-3271.
- Mikhailik V.B. Structure, luminescence and scintillation properties of the MgWO₄-MgMoO₄ systems / V.B. Mikhailik, H. Kraus, V. Kapustianyk, M. Panasyuk, Yu. Prots, V. Tsybulskyi, L. Vasylechko // J. Phys.: Condensed Matter. – 2008. – V. 20. – P. 365219-8.
- 16. Михайлик В. Кореляція між особливостями структури та люмінесцентними властивостями системи MgWO₄-MgMoO₄ / В. Михайлик, Л. Василечко, Г. Краус, В. Капустяник, М. Панасюк, Ю. Проць, В. Цибульський // Журнал фізичних досліджень. – 2010. – т. 14. - № 3. – 3201-11 с.
- 17. Tsybulskyi V. Thermally Activated Processes in CaMoO₄ Crystals / V. Tsybulskyi,
 M. Panasyuk, I. Solskii, V. Rudyk, V. Kapustianyk // Solid State Phenomena. –
 2013. V. 200. P. 220-224.
- 18. Панасюк М. Термостимульовані струми та релаксаційні процеси в монокристалах BaB₂O₄ / М. Панасюк, В. Капустяник, В. Цибульський,

Ю. Бурак, В. Адамів, І. Теслюк // Журнал Фізичних Досліджень. – 2006. – т. 10. – № 2. – с. 123-126.

- Mikhailik V.B. Studies of concentration dependences in the luminescence of Tidoped Al₂O₃ / V.B. Mikhailik, P.C.F. Di Stefano, S. Henry, H. Kraus, A. Lynch, V. Tsybulskyi, M.A Verdier // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. – P. 053116-053116.
- 20. Михайлик В.Б. Дослідження концентраційних залежностей люмінесценції Al₂O₃, активованого йонами титану зі застосуванням синхротронного збудження / В.Б. Михайлик, В.С. Цибульський // Журнал фізичних досліджень. – 2013. – № 17 (2). – 2201 (7 с.).
- Лимаренко Л.Н. Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфрамотов / Л.Н. Лимаренко, А.Е. Носенко, М.В. Пашковський, Д.-Л.Л. Футорський // Львов: Вища школа, 1978. – 160 с.
- Парфианович И.А. Электронные центры окраски в ионных кристаллах / И.А. Парфианович Э.Э. Пензина. Иркутск: научно-иследовательский институт прикладной физики при ИГУ, 1977. 209 с.
- 23. Itoh M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electronic Structures of Scheeliteand Wolframite-Type Tungstate Crystals / M. Itoh, N. Fujita, Y. Inabe // Journal of the Physical Society of Japan 2006. – V. 75. – No. 8, 084705.
- 24. Гурвич А.М. Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны / А.М. Гурвич. М.: Атомиздат. 1976. 152 с.
- 25. Kröger F.A. Some Aspects of the Luminescence of Solids / F.A. Kröger. New York: Elsevier, 1948. P. 310.
- 26. Парфианович И.А. Люминесценция кристаллов / И.А. Парфианович. Иркутск: Изд-во Иркут. Ун-та, 1988. 248 с.
- 27. Виткоров Л.В. Кинетика радиолюминесценции вольфрамата кальция / Л.В. Виткоров, Н.А. Веселова, В.А. Ершова, [и др.] // ЖПС. 1982. 37(3). С. 391-396.

