

## НАУКОВИЙ СЕМІНАР

# «ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ПРОЦЕСИ В КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМАХ»

*присвячений 75-річчю від дня народження  
Миколи Степановича Підзирайла*



## ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

### **Голова семінару:**

д.ф.-м.н., проф. Якібчук П.М.

### **Голова Організаційного комітету:**

д.ф.-м.н., проф. Волошиновський А.С.

### **Вчений секретар:**

к.ф.-м.н., с.н.с. Гамерник Р.В.

[lumi2009.lviv@gmail.com](mailto:lumi2009.lviv@gmail.com)

17 грудня 2009 року  
Львів, Україна

## Зміст

<i>І.П. Пащук, М.С. Підзирайло</i> – основні віхи життя і діяльності.....	4
<i>А.С. Волошиновський.</i> Наукові дослідження М.С. Підзирайло.....	6
<i>Л. Луців-Шумський.</i> Микола Підзирайло у спогадах однокурсників.....	9
<i>Л.В. Пелих.</i> Микола Степанович Підзирайло у спогадах своїх студентів.....	11
<i>М.О. Романюк.</i> Спогад про наукову співпрацю з М.С. Підзирайлом.....	13
<i>A. Lushchik, Ch. Lushchik and F. Savikhin.</i> Luminescent Protection Against Radiation Damage In Wide-Gap Materials.....	15
<i>V.V. Laguta, M. Nikl, S. Zazubovich.</i> Physics Of Lead Tungstate Scintillators.....	16
<i>G. Stryganyuk, T. Shalapska, V. Vistovsky, A. Voloshinovskii.</i> VUV Spectroscopy of $Re^{3+} 4f^N \leftrightarrow 4f^{N-1} 5d$ transitions in wide-gap hosts.....	17
<i>V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov.</i> Luminescence investigation in $SrWO_4$ and $Sr_{0.9}Ba_{0.1}WO_4:Nd$ .....	18
<i>V.B. Mikhailik.</i> Performance limitation of scintillators: a new insight.....	19
<i>I.V. Berezovskaya, S.M. Levshov, N.P. Efrushina, V.P. Dotsenko.</i> Microstructure of $Eu^{2+}$ and $Ce^{3+}$ -related centers in luminescent materials for white light emitting diodes.....	20
<i>E. Radzhabov, A. Nepomnyashchikh.</i> Comparison of $Ce^{3+}$ and $Pr^{3+}$ activators in alkaline-earth fluoride crystals.....	21
<i>М.А. Родний, А.С. Волошиновський.</i> Домішкова остовно-валентна люмінесценція в галогідних кристалах.....	23
<i>Ю.П. Гнатенко, П.М. Буківський.</i> Вплив флуктуацій намагніченості на локалізацію екситонів в кристалах $CdMnTe$ поблизу температури фазового переходу парамагнетик-спінове скло.....	24
<i>Л. Поперенко, М. Раков.</i> Спектроеліпсометрія тонких плівок оксиду цинку на кремнієвій поверхні.....	26
<i>Я. Довгий.</i> Циркулярно поляризована люмінесценція гіротропних кристалів і наноструктур.....	28
<i>Я.М. Захарко, А.П. Лучечко, І.М. Сольський.</i> Оптико-люмінесцентні та сцинтиляційні властивості монокристалів вольфрамату та молібдату кальцію... ..	29
<i>А.С. Волошиновський, Р.В. Гамерник, І.М. Сольський, З.А. Ханко.</i> Вплив технологічних умов синтезу великорозмірних кристалів $PbWO_4$ на їх люмінесцентні властивості.....	30
<i>С. Неділько.</i> Дискусійні питання в люмінесцентній спектроскопії твердого тіла....	32
<i>В. Вайданич, З. Чорний, Г. Пенцак, В. Салапак.</i> Енергетичний вихід сцинтиляцій в кристалах галогенідів лужних та лужноземельних металів.....	33
<i>З. Чорний, В. Салапак, І. Пірко, М. Дячук.</i> Радіолюмінесцентні процеси в кристалах флюоритів, легованих лужними металами.....	34
<i>П. Трохимчук.</i> До питання про співвідношення процесів випромінювальної та безвипромінювальної релаксації в релаксаційній оптиці.....	35
<i>О. Антоняк, І. Стефанський.</i> Центри активаторної люмінесценції в монокристалах $SrCl_2-Ce$ .....	36
<i>І. Болеста, С. Вельгош, І. Карбовник, І. Ровецький.</i> Спектри поглинання кристалів $CdVg_2$ , легованих сріблом.....	37
<i>О.М. Бордун, І.І. Кухарський, В.Г. Бігдай, Є.В. Довга.</i> Катодолюмінесцентні властивості тонких оксидних плівок.....	38

<i>Т.М. Демків, П.В. Савчин, Ю.Р. Дацюк, О.Т. Антоняк, С.В. М'якота, А.С. Волошиновський.</i> Ідентифікація фаз та методи досліджень домішкових кристалічних фаз в діелектричних матрицях зі структурою NaCl.....	39
<i>Л. Костик, А. Лучечко, О. Цветкова.</i> Люмінесценція іонів $\text{Eu}^{3+}$ в гранатах системи $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .....	40
<i>С.З. Малинич.</i> Когерентні взаємодії у двовимірних структурах наночастинок срібла.....	41
<i>І.М. Болеста, І.І. Колич.</i> Моделювання спектрів фрактальних кластерів.....	42
<i>Л.С. Монастирський, І.Б. Оленич, П.П. Парадній, Р.Я. Яремик.</i> Люмінесцентні газові сенсори на основі поруватого кремнію.....	44
<i>Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, М.Р. Павлик.</i> Люмінесцентні властивості наноструктур поруватий кремній – фулерен.....	45
<i>П.С. Кособуцький.</i> Принцип класифікації характерних кутів в похилих спектрах відбиття і пропускання світла плівкою.....	47
<i>В. Шевчук.</i> Про можливість явища “різки” квантів УФ випромінювання йонів Gd в кристалі $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .....	48
<i>В. Шевчук, І. Каюн.</i> Релаксаційна періодична зміна діелектричних характеристик кристалів $\text{PbWO}_4$ .....	49
<i>А.С. Пушак, С.В. М'якота, Г.Б. Стриганюк, А.С. Волошиновський, І.П. Пащук.</i> Люмінесцентні властивості кристалів $\text{CsI-Me}^{2+}$ ( $\text{Me}=\text{Ca, Sr, Ba, Cd}$ ).....	50
<i>П.В. Савчин, Г.Б. Стриганюк, О.Т. Антоняк, З.А. Хапко, А.С. Волошиновський.</i> Сцинтиляційні параметри систем $\text{KX-LaX}_3\text{-CeX}_3$ .....	51
<i>Я.М. Чорнодольський, А.С. Волошиновський, С.В. Сиротюк, С.Б. Стриганюк, В.В. Вістовський.</i> Електронна енергетична структура кристалів $\text{LaCl}_3$ та $\text{LaBr}_3$ ..	52
<i>Т.А. Шаласька, Г.Б. Стриганюк, П.Ю. Демченко, А.С. Волошиновський.</i> Спектрально-кінетичні особливості люмінесценції іона $\text{Ce}^{3+}$ у фосфатних сполуках.....	54
<i>V. Vistovskyu, A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, O. Bovgyra.</i> Interband luminescence in $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ single crystals.....	55
<i>V.V. Vistovskyy, P.V. Savchyn, G.B. Stryganyuk, A.S. Voloshinovskii.</i> Luminescence of $\text{LaCl}_3\text{:Ce}$ microcrystals embedded in NaCl host.....	56
<i>Я. Шона, Н. Фтомин.</i> Розрахунок оптичної активності кристалів галогерманатів.	57
<i>Р.Г. Гнип, І.П. Пащук, І.В. Стефанський.</i> Методика визначення енергетичного квантового виходу люмінесцентних матеріалів.....	58
<i>І. Лопатинський, О. Франів, І. Бандрівчак.</i> Низькотемпературні спектри люмінесценції $\text{TP}_3\text{CdS}_2\text{Te}_{1-x}$ при високих рівнях збудження.....	59
<i>Р.В. Гамерник, А.С. Волошиновський, О.С. Заїченко, Ю.П. Гнатенко, П.М. Буківський.</i> Оптичні та фотоелектричні властивості Au-нанокластерів на діелектричній поверхні.....	60
<i>A. Gloskovskii, G.H. Fecher, C. Felser, S. Thiess, H. Schulz-Ritter, W. Drube, G. Berner, M. Sing, R. Claessen.</i> Hard X-ray photoelectron spectroscopy at PETRA III.....	61

## М.С. ПІДЗИРАЙЛО – ОСНОВНІ ВІХИ ЖИТТЯ І ДІЯЛЬНОСТІ

У цій розповіді ми хочемо відтворити, наскільки це можливо, життєвий шлях Миколи Степановича Підзирайла – невтомного трудяги, зразкового сім'янина, яскравого фізика і чудової людини, чий внесок у розвиток і становлення люмінесцентних досліджень на фізичному факультеті гідний того, щоб зберегти його в історії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Микола Степанович народився 16 жовтня 1934 р. у с. Біличі теперішнього Старосамбірського р-ну у багатодітній селянській сім'ї лісоруба, де окрім нього виховувалося ще шестеро дітей: два брати і чотири сестри. Початкову освіту здобув у місцевій сільській школі, а даліше протягом трьох років ходив пішки, а зимою на лижах, через високу гору до школи у сусіднє с. Хирів, що було за десять кілометрів від їхньої оселі. Середню освіту здобув у Старому Самборі. Після закінчення середньої школи поступив на фізичний факультет Львівського університету, який успішно закінчив у 1957 році. Вся трудова діяльність Миколи Степановича пов'язана з фізичним факультетом, починаючи від лаборанта ще під час навчання на старших курсах і до останнього дня життя. Він працював на різних посадах від старшого лаборанта до доцента і провідного наукового співробітника кафедри експериментальної фізики.

У 1963 р. Микола Степанович одружився зі студенткою п'ятого курсу фізичного факультету Фуртою Надією Василівною. Вони виростили і виховали двох дітей. Син Степан закінчив з відзнакою фізичний факультет. На даний час проживає і працює у США. Дочка Леся, математик за освітою, з відзнакою закінчила Московський університет ім. М.В. Ломоносова, працює і проживає в Києві.

Говорити про Миколу Степановича і просто, і складно. Просто, тому що за понад 40 років нашого знайомства була незчисленна кількість епізодів, у яких яскраво проявлялися властиві цій людині прекрасні риси. Складно тому, що як би ми не старалися загорнути у слова наші живі враження від спілкування з цією багатогранною особистістю, результат буде більше чи менше вдалою схемою, пізнавальною, але не більше того.

Інтенсивна науково-дослідницька робота уміло поєднувалася Миколою Степановичем із організаторською і педагогічною діяльністю, постійним навчанням усіх, починаючи від студентів і аспірантів, включаючи співробітників і викладачів. Лише людина екстраверт, яка наділена особливими вродженими якостями лідера, має свої ідеї, може організувати навколо себе справжній абсолютно неформальний творчий колектив, якого не можна створити в наказовому порядку за допомогою адміністративного підходу. Викладацька робота на кафедрі і громадсько-політична діяльність на факультеті поглинала практично весь робочий час. А для науки начебто і не

було часу. То так лише на перший погляд, а працювали ми, в основному, після 17 до 23 години і далі, доки ходив громадський транспорт. Поширенню робіт, що виконувалися на кафедрі, сприяли наукові семінари і конференції республіканського та всесоюзного рівнів з люмінесценції та її використання у народному господарстві, радіаційної фізики. Ці конференції, як ми знаємо, були надзвичайно популярні, на них збиралися авторитетні вчені із СРСР, а згодом із інших країн світу. Багатьох із них Микола Степанович знав особисто. Він був безпосередньо причетний до організації цілої низки конференцій, що проходили в нашому університеті. Досить згадати XXV Всесоюзну конференцію із люмінесценції у Львові в 1978 р. Виготовлені за його дорученням стенди вже понад 30 років використовуються в цілому університеті і кращих ще ніхто не зробив.

За результатами досліджень М.С. Підзирайло опублікував близько 300 наукових праць, підготував 14 кандидатів наук, розробив і читав цілу низку курсів та спецкурсів: “Люмінесценція”, “Квантова оптика”, “Лазерна спектроскопія”, “Технологія матеріалів квантової електроніки”, “Прикладна оптика”. Всі курси супроводжувалися відповідними практикумами. У співавторстві з колегами він підготував до видання підручник “Люмінесценція”.

Для Миколи Степановича був неприйнятним науковий егоїзм. У нього не було корисливих намірів, у нього завжди було добре ім'я.

Тепер, з плином часу, ми ясно усвідомлюємо, яким щастям було працювати в колективі одностайців, створеному і керованому Миколою Степановичем, коли кожен день ми йшли на роботу із задоволенням, в очікуванні чогось нового і несподіваного.