- 28. Nagirnyi V. Excitonic and recombination processes in CaWO₄ and CdWO₄ scintillators under synchrotron irradiation / V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson [et al.] // Rad. Meas. 1998. V. 29 (3–4) p. 247-250.
- 29. Grasser R, On the intrinsic nature of the blue luminescence in CaWO₄ / R. Grasser,
 A. Scharmann, K.-R. Strack // J. Lumin. 1982. V. 27(3). p. 263-272.
- 30. Grasser R. Optical properties of CaWO₄ and CaMoO₄ crystals in the 4 to 25 eV region / R. Grasser, E. Pitt, A. Shrarmann [et al.] // Phys. Stat. Sol. b. 1975. V. 69. P. 359-368.
- 31. Mürk V. A study of electron excitations CaWO₄ and PbWO₄ single crystals / V. Mürk, M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9(1). 249.
- 32. Nikl M. Wide Band Gap Scintillation Materials: Progress in the Technology and Material Understanding / M. Nikl // Phys. Stat. Sol. A // 2000. – V. 178 (2). – p. 595-620.
- 33. Mikhailik V.B. Luminescence of CaWO₄, CaMoO₄ and ZnWO₄ scintillating crystals under different excitations / V. B. Mikhailik, H. Kraus, G. Miller [et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97. – P. 083523.
- Itoh N. Materials modification by electronic excitation / N. Itoh, A.M. Stoneham // Applied Surface Science. – 2000. – V. 168. – p. 186-193.
- Benitez E.L. A surface recombination model applied to large features in inorganic phosphor efficiency measurements in the soft x ray region / E.L. Benitez, D.E. Husk, S.E.Schnatterly, [et al.] // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. 3256.
- 36. Hazen R.M High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates / R.M. Hazen, L.W. Finger, J.W.E. Mariathasan // J. Phys. Chem. Solids. – 1985. – V. 46. – p. 253-263.
- 37. Groenink J.A. The luminescence of calcium molybdate / J.A. Groernink,
 C. Hakfoort, G. Blasse // Phys. Stat. sol. a. 1979. V. 54. P. 477.
- 38. Ovechkin A.E. Luminescence of ZnWO₄ and CdWO₄ Crystals / A.E. Ovechkin,
 V.D. Ryzhikov, G. Tamulatis [et al.] // Phys. Stat. Sol. A. 1987. V. 103. –
 p. 285-290.

- 39. Schofield P.F. Neutron powder diffraction study of the scintillator material ZnWO₄ / P.F. Schofield, K.S. Knight, G.J. Cressey // Mater. Sci. 1996. V. **31**. p. 2873-2877.
- 40. Blasse G. Struct. Bonding. 1980. V. 42. 1.
- 41. Osterhout von A. B. J. Chem. Phys. 1977. V. 67. p. 2412d
- 42. Abraham Y. Electronic structure and optical properties of CdMoO₄ and CdWO₄ / Y.B. Abraham, N.A.W. Holzwarth, R.T. Williams // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. 1733.
- 43. Pujats A.V. On the nature of the violet luminescence in quenched α Al2O3 single crystals / A. V. Pujats, M. J. Springis, J. A. Valbis // Phys. Stat. Sol. A. 1980. V 62. p. K85-K87.
- 44. Квятковский С.Ф. Термостимулированная люминесценция и поглощение Al₂O₃:Ti / C.Ф. Квятковский, В.С. Коневский, Е.В. Кривоносов, и др. // ЖПС. 1989. Т. 51(1). С. 90-94.
- 45. Акимов Ю.К. Детекторы ядерных излучений на основе неорганических сцинтилляторов / Ю.К. Акимов // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 1994. – т. 25. – С. 229-284.
- 46. Каталог продукции фирмы Canberra. Сцинтилляционные детекторы. 2007.
- 47. Shah K.S. LaCl₃:Ce scintillator for γ-ray detection / K.S. Shah, J. Glodo, M. Kligerman, et al. // Nucl. Instr. Meth. A. 2003. Vol. 505. p. 76–81.
- 48. Balcerzyr M. Comparison of LaCl₃:Ce and NaI(Tl) scintillators in γ-ray spectrometry / M. Balcerzyk, M. Moszynski, M. Kapusta // Nucl.Inst. Meth. A. 2005. Vol. 537. p. 50-56.
- 49. Даневич А.Ф. Сцинтилляторы в астрофизике частиц / А.Ф. Даневич // Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение.-Харьков: ИСМА. – 2009. – с. 54-92.
- 50. Михайлик В.Б. Кріогенні сцинтилятори для пошуку та дослідження рідкісних подій у фізиці елементарних частинок й астрофізиці / В.Б. Михайлик, Г. Краус, М.С. Михайлик // ЖФД. – 2005. – т. 9(3). – с. 215-226.