Микола Степанович не вмів і не хотів відмовляти людям, він постійно займався чиймись проблемами, справами і дуже радів, якщо вдавалося комусь реально допомогти. Він багато і серйозно допомагав нам і порадою, і ділом. До нього ми зверталися із найрізноманітнішими життєвими питаннями і завжди отримували мудру і добру пораду. Завдяки його вихованню ми були підготовлені до найскладніших перипетій долі. Тепер, коли мені доводиться безпосередньо працювати зі студентами, я часто ловлю себе на тому, що мимоволі намагаюсь повторювати фрази і змальовувати картини, які зафіксувалися у моїй пам'яті після цих недалеких, але вже минулих днів спільної праці з Миколою Степановичем. Життя продовжується не тільки у біологічних нащадках, але і у вчинках, справах, діяльності учнів послідовників. І сьогоднішня конференція є, певним чином, формою вдячності учнів своєму щедрому Вчителю.

Доцент І.П. Пашук

## НАУКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ М.С. ПІДЗИРАЙЛА

Основний лейтмотив наукової діяльності М.С. Підзирайла – це актуальність, наукова новизна та спрямованість наукових досліджень у майбутнє.

Однією з перших наукових робіт, виконаною Миколою Степановичем ще у студентські роки, було дослідження дисперсії водяної призми та параметрів спектрографа, сконструйованого з використанням цієї призми. Перші серйозні наукові дослідження стосувались спектрів поглинання та випромінювання кристалів рубіну. Це був якраз той час (початок 60<sup>х</sup>), коли створювався перший твердотільний лазер на рубіні.

Один з перших скінтіляційних матеріалів NaI-Tl освоювався у Львівському університеті. Суттєвий внесок у створення досконалих зразків був зроблений і Миколою Степановичем. Його дисертаційна робота була присвячена вивченню люмінесцентних параметрів кристалів NaI-Tl, а сам захист був показовим і отримав високу оцінку з боку офіційних опонентів.

Для кристалів NaI-Tl спостерігалась певна колізія. При оптичному збудженні у смугі поглинання активаторних центрів реєструвалась термолюмінесценція. Це було дещо незвично, оскільки рекомбінаційна люмінесценція передбачає участь зонних носіїв заряду. У випадку активаторного збудження носії заряду не мали би створюватись. І тут Микола Степанович пропонує гіпотезу, що поява електронів у зоні провідності викликана перепоглинанням із збуджених станів. Ця робота практично стала однією із перших у спектроскопії збуджених станів, напрямку досліджень, який успішно розвинувся із появою інтенсивних лазерів.

Зупинюсь тільки на деяких фрагментах, які ілюструють фундаментальність наукових досліджень, виконаних М.С. Підзирайлом. Микола Степанович надзвичайно багато уваги приділив люмінесцентній спектроскопії так званих ртутеподібних центрів (РЦ). У середині 70<sup>х</sup> – років уже була зрозуміла необхідність врахування ефекту Яна-Теллера для пояснення люмінесцентних особливостей РЦ. Згідно ефекту Яна-Теллера взаємодія вироджених енергетичних станів із неповносиметричними коливаннями ґратки веде до своєрідного “розщеплення” енергетичних рівнів. Саме це приводило до ускладнення смуг поглинання та випромінювання у кубічних кристалах. Здавалосьь, що цей ефект не буде проявлятися у низькосиметричних матрицях, де відсутні вироджені стани. Миколою Степановичем продемонстровано дію цього ефекту і в низькосиметричних системах, що дозволило зробити висновок про універсальність ефекту Яна-Теллера.

Микола Степанович започаткував дослідження нового класу матеріалів – перовскитів із загальною формулою  $ABX_3$  ( $A = Cs, Rb, K, Na$ ;  $B = Mg, Ca, Sr, Cd, Ba$ ;  $X = F, Cl, Br, I$ ). Тут вперше на кристалах, відмінних від

лужногалоїдних, спостерігався люмінесцентний прояв автолокалізованих екситонів. Спектрально-кінетичні дослідження цих кристалів дозволили ідентифікувати структуру автолокалізованих екситонів у цих сполуках, вивчити процеси їх випромінювальної анігіляції, дослідити дефектоутворення при створенні екситонів і електронно-діркових пар.

Серед цього класу матеріалів особливо популярними стали кристали  $\text{CsPbCl}_3$ . Вони є представниками нового класу напівпровідників – іонних, які характеризуються люмінесценцією вільних екситонів з чи не найбільшим виходом серед напівпровідникових матеріалів. На роботи Миколи Степановича стосовно  $\text{CsPbCl}_3$ , опубліковані у 1971 році, посилаються і по сьогоднішній день. Актуальність його робіт зростає у зв'язку із синтезом нанорозмірних  $\text{CsPbCl}_3$ . Нанокристали  $\text{CsPbCl}_3$  – зручні об'єкти для демонстрації квантоворозмірного ефекту та когерентних екситонів, які приводять до виникнення надвипромінювання. Нанорозмірні  $\text{CsPbCl}_3$  мають гарну перспективу щодо створення швидкісних сцинтиляційних матеріалів і плівкових нанолазерів.

У 1984 році у ряді кристалів було виявлено новий вид власного випромінювання – остовно-валентну люмінесценцію, яка виникає при рекомбінації електронів валентної зони із дірками найближчої остовної зони. Серед таких кристалів –  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ . Така ж люмінесценція була виявлена і у кристалах  $\text{CsCaCl}_3$  та  $\text{CsSrCl}_3$ , і результати досліджень були опубліковані Миколою Степановичем у 1987 році. Хоча, як виявилось, М.С. Підзірайло повідомляв про наявність такої люмінесценції у 1978 році, однак інтєрпретував її як свічення, зумовлене дефектами. Він є співавтором спостереження ще одного унікального виду власної люмінесценції – валентної діркової люмінесценції в кристалах  $\text{Cs}_2\text{CdI}_4$ .

Запропоновані Миколою Степановичем методики вимірювання абсолютного квантового виходу стали вирішальними при виборі оптимальних технологій виготовлення лампових люмінофорів, які випускались у м. Ставрополі. Це дозволило організувати масовий випуск лампових люмінофорів на рівні світових зразків. Суттєвим є вклад Миколи Степановича у розробку катодолюмінесцентних екранів з високим розділенням.

Миколі Степановичу належить також суттєва роль у становленні низькотемпературних досліджень на фізичному факультеті. Коли у 1975 році почала функціонувати гелієва станція, він одним з перших змонтував у кріогенній лабораторії експериментальну установку для вимірювання спектрів люмінесценції. На той час Микола Степанович практично єдиний на факультеті володів навиками роботи з рідким гелієм і тому добровільно взяв на себе обов'язки бути консультантом у кріогенній лабораторії. Він щедро ділився своїми знаннями, пов'язаними з особливостями роботи із зрідженим гелієм, що відіграло свою роль у налагодженні оптичних, фотоелектричних

та магнітних досліджень широкого класу фізичних об'єктів при їх глибокому охолодженні.

Підсумовуючи коротку розповідь про наукові результати, отримані М.С. Підзирайлом, зазначу, що його роботи завжди були серед перших в галузі люмінесцентного матеріалознавства і не рідко започатковували нові напрямки наукових досліджень – стосувалось це фізичних процесів чи матеріалів. Його розробки і сьогодні є визначальними для досліджень, що виконуються в лабораторії люмінесценції кафедри експериментальної фізики та багатьох інших міжнародних наукових центрах.

Професор А.С. Волошиновський

## МИКОЛА ПІДЗИРАЙЛО У СПОГАДАХ ОДНОКУРСНИКІВ

Розвиток фізичної науки, зокрема, люмінесцентних явищ у кристалах на фізичному факультеті Львівського університету, починаючи з 60-х років минулого століття пов'язаний з Миколою Степановичем Підзирайлом. Все його творче життя пройшло на кафедрі експериментальної фізики: від перших кроків у науці до наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (1969) і звання доцента (1973).

Скромний сільський хлопець, очевидно, мав добрі знання зі школи, бо успішно склав шість вступних іспитів (математика письмово, фізика, хімія, російський твір, диктант і українська мова) і в 1952 р. став студентом фізико-математичного факультету Львівського університету, одержавши стипендію (з трійками стипендії не давали). На фізичну спеціальність того року набрали 50 студентів, які були переважно з сільських і районних шкіл західних областей України.

Перший рік навчання був дуже напруженим, оскільки через погані умови проживання хлопців (30 ліжок в кімнаті) в гуртожитку (вул. Герцена 7) готуватись до занять можна було тільки в читальному залі бібліотеки по вул. Драгоманова, де після занять важко було знайти вільне місце. Слід пам'ятати також і про ідеологічно-атеїстичний тиск на студентів, який в ті роки існував у вищих навчальних закладах, а особливо в Галичині.

Після закінчення другого курсу вже фізичного факультету Микола Степанович записується в групу оптиків і його як сумлінного і дисциплінованого студента призначають старостою групи. Хоча група оптиків була найчисельнішою на курсі (23 студенти), вона в багатьох відношеннях ставилась за приклад, в чому була велика заслуга Миколи. Його організаційні здібності та працьовитість були помічені завідувачем кафедри експериментальної фізики доцентом Клімовською Л.К. і вона зараховує його на п'ятому курсі на 0,5 ставки лаборанта кафедри.

На старших курсах зростає зацікавленість Миколи до фізичних досліджень. Це особливо проявилось, коли на кафедрі почав працювати талановитий експериментатор Василь Никанорович Вишневський, який до того пройшов Київську школу люмінесцентних досліджень. Микола починає цілеспрямовані дослідження люмінесцентних властивостей кристалів. На цю тематику він і виконує дипломну роботу. Враховуючи працьовитість і схильність до наукових досліджень, Миколу Підзирайла після закінчення навчання залишають на роботу в університеті на посаді лаборанта кафедри експериментальної фізики в лабораторії, яка пізніше стала називатися лабораторією люмінесценції. З групи оптиків цього курсу на роботу в університеті ще були залишені Орест Влох – лаборантом цієї ж кафедри в лабораторії атомної спектроскопії і Левко Луців-Шумський – науковим співробітником на Астрономічній обсерваторії. У ті роки залишення на роботу в університеті було дуже престижним, оскільки відкривало

можливість вступу до аспірантури, а згодом і викладацької роботи. Варто нагадати, що в той час всі випускники розподілялись на роботу за державним замовленням в усі області України і де треба було відпрацювати не менше двох років.

У студентські роки особливих захоплень у Миколи не було, але завжди він проявляв активність у різних студентських заходах: чи це відвідування музеїв і театрів Львова, чи в організації студентських вечорів в гуртожитку по вул. Герцена, де він прожив усі п'ять років навчання. На четвертому і п'ятому курсах жив незмінно в одній кімнаті з Миколою Рудьом, Анатолієм Некротом і Левком Луців-Шумським, з якими залишався у дружніх відносинах в усі подальші роки. Вже будучи на роботі (до одруження) завжди підтримував товариство у вилазках на природу, на Комсомольське озеро чи на озеро в Глинній Наварії.

Однією з прикмет, що характеризували Миколу, була ґрунтовність в роботі: чи це проведення наукових досліджень – тоді це надійність результатів, чи читання лекцій – глибина викладу матеріалу, а чи виконання громадських завдань і доручень – їх повнота і завершеність. Микола Підзирайло був людиною з гострим почуттям громадянського обов'язку. Йому властивий принцип: якщо не я, то хто. Прикладів для цього є безліч. Як один із них є організація зустрічі з однокурсниками. Микола взявся за їх організацію і ніс основну відповідальність за їх проведення. Зустрічі однокурсників у 1977 і 1987 роках пройшли дуже цікаво, на них збиралось біля 30 чоловік з 52 випускників.

Хотілось би відзначити ще одну рису Миколи. Вже працюючи викладачем, він міг іноді кинути на адресу студента гостре слівце, яке, звичайно, мало певний підтекст. Але було це без злості, бо Микола був доброю людиною, а студенту бажав лише виправитись. Мені здається, що в цьому відношенні він дечим нагадував поведінку нашого викладача кафедри вищої математики – професора Мирона Онуфрійовича Зарицького, який під строгим виглядом приховував добру душу.

Ще хочу згадати один пам'ятний для мене випадок. Одного листопадового дня 1962 року до мене у фізико-механічний інститут НАН України, де я тоді працював, прийшов Микола Підзирайло і сказав, що мене викликає декан факультету Михайло Теодорович Сеньків. Виявилось, що йшлося про перехід на викладацьку роботу на фізичному факультеті. Не сумніваюсь, що це була ініціатива Миколи Підзирайла і підтримка Василя Никаноровича Вишневіського як завідувача кафедри. Таким чином, пройшовши конкурс, з 1 грудня 1962 р. я став асистентом тієї ж кафедри де працював Микола, і включився у дослідження мікролюмінесценції кристалів рубіну, які проводились тоді на кафедрі за господарською тематикою. Я не писав про Миколу як про вченого. Я зупинився на інших моментах і характерних рисах його як людини.