- 51. Angloher G. Limits on WIMP dark matter using scintillating CaWO₄ cryogenic detectors with active background suppression / G. Angloher, C. Bucci, P. Christ, [et al.] // Astroparticle Physics. 2005. V. 23. P. 325-339.
- 52. Cebrián S Bolometric WIMP search at Canfranc with different absorbers / S Cebrián, N Coron, G Dambier, [et al.] // Astroparticle Physics. 2004. V. 21. P. 23-34.
- 53. Danevich F.A. Limits on Majoron modes of ¹¹⁶Cd neutrinoless 2β decay / F.A. Danevich, A.Sh. Georgadze, V.V. Kobychev, [et al.] // Nuclear Physics A, -1998, - V. 643. - P. 317-328.
- 54. Arnold R. Performance of a prototype tracking detector for double beta decay measurements / R. Arnold, A. Barabash, D. Blum, [et al.] // Nuclear Instruments Methods A. – 1995. – V. 354. – P. 338-351.
- 55. Arnold R. Technical design and performance of the NEMO 3 detector / R. Arnold,
 C. Augier, A.M. Bakalyarov, [et al.] // Nuclear Instruments Methods A. 2005. –
 V. 536. P. 79-122.
- 56. Khanbekov N. D. AMoRE: Collaboration for searches for the neutrinoless doublebeta decay of the isotope of ¹⁰⁰Mo with the aid of ⁴⁰Ca¹⁰⁰MoO₄ as a cryogenic scintillation detector/ N. D. Khanbekov // Physics of Atomic Nuclei. – 2013. – V. 76. – p. 1086-1089.
- 57. Bhang H. AMoRE experiment: a search for neutrinoless double beta decay of ¹⁰⁰Mo isotope with ⁴⁰Ca¹⁰⁰MoO₄ cryogenic scintillation detector / H. Bhang, R. S. Boiko, D. M. Chernyak, [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. 2012. V. 375. 042023.
- 58. Fleischmann L. Physics and applications of metallic magnetic calorimeters for particle detection / L. Fleischmann, M. Linck, A. Burck [et al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2009. – V. 150. – 012013.
- Tenconi M. LUMINEU: a pilot scintillating bolometer experiment for neutrinoless double beta decay search / M. Tenconi // Physics Procedia. – 2015. – V. 61. – P. 782-786.

- 60. Panasiuk M. Thermally Stimulated Currents and Relaxation Processes in the α-BaB₂O₄ Single Crystals / M. Panasiuk, V. Kapustianyk, V. Cybulskyi, Ya. Burak, V. Adamiv, I. Teslyuk // XII-Th International Seminar on Physics and Chemistry of Solid – 28-31.05.2006. – Lviv. – P. 55.
- 61. Капустяник В. Оптико-спектральні методи в науково-технічній експертизі /
 В. Капустяник, В. Мокрий. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2004. – 207 с.
- 62. Kraus H. Multiple photon counting coincidence (MPCC) technique for scintillator characterisation and its application to studies of CaWO₄ and ZnWO₄ scintillators / H. Kraus, V.B. Mikhailik, D. Wahl // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. 2005. V553. P. 522-534.
- 63. Mikhailik V.B. Development of techniques for characterisation of scintillationmaterials for cryogenic application / V.B. Mikhailik, H. Kraus // Radiation Measurements / 2013. V. 49. p. 7-12.
- 64. Zimmerer G. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer // Radiat. Meas. – 2007. – V. 42. – P. 859-864.
- 65. Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB / G. Zimmerer // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1991. – V. 308. – P. 178-186.
- 66. Zhou Li-Ya A potential red phosphor ZnMoO₄:Eu³⁺ for light-emitting diode application / Li-Ya Zhou, Jian-She Wei, Fu-Zhong Gong [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. 2008. V. 181. P. 1337-1341.
- 67. Liu Jie Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system CaMoO₄:Eu³⁺ / Jie Liu, Hongzhou Lian, Chunshan Shi // Optical Materials. 2007. V. 29. P. 1591-1594.
- 68. Tsybulskyi V.S. Investigation of calcium molybdate using thermoactivation methods / V.S. Tsybulskyi, M.R. Panasyuk, I.V. Solsky [et al.] // International conference on oxide materials for electronic engeniring (OMEE-2012), p. 169-170, Lviv, Ukraine.