Л. Луців-Шумський

## МИКОЛА СТЕПАНОВИЧ ПІДЗИРАЙЛО У СПОГАДАХ СВОЇХ СТУДЕНТІВ

У 1971-76 роках Микола Степанович Підзирайло був у мене агітатором групи, тепер це називається наставником. Тоді в це поняття вкладався один смисл, зараз – інший, однак завжди вважалося, що така людина повинна виховувати в студентах найкращі професійні та людські якості. Одні викладачі добре справлялися з цим обов'язком, інші гірше, ще інші взагалі не цікавилися своєю групою, а щось там робили “для галочки”. Микола Степанович ніколи не говорив пафосних слів, не ставив перед нами величних завдань, не казав високих слів про дружбу, порядність, совість та інші людські й професійні чесноти. Він просто приходив у групу, приходив майже щодня на перервах між парами, збирав нас на різні збори щотижня, говорив про успішність і поведінку, про те, що треба працювати й не бути лайдаками, сварив за погані оцінки, не спускав ока з кожного із нас. Однокурсники підсміювалися: “Ото пощастило оптикам з Підзирайлом, ха-ха-ха! За п'ять років він їм покаже, де раки зимують!” Проте дуже скоро ми зрозуміли, наскільки нам пощастило з цією людиною. За зовнішньою строгістю і позірною грубуватістю ховалося добре й чуйне серце, яке ніколи не вміло бути байдужим. Ця людина відчувала свою велику відповідальність за кожного з нас – і не лише за успішність, а й за особисте життя.

Микола Степанович переживав за матеріальний стан студентів, за дружбу й кохання між хлопцями та дівчатами, за життя-буття в гуртожитку, за здоров'я студентів та за їхніх батьків по селах. Коли студент не отримував стипендії, Микола Степанович старався прилаштувати його на півставки лаборанта в якійсь з лабораторій кафедри, кажучи при цьому: “Хоча ти лайдак, але щось їсти мусиш!” Завдяки його невсипущій пильності група дуже непогано вчилася – нас хвалили все частіше на рівні факультету. Він дуже радів з таких успіхів, однак не забував знову й знову наголошувати про необхідність щоденної наполегливої праці. Наше ставлення до нього було сумішшю побоювання і поваги, які на старших курсах переросли в щирі симпатію і довіру. Ми навіть жартома проголошували: “Підзирайло! Одне тільки слово, а ми вже як буря – готово!”

Він був делікатною людиною: якщо у чиемусь житті щось не ладналося, він ніколи про це не заговорював і зайвий раз не нагадував, проте все робив для того, щоб ситуація справилася. Микола Степанович якраз і приховував цю свою делікатність та вразливість за показною грубуватістю, тоді як у душі він був щиросердою, скромною і м'якою людиною. Крім того, він був надзвичайно вимогливим у першу чергу до самого себе, а вже потім до інших.

Коли ми закінчили навчання і розбрелися по світу, Микола Степанович продовжував цікавитися успіхами своїх колишніх студентів, хоча слово “колишній” тут недоречне – він завжди відчував велику відповідальність “за

тих, кого приручив”. Зупиняючи нас на вулиці при випадкових зустрічах у місті чи на факультеті, доскіпливо розпитував про роботу, наукові здобутки та життєві успіхи. Він дуже хотів, щоб його колишні студенти займалися наукою, писали дисертації, тобто, “міряли”. Він не хотів розуміти, що у світі є багато інших цікавих напрямків для людської самореалізації, і наполегливо пропонував приходити в лабораторії кафедри і робити науку, навіть тоді, коли його кандидати на науковців уже були в передпенсійному віці. Для Миколи Степановича міряти і рахувати ніколи не було пізно! І навіть свій останній день життя він віддав науці і рідній лабораторії...

Сумно, коли відходить у вічність людина, яка мала великий вплив на твій життєвий шлях, гірко, що цей список з кожним роком поповнюється. Микола Степанович Підзирайло любив життя і людей, по-філософськи ставився до життєвих катаклізмів, і я впевнена, що він не хотів би, щоб за ним сумували і плакали. Тому давайте згадувати цю щиру, добру і порядну людину світло і радісно!

Л.В. Пелих, фізик-оптик випуску 1976 року

## СПОГАД ПРО НАУКОВУ СПІВПРАЦЮ З М.С. ПІДЗИРАЙЛОМ

М.С. Підзирайло починав роботу на кафедрі експериментальної фізики в той час, коли усі її працівники були ще молоді і ніхто ще не виділявся своїми досягненнями, а працююча людина мала до всього причетність. Невдовзі почали виділятися окремі напрями. Зокрема, під особливою опікою завідувача кафедри Клімовської Л.К. була група, яка працювала з інфрачервоними спектрометрами типу ИКС-12.

Формувались дослідження кристалів в електронній області спектру. Тривалий час усіх об'єднувала спільна для кафедри держбюджетна тема "Трансформація і міграція енергії збудження у кристалах", де Микола Степанович виділявся також як організатор, що близько стояв до керівника теми завідувача кафедри Вишневецького В.Н. "Бюджетного" у ній було лише те, що кожних 5 років писались товстезні підсумкові, а частіше – коротенькі інформаційні звіти. Жодного фінансування вони у нас не мали. Нам втовкмачували в голови, що то велика честь попасти у відповідні програми і вже цим тішитись. Це був один з довготривалих наукових контактів з Миколою Степановичем.

Була спільна госпдоговорна тема, пов'язана з дослідженням кристалів рубіну. Моїм завданням було досліджувати досконалість зразків. Тут Микола Степанович показав себе як вимогливий експериментатор та організатор співвиконавців теми.

Іншою спільною темою було дослідження екранів кінескопів. У мене склалось враження, що Микола Степанович не тільки багато працював тут як дослідник, але й відігравав важливу роль при розробці планів та організації робіт. У рамках цієї теми вперше у нас було поставлене питання та налагоджено вимірювання кінетики наростання і спадання інтенсивності свічення катодолімінесценції. Відповідні результати були опубліковані [1,2], однак у наступних етапах роботи такі дослідження не були заплановані, а як ініціативні, вони, на жаль, не продовжувались.

Ще одна робота була започаткована з Миколою Степановичем по дослідженню радіаційних змін спектрів поглинання кристалів сегнетової солі [3,4]. Він допоміг нашій групі апаратурою при дослідженні електронної поляризованості кристалів методом Обреїмова. Не знаю, чому він не захотів, чи не зміг залучитись до цієї тематики більш активно. Можливо, не хотів розпорошувати зусиль, які були віддані росту кристалів та люмінесценції.

Він багато зробив для транспортування з Москви до Львова та встановлення у приміщеннях кафедри важких громіздких спектрографів ДФС-1, ДЕС-2 та ДФС-5, чим було започатковано формування матеріальної бази лабораторії вакуумного ультрафіолету.

Загалом, він чимало зробив для зміцнення матеріальної бази лабораторії люмінесценції, формування її тематики та зміцнення її наукового рівня. На

жаль, з невідомих причин він не подбав про захист докторської дисертації, хоча не раз не безпідставно про це йшла мова.

Як уродженець відомої Самбірщини і син “простих” батьків, Микола Степанович був дуже працьовитим, вимогливим до себе та до оточуючих, на диво законопослушним, прискіпливим до своїх та чужих наукових результатів і службових та громадських обов’язків. Очевидно, в цьому проявилась не тільки натура окремої особи, це у певній мірі риса народу, який міг вижити і досягти чогось шаблею, як земляк гетьман П. Сагайдачний, або важкою працею, кмітливістю та бездоганним дотриманням актуального законодавства.