- 69. Zakharko Ya. Anisotropy of optical absorption and luminescent properties of CaMoO₄ / Ya. Zakharko, A. Luchechko, I. Syvorotka [et al.] // Radiation measurements. – 2010. – V. 45. – P. 429-431.
- 70. Mikhailik V.B. Studies of electronic excitations in MgMoO₄, CaMoO₄, CdMoO₄ crystals using VUV synchrotron radiation / V.B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl [et al.] // Phys. Stat. Sol. b. 2005. V. 242. P. R17-R19.
- 71. Цибульський В.С. Иследование свойств молибдата кальция мотодами термоактивационной спектроскопии / В.С. Цибульский, И.М. Сольський, М.Р. Панасюк, В.Б. Капустянок, // Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии (ИСМАРТ-2010). – 2010. – Харьков. – Украъна. – Р. 105.
- 72. 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. 2010. Lviv. Ukraine. P-45.
- 73. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристалофосфоров /
 А.М. Гуревич. М: Высшая школа, 1982. 376 с.
- 74. Spassky D.A. Luminescence investigation in the bulc zinc molybdate single crystal / D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin [et al.] // Hasylab Jahresbericht 2007 Annual Report. 2007. P. 683-684.
- 75. Mikhailik V.B. Optical and luminescence studies of ZnMoO₄ using vacuum ultraviolet synchrotron radiation / V.B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 2006. V. 562. P. 513-516.
- 76. Zimerer G. SUPERLUMI: Aunique setup for luminescencespectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimerer // Radiation Measurements. – 2007. – V. 42 – P. 859-864.
- 77. Капустяник В. Б. Фізика кристалічних фероїків з органічним катіоном /
 В. Б. Капустяник. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2006.
 439 с.

- Бернштейн И. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И.Я. Бернштейн, Ю. Л. Каминский. Л. : Химия, 1986. 199 с.
- 79. Цибульський В. Дослідження молібдату цинку методами термоактиваційної спектроскопії / В. Цибульский, М. Панасюк, В. Михайлик, В. Капустянок // Міжнародна конференція молодих учених та аспірантів (ІЕФ-2013). 2013. Ужгород. Україна. ст. 258.
- 80. Spassky D. Luminescence investigation of zinc molybdate single crystals /
 D. Spassky, A. Vasil'ev, I. Kamenskikh [et al.] // Phys. Status Solidi A. 2009. –
 V. 206. P. 1579-1583.
- Tsybulskyy V.S. Low Temperature Luminescence Investigation of Zinc Molybdare Using Synchrotron Radiation / V.S. Tsybulskyy, V.B. Kapustianyk, V.B. Mikhailik // 2-nd International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (ICYS-LTP-2011). – 2011. – Kharkov. – P. 94.
- Spassky D.A. Low temperature luminescence of ZnMoO₄ single crystals grown by low temperature gradient Czochralski technique / D.A. Spassky, V.V. Mikhailin, A.E. Savon // Optical materials. – 2012. – V. 34. – P. 1804-1810.
- 83. Savon A. Luminescence properties of MeMoO₄ (Me=Ca, Sr, Zn, Li₂) single crystals
 / A. Savon, D. Spasky // International conference on oxide materials for electronic engeniring (OMEE-2012). 3-7.09.2012. Lviv, Ukraine. p. 237-238.
- 84. Spassky D.A. Electronic structure and luminescence mechanisms in ZnMoO4 crystals / D.A. Spassky, A.N. Vasil'ev, I.A. Kamenskikh [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – V. 23. – P. 365501-(10).
- 85. Hofstaetter A. Polarization of thermoluminescence of various scheelites / A. Hofstaetter, R. Oeder, A. Scharmann [et al.] / Journal of luminescence. 1981. V. 22. 419-428 p.
- 86. McKEEVER S.W.S. Thermoluminescence of solids / S.W.S. McKEEVER. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. – 376 p.
- 87. Васильев А.Н., Михайлин В.В. Введение в спектроскопию диэлектриков / А.Н. Васильев, В.В. Михайлин. М.: Янус-К, 2000. С. 403.

- 88. Гороховатський Ю.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диелектриков / Ю.А. Гороховатський, Г.А. Бордовский. М.: Наука: Гл. ред. физ.-мат. лит. 1991. 248 с.
- 89. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа
 Ю.А. Гороховатский. М.: Наука, 1981. С. 176.
- 90. Wong W.C. Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. II. Charge-transfer transition states, carrier trapping, and detrapping / W.C. Wong, D.S. McClure, S.A. Basun [et al.] // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 5693-5698.
- 91. Suszynska M. Termally stimulated polarization and depolarization phenomena in PWO₄ single crystals / M. Suszynska, B. Macalik, M. Nikl // Journal of applied physics. – 1999. – V. 86. – P. 1090-1095.
- 92. Bollmann W. Absorption and electrical conductivity of CaMoO₄ crystals / W. Bollmann // Kristall und Technik. 1978. V. 13. P. 1001-1007.
- 93. Böhm M. Dipole Centres in CaMoO₄ Crystals / M. Böhm, S. Herrmann,
 A. Scharmann // Phys. Stat. Sol. a. 1981. V. 68. P. 129-133.
- 94. Bollmann W. On the disorder of LiNbO₃ crystals / W. Bollmann, M. Gernand // Phys. Stat. Sol. a. 1972. V. 9. P. 302-308.
- 95. Ivleva L.I. Growth and properties of ZnMoO₄ single crystals / L.I. Ivleva,
 I.S. Voronina, L.Yu. Berezovskaya, [et al.] // Crystallography reports. 2008. –
 V. 53-6. P. 1087-1090.
- 96. Di Stefano, P.C.F. Textured silicon calorimetric light detector / P.C.F. Di Stefano, T. Frank, G. Angloher, // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 94. – P. 6887-6891.
- 97. Mikhailik V.B. Temperature dependence of CaMoO₄ scintillation properties / V.B. Mikhailik, S. Henry, H. Kraus, [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in physics Research A. 2007. V. 583. P. 350-355.
- 98. Anglohera G. Limits on WIMP dark matter using scintillating CaWO₄ cryogenic detectors with active background suppression / G. Anglohera, C. Buccid, P. Christa [et al.] // Astroparticle Physics. 2005. V. 23. P. 325–339.

- 99. Mikhailik V.B. Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures / V.B. Mikhailik, H. Kraus // Phys. Stat. Sol. B. 2010. V. 247. P. 1583-1599.
- 100. Blasse G. Luminescent Materials / G. Blasse, B. C. Grabmaier // Shpringer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994. – P. 232.
- 101. Benitez E.L. A surface recombination model applied to large features in inorganic phosphor efficiency measurements in the soft x-ray region / E.L. Benitez, D. E. Husk, S. E. Schnatterly [et al.] // J. Appl. Phys. – 1991. – V. 70. – P. 3256-3260.
- 102. Elango M. Hot holes in irradiated ionic solids / M. Elango // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1994. – V. 128. – P. 1-13.
- 103. Shionoya S. Phosphor Handbook / Edited by S. Shionoya, W.M. Yen-Boca, Raton: CRC Press, 1998. – 921p.
- 104. Mikhailik V.B. Radiative decay of self-trapped excitons in CaMoO₄ and MgMoO₄ crystals / V. B. Mikhailik, H. Kraus, M. Itoh [et al.] J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 7209-7218.
- 105. Mikhailik V.B. Scintillation studies of CaWO₄ in the millikelvin temperature range / V. B. Mikhailik, H. Kraus, S. Henry [et al.] // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 184308-184401.
- 106. Babin V. Decay kinetics of the green emission in tungstates and molybdates / V. Babin, P. Bohacek, E. Bender [et al.] // Radiat. Meas. 2004. V. 38. P. 533-537.
- 107. Kraus H. Effect of Ca doping on the structure and scintillation properties of ZnWO₄ / H. Kraus, V.B. Mikhailik, L. Vasylechko [et al.] // Phys. Stat. Sol. A. 2007. V. 204 P. 730-736.
- 108. Kolobanov V.N. Optical and luminescent properties of anisotropic tungstate crystals Original Research Article / V.N. Kolobanov, I.A. Kamenskikh, V.V. Mikhailin [et al.] // Nucl. Instr. Meth. A. – 2002. – V. 486. – P. 496-503.
- 109. Abraham Y.B. Electronic structure of oxygen-related defects in PbWO₄ and CaMoO₄ crystals / Y.B. Abraham, N.A. Holzwarth [et al.] //Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 245109.