[1] Н.А. Романюк, А.Н. Шибистый. О кинетике свечения люминофоров типа  $ZnS-Ag$  и  $CaWO_4$  // Сб. “Строение атомов и молекул”, К.: Наукова думка, 1969, 289–292.

[2] А.Н. Шибистый, Н.А. Романюк Исследование кинетики свечения катодолюминофоров геленина и окиси алюминия, активированных церием. // там же, 292–294.

[3] Н.А. Романюк, Н.С. Пидзырайло Об изменении спектров поглощения кристал лов сегнетовой соли под воздействием коротковолновых злучений // Укр. межведомственное совещание по физической оптике и подготовке кадров оптиков в Украине. Черновцы, 1963, 19–24 сентября.

[4] Н.А. Романюк, Н.С. Пидзырайло. Изменеине некоторых оптических и диэлектрических свойств кристал лов сегнетовой соли под воздействием жесткой радиации // Кристаллография, 1964, Т. 9, № 6, 870–875 с.

Колега по кафедрі професор М.О. Романюк

# LUMINESCENT PROTECTION AGAINST RADIATION DAMAGE IN WIDE-GAP MATERIALS

**A. Lushchik, Ch. Lushchik and F. Savikhin**

*Institute of Physics, University of Tartu, Riia Str. 142, 51014 Tartu, Estonia*

Insufficient radiation resistance of construction materials is heel of Achilles for thermonuclear energetics. In wide-gap dielectrics, Frenkel defects (FDs) are created not only due to the knock-out mechanism but also at the decay of the electronic excitations formed during the irradiation or at the recombination of electrons ( $e$ ) and holes ( $h$ ). It is commonly accepted that in MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. crystals the energy released at the recombination of totally relaxed (cold) carriers is lower than the creation energy of a stable FD pair,  $E_{\text{FD}} > E_{\text{eh}} = E_g$ . The  $e$ - $h$  mechanism of defect creation is insignificant in these materials. However, besides the knock-out mechanism, the mechanism of defect creation connected with the recombination of hot  $e$  and hot  $h$  should be taken into account. In some crystals, the energy released at such hot recombination is already sufficient for defect creation,  $E_{\text{eh}}^{\text{hot}} > E_{\text{FD}}$  [1].

One of the possible ways to suppress such FD creation mechanism is the doping of a material by luminescent impurities able to capture a part of the energy of hot carriers before their recombination. Recently we succeeded to detect the processes of the energy transfer from hot electrons or hot holes to luminescent impurity ions in the crystals with narrow or wide valence bands, respectively. These processes decrease the efficiency of hot  $e$ - $h$  recombination [2]. Hot recombination is especially efficient under the conditions of high excitation density and in the materials with complicated valence bands. The relaxation of hot holes is impeded in some oxide compounds, where subbands of a valence band are separated by an energy gap (e.g., in SiO<sub>2</sub> [1] and some sulphates [3]). An appreciable contribution to the physics of inorganic materials with complex valence bands have been made by M. Pidzryailo and coworkers via the methods of ultraviolet spectroscopy.

[1] Lushchik A., Lushchik Ch., Kirm M. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. – 2006. V. 250. – P. 330-336.

[2] Lushchik A., Lushchik Ch., Liblik P. et al. // J. Luminescence. – 2009. – V. 129. – P. 1894-1897.

[3] Savikhin F., Kerikmäe M., Feldbach E. et al. // Phys. stat. sol. (c). – 2005. – V. 2. – P. 252-255.

# PHYSICS OF LEAD TUNGSTATE SCINTILLATORS

V. V. Laguta<sup>1</sup>, M. Nikl<sup>1</sup>, S. Zazubovich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physics AS CR, Cukrovarnicka 10, 16253 Prague, Czech Republic*

<sup>2</sup>*Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia*

Single crystals of lead tungstate (PbWO<sub>4</sub>) became a subject of renewed interest about 15 years ago when their favourable characteristics for scintillation detection were reported. In the present work, a systematic study of the luminescence and photo-thermally stimulated defects creation processes, occurring under selective UV irradiation, was carried out. The complex structure

and the nature of the bands observed in the luminescence spectrum of PbWO<sub>4</sub> crystals were established. It was found that the blue - B and green - G(I) emissions of PbWO<sub>4</sub> crystals are of the exciton-like origin and arise from the (WO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> groups located in the regular and in the lead-deficient crystal regions, respectively, and perturbed by various defects. The slow green G(II) emission accompanies photo- and thermally stimulated tunneling recombination processes in different (genetic or stochastic) optically created pairs of oxygen vacancy V<sub>0-</sub> and (MoO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>-related electron centers and lead vacancy V<sub>Pb</sub>-related hole centers. Thermal quenching of the B and G(I) emissions is caused by the decay of the corresponding localized excitons. Thermal quenching of the G(II) emission is caused by thermal destruction of the corresponding hole centers.

Various localized exciton states (e.g., the excitons of the type of (WO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> localized near A<sup>3+</sup> ions, oxygen vacancies of the type of WO<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub> or WO, and (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> groups) were identified and their decay into defects was found. Their photo-thermally stimulated decay into electron and hole centers is assumed to result in the following processes: ex<sup>0</sup>A<sup>3+</sup> → (WO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>-A<sup>3+</sup>; ex<sup>0</sup>WO<sub>3</sub> → {Pb<sup>+</sup>-WO<sub>3</sub>}; ex<sup>0</sup>(MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> → (MoO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> and, probably, also ex<sup>0</sup>WO<sub>2</sub> → {e<sup>-</sup> or 2e<sup>-</sup> at/near WO<sub>2</sub>}; ex<sup>0</sup>WO → {e<sup>-</sup> or 2e<sup>-</sup> at/near WO}. Unlike the decay of the self-trapped exciton and defect-related states, the creation of electron centers in these processes takes place without release of the free electrons. The optically released mobile holes can be responsible for the photoconductivity observed under irradiation in the localized exciton absorption region at T>150 K.

The results obtained indicate that lead and oxygen vacancies play an important role in the trapping of holes and electrons, respectively, and in the optically and thermally stimulated recombination processes. Co-doping with stable A<sup>3+</sup> ions reduces the number of the isolated vacancies. This leads to both a strong suppression of the slow (μs-ms) tunneling recombination G(II) luminescence and the enhancement of the fast (2-4 ns at RT) B and G(I) emissions. As a result, a considerable improvement of scintillation characteristics of PbWO<sub>4</sub> crystals takes place.