- 110. Saito N. Analysis of the Excitation and Emission Spectra of Tungstates and Molybdate / N. Saito, N. Sonoyama, T. Sakata // Bull. of the Chem. Soc. of Jap. – 1996. – V. 69. – P. 2191-2194.
- 111. Hizhnyi Yu.A. Theoretical investigation of tungstate crystals with point defects / Yu.A. Hizhnyi, T.N. Nikolaenko, S. G. Nedilko // Phys. Stat. Sol. c. 2007. V. 4. P. 1217-1221.
- 112. Mikhailik V.B. Low-temperature spectroscopic and scintillation characterisation of Ti-doped Al₂O₃ / V.B. Mikhailik, H. Kraus, M. Balcerzyk [et al.] // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2005. – V. 546. – P. 523-534.
- 113. Mikhailik V.B. Luminescence studies of Ti-doped Al₂O₃ using vacuum ultraviolet synchrotron radiation / V.B. Mikhailik, H. Kraus, M.S. Mykhaylyk [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 101909.
- 114. Stefano P.C.F. Di The SciCryo Project and Cryogenic Scintillation of Al₂O₃ for Dark Matter / P.C.F. Di Stefano, N. Coron, P. de Marcillac [et al.] // J. Low. Temp. Phys. – 2008. – V. 151. – P. 902-907.
- 115. Luca M. Scintillating and optical spectroscopy of Al₂O₃:Ti for dark matter searches
 / M. Luca, N. Coron, C. Dujardin [et al.] // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009.
 V. 606. P. 545-551.
- 116. Yamaga M. Optical and electron spin resonance spectroscopy of Ti³⁺ and Ti⁴⁺ in Al₂O₃ / M. Yamaga, T. Yosida, S. Hara [et al.] // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 1111-1118.
- 117. Evans B.D. Ubiquitous blue luminescence from undoped synthetic sapphires / B.D.
 Evans // J. Luminescence. 1994. V. 60/61. P. 620-626.
- 118. Abrahams S.C. Crystal Structure of the Transition Metal Molybdates and Tungstates. III. Diamagnetic α-ZnMoO₄ / S.C. Abrahams // Jounal of Chem. Phys. - 1967. - V. 46. - P. 2052-2063.
- 119. Wong W.C. Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons // W. C. Wong, D. S. McClure, S. A. Basun [et al.] // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 5682-5683.

- 120. Surdo A.I. Luminescence in anion-defective α-Al₂O₃ crystals over the nano-, micro- and millisecond intervals / A.I. Surdo, V.A. Pustovarov, V.S. Kortov [et al.]
 // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. 2005. V. 543. P. 234-238.
- 121. Basum S.A. Optical and photoelectrical studies of charge-transfer processes in YAlO₃:Ti crystals / S.A. Basum, T. Danger, A. A. Kaplyanskii [et al.] // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 6141-6149.
- 122. Sato T. Strong blue emission from Ti-doped MgAl₂O₄ crystals / T. Sato, M. Shirai,
 K. Tanaka [et al.] // J. Lumin. 2005. V. 114. P. 155-161.
- 123. Powell R.C. Thermal effects on the optical spectra of Al₂O₃:Ti³⁺ / R.C. Powell, G.E. Venikouas, L. Xi, [et al.] // J. Chem. Phys. 1986. V 84. P. 662-666.
- 124. Bausa L.E. Ultraviolet laser excited luminescence of Ti-sapphire / L.E. Bausa, I. Vergara, F. Jaque [et al.] // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 9919-9925.
- 125. Blasse G. The luminescence of titanium in sapphire laser material / G. Blasse, J. W. M. Verweij // Materials Chemistry and Physics. 1990. V. 26. P. 131-137.
- 126. Macalik B. Blue emission in Ti-sapphire laser crystals / B. Macalik, L.E. Bausa, J. Garcia-Sole [et al.] // Appl. Phys. A. 1992. V. 55. P. 144-147.
- 127. Molnar G. Photoluminescence and thermoluminescence of titanium ions in sapphire crystals / G. Molnar, M. Benabdesselam, J. Borossay [et al.] // Radiat. Measur. – 2001. - V. 33. – P. 663-667.
- 128. Page P.S. Role of Ti⁴⁺ in the luminescence process of Al₂O₃:Si,Ti // P.S. Page,
 B.S. Dhabekar, B.C. Bhatt [et al.] // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 882-887.
- 129. Lacovara P. Growth, spectroscopy, and lasing of titanium-doped sapphire / P. Lacovara, L. Esterowitz, M. Kokta // IEEE J. Quant. Electr. 1985. V. 21. P. 1614-1618.
- 130. Chen W. Investigation on the origin of the blue emission in titanium doped sapphire: Is F⁺ color center the blue emission center? / W. Chen, H. Tang, C. Shi [et al.] // Appl. Phys. Let. – 1995. – V. 67. – P. 317-320.