# VUV SPECTROSCOPY OF $RE^{3+} 4f^N \leftrightarrow 4f^{N-1} 5d$ TRANSITIONS IN WIDE-GAP HOSTS

G. Stryganyuk<sup>1</sup>, T. Shalapska<sup>2</sup>, V. Vistovsky<sup>2</sup>, A. Voloshinovskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Scintillation Materials, Ukrainian Academy of Sciences,  
60 Lenin Avenue, 61001 Kharkov, Ukraine, [stryganyuk@gmail.com](mailto:stryganyuk@gmail.com)*

<sup>2</sup>*Physics faculty, Ivan Franko National University of Lviv,  
8 Kyryla i Mefodiya Str., 79005 Lviv, Ukraine, [volosh@physics.wups.lviv.ua](mailto:volosh@physics.wups.lviv.ua)*

The activity within the reported studies is aimed at the elucidation of electronic and vibronic structure of  $4f^{N-1} 5d$  states of trivalent rare earth ions ( $RE^{3+}$ ) with the purpose to facilitate the development of new luminescent materials for efficient conversion of VUV quanta.

Intraconfigurational  $4f^N \leftrightarrow 4f^{N-1} 5d$  transitions that have thoroughly been studied and well developed models of  $RE^{3+} 4f^N$  provide the energy diagram of  $4f^N$  states for all  $RE^{3+}$  ions [1], whereas the simulation of  $RE^{3+} 4f^{N-1} 5d$  states still fails to reproduce accurately the experimental data. The origin of structure in the excitation spectra of  $RE^{3+} 4f^{N-1} 5d \rightarrow 4f^{N-1}$  luminescence is not quite clear. The interpretation of high-resolution  $4f^{N-1} \rightarrow 4f^{N-1} 5d$  excitation spectra causes a severe confusion due to the energy migration enabling the nonradiative surface losses upon a small penetration depth of the exciting radiation. The effect of excitation energy branching causes a considerable difference in  $4f^{N-1} \rightarrow 4f^{N-1} 5d$  excitation spectra measured for different luminescence bands [2].

The radiative  $4f^{N-1} 5d \rightarrow 4f^{N-1}$  transitions were known only for  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  and  $Tm^{3+}$  before the series of successful investigations on heavy  $RE^{3+}$  spectroscopy [3] has been started. The measurements on lightly doped crystals provide us with excitation and absorption spectra reproducing reliably the structure of  $4f^{N-1} 5d$  states. VUV emission of  $Lu^{3+}$  due to the spin-forbidden  $4f^{13} 5d \rightarrow 4f^{14}$  transitions was revealed and the thermo-stimulated 'spin-allowed'  $4f^{13} 5d \rightarrow 4f^{14}$  transitions were studied [4]. The absorption  $4f^{13} \rightarrow 4f^{12} 5d$  transitions of  $Yb^{3+}$  are revealed, for example, in competition with the formation of  $Yb^{2+}$  charge transfer (CT) state [5].

- [1] P. Peijzel, A. Meijerink, R. Weigh et al., *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 448.
- [2] G. Stryganyuk, G. Zimmerer, N. Shiran et al., *J. Lumin.* **128** (2008) 1937.
- [3] G. Stryganyuk and G. Zimmerer, *Phys. Solid State* **50** (2008) 1631.
- [4] M. Kirm, G. Stryganyuk, S. Vielhauer et al., *Phys. Rev. B* **75** (2007) 075111.
- [5] G. Stryganyuk, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 036202, 346236.

# LUMINESCENCE INVESTIGATION IN SrWO<sub>4</sub> AND Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>WO<sub>4</sub>:Nd

V.V. Mikhailin<sup>1,2</sup>, D.A. Spassky<sup>1</sup>, V.N. Kolobanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Skobel'syn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Synchrotron Radiation Laboratory, Physics Faculty, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia*

Tungstates with the scheelite-type crystal structure AWO<sub>4</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Pb) are self-activated luminescent materials that are applied as X-ray phosphors (CaWO<sub>4</sub>) and scintillators (PbWO<sub>4</sub>). Recently SrWO<sub>4</sub> and BaWO<sub>4</sub> were also proposed to be applied as a laser host media. Actually it was shown that SrWO<sub>4</sub> has one of the highest Raman gain values among Nd doped Raman host media [1]. At the same time the luminescence properties of the SrWO<sub>4</sub> are almost unknown. Here we present the investigation of the luminescence properties of the undoped SrWO<sub>4</sub> single crystal and of the Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>WO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> solid solution.

Luminescence spectra in the wavelength region of 200 – 1050 nm at VUV excitation as well as luminescence excitation spectra and reflectivity in the energy region of 4 – 35 eV were measured using synchrotron radiation at the Superlumi station (DESY, Hamburg) [2]. Luminescence spectra at VUV excitation were normalized on the function of the registration route spectral sensitivity. Investigated samples were grown by Czochralski method in the Laser Materials and Technology Research Center of GPI, RAS (Moscow).

Intrinsic luminescence in the investigated crystals represents the broad band with maximum at 470 nm and is due to the radiative transitions within WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> complex. This band in the Sr<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>WO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> is modulated by re-absorption of Nd<sup>3+</sup>. Nd<sup>3+</sup> related luminescence is observed in the region of 850 – 950 nm. The competition between the intrinsic and dopant luminescence centers is discussed. Volume quantum yield is calculated from the excitation spectra [3] of the intrinsic luminescence and its main features are explained. It is concluded that the energy transfer to the intrinsic luminescence center is of the exciton type. It is shown that the low efficiency of the excitation in the energy region of 9 – 14 eV manifests about the high probability for the separated electron and hole to be captured by the competitive dopant luminescence center.

[1] Ivleva L.I., Basiev T.T., Voronina I.S. et al. // *Optical Materials*. – 2003. – V. 23 – P. 439–442.

[2] Zimmerer G. // *Nucl. Instr. and Meth. A*. – 1991. – V. 308. – P. 178–186.

[3] Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N. *Introduction into the solid state spectroscopy*. – Izd. MGU. – 1987. – 192 p.