- 131. Surdo A.I. Luminescence of Anion-Defective Corundum with Titanium Impurity / A.I. Surdo, V.S. Kortov, F.F. Sharafutdinov // Radiat. Prot. Dosim. 1999. V. 84. P. 261-263.
- 132. Sudro A.I. Luminescence of F and F⁺ centers in corundum upon excitation in the interval from 4 to 40 eV / A.I. Sudro, V. S. Kortov, V.A. Pustovarov // Rad. Measur. – 2001. – V. 33. – P. 587-591.
- 133. Itou M. Photoinduced Interconversion of Color Centers in α-Al₂O₃ Prepared under Vacuum / M. Itou, A. Fujivara, T. Uchino // J. Phys. Chem C. 2009. V. 113. P. 20949–20957.
- 134. Sudro A.I. SR-excited luminescence of corundum with native defects / A.I. Sudro,
 V.S. Kortov, V.A. Pustovarov [et al.] // Nucl. Instr. Meth. A. 1998. V. 405. –
 P. 408-411.
- 135. Springils M.G. Visible Luminescence of Colour Centres in Sapphire / M.G. Springils, J.A. Valbis // Phys. Stat. Sol. B. 1984. V. 123. P. 335-343.
- 136. Ramirez R. Optical properties of vacancies in thermochemically reduced Mgdoped sapphire single crystals / R. Ramirez, M. Tardio, R. Gonzales [et al.] // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – P. 123520-12.
- 137. Haratunyan V.V. Vacuum ultraviolet luminescence excitation spectra of α-Al₂O₃ single crystals / V.V. Haratunyan, V. A. Gevorkyan, N.E. Grigoryan // Nucl. Instr. Meth. A. 1991. V. 308. P. 200-202.
- 138. Evans B.D. Optical properties of the F⁺ center in crystalline Al₂O₃ / B.D. Evans,
 M. Stapelbroek // Phys. Rev B. 1978. V. 18. P. 7089-7098.
- 139. Цибульський В. Дослідження концентраційної залежності спектрів збудження та термостимульованої люмінесценції кристалів Al₂O₃:Ti / В. Цибульський, В. Капустяник, М. Панасик та ін. // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА, Львів, 19-22 квітня, 2012. – С. С27.
- 140. Liu J. Concentration effect on fluorescent characteristics of Ti:Al₂O₃ crystal /
 J. Liu, P. Deng, F. Gan // Opt. Materials. 1995. V. 4. P. 781-785.

- 141. Malyukin Yu.V. Peculiarities of the Ti³⁺ ion spectroscopy in defective corundum crystals / Yu.V. Malyukin, A.N. Lebedenko, N.L. Pogrebnyak [et al.] // Opt. Commun. 2000. V. 186. P. 121-125.
- 142. Квятковський С.Ф. Термостимулированная люминесценция и поглощение α-Al₂O₃:Ti / C.Φ. Квятковський, В.С. Коневський, Е.В. Кривоносов, и др. // Журн. прикл. спектр. 1989. 51. ст. 90 94.
- 143. Gumenjuk F. Study of trapping centers in undoped Al₂O₃ crystals using thermoluminescence methods / F. Gumenjuk, S.Yu. Kutovyi, M.O. Grebenovych // Functional materials. – 2005. – 12. – p. 72-77.
- 144. Molnar G. Oxidation/reduction effect on the thermoluminescence of α-Al₂O₃ single crystals / G. Molnar, J. Borossay, M. Benbdesselam [et al.] // Physica status solidi a. 2000. V. 179. P. 249-260.