# PERFORMANCE LIMITATION OF SCINTILLATORS: A NEW INSIGHT

V. B. Mikhailik

University of Oxford, Department of Physics, Keble Road, Oxford OX1 3RH,  
UK, [vmikhail@hotmail.com](mailto:vmikhail@hotmail.com)

The performance limit of scintillation materials is one of the key issues that always attract interest of the experts in the field. Recent studies of temperature dependences of scintillation properties of tungstates and molybdates, prompted by their applications in cryogenic experiments searching for rare events, yielded a new insight into this problem. To understand the origin of the performance limitation of self-activated scintillators a semi-empirical model of conversion of high energy radiation into light was employed. In framework of this theory the energy efficiency of scintillator,  $\eta$ , can be written as follows:

$$\eta = \frac{E_\lambda}{2.35E_g} \left[ 1 + 0.158 \times 10^4 \left\{ \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right\} \frac{[\hbar\omega_{LO}]^{3/2}}{1.5E_g} \right]^{-1} SQ$$

where  $E_\lambda$  is the energy of the scintillation photon,  $E_g$  is the energy gap,  $S$  is the efficiency of energy transfer to the luminescence centre and  $Q$  is the luminescence quantum yield,  $\hbar\omega_{LO}$  is energy of optical phonons,  $\varepsilon_\infty$  and  $\varepsilon_0$  are dielectric constants. Using this equation and data on quantum yield of NaI-Tl from pioneering work [1] it was possible to achieve better agreement with the energy efficiency of this scintillator comparing with previous studies. This approach was developed further for intrinsic scintillators by making appropriate provision for effects of temperature and energy transfer [2]. It is shown that the model can describe adequately the light yield of self-activated scintillators over wide temperature range (see table).

Material	T, K	$E_g$ , eV	$\hbar\omega_{LO}$ , meV	$\varepsilon_\infty$	$\varepsilon_0$	$E_\lambda$ , eV	$Q$	$S$	LY, ph/keV	$\eta$ , %
NaI-Tl	295	5.9	22	3.1	6.9	3.0	0.83[1]	0.80	44	13.2
CaMoO <sub>4</sub>	295	3.8	113	3.8	10.8	2.3	0.41[2]	0.52	8.9	2.0
	9	3.8	113	3.8	10.8	2.3	1	0.83	27.3	6.2

[1] Vyshnevskiy V. N and Pidzyrailo M. S., *Ukrainskyi Fizychnyi Zhurnal*, 12 (1967) 1466-1473.

[2] V. B. Mikhailik and H. Kraus, *physica status solidi b*, (submitted).

[3] Vyshnevskiy V.N., Kulytsky V.N., Pidzyrailo M.S. et al., *Ukrainskyi Fizychnyi Zhurnal*, 17 (1972) 1225-1230.

# MICROSTRUCTURE OF $\text{Eu}^{2+}$ AND $\text{Ce}^{3+}$ -RELATED CENTERS IN LUMINESCENT MATERIALS FOR WHITE LIGHT EMITTING DIODES

I.V. Berezovskaya, S.M. Levshov, N.P. Efrushina, V.P. Dotsenko

*Physico-Chemical Institute, Ukrainian Academy of Sciences,  
86 Lustdorfskaya doroga, 65080, Odessa, Ukraine, ssclab@ukr.net*

Some  $\text{Eu}^{2+}$ -doped inorganic compounds such as  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$  are of significant interest as phosphors for manufacturing white light emitting diodes. In this work, the luminescent properties of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  ions in  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$  have been studied upon excitation in the 2-20 eV region. Based on the results of luminescent measurements, we discuss the following aspects:

- microstructure of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ -related centers;
- electronic structure of the compounds.

It was shown that common structural feature of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$  is an asymmetric, distorted coordination polyhedron for the  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  ions. This leads to a strong depression of the lowest 5d level of  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ) ions in these compounds due to crystal field effects. At relatively low  $\text{Ce}^{3+}$  concentrations, there is only one type of  $\text{Ce}^{3+}$ -related centers in  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ . This center was found to be produced by the direct substitution of the  $\text{Ce}^{3+}$  ion for a strontium ion without a local charge compensation. It was shown that in addition to the  $4f \rightarrow 5d$  excitation bands, the excitation spectra of the  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  ions emissions in  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  contain a band with a maximum at 7.08 eV (175 nm), which is attributed to the absorption of the silicate groups (see Fig. 1).

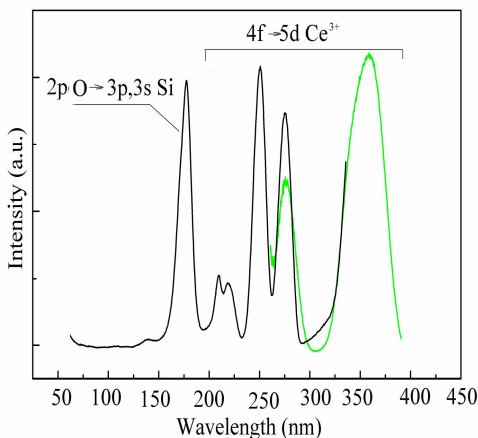


Fig. 1. Excitation spectrum for the  $\text{Ce}^{3+}$  emission in  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ .

In contrast to  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ , two inequivalent alkaline earth sites are present in  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ . This causes the formation of several  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ )-emitting centers. It was shown that the character of site occupancy by  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ) ions in  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$  varies with the variation of the method of preparation of the material. Application perspectives, trends of research and development of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$  doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  ions are also discussed.

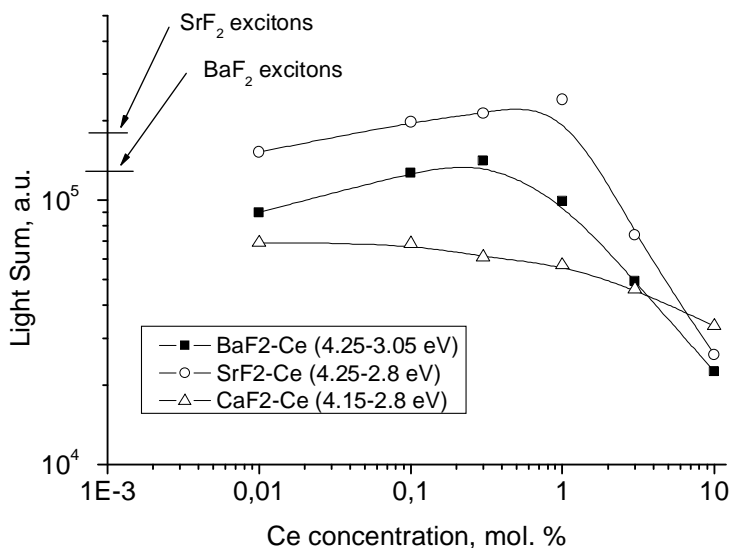
# COMPARISON OF $Ce^{3+}$ AND $Pr^{3+}$ ACTIVATORS IN ALKALINE-EARTH FLUORIDE CRYSTALS

E. Radzhabov, A. Nepomnyashchikh

*Vinogradov Institute of Geochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Favorskii street 1a, P.O.Box 4019, 664033 Irkutsk, Russia, eradz@igc.irk.ru*

$Ce^{3+}$  ion still remains most popular activator for halide and oxide scintillators introducing both high efficiency of registration and fast decay time [1]. Two  $Ce^{3+}$  emission bands are due to 5d-4f transitions having energy of transitions in fluorides near 4 eV. Emission decay time of  $Pr^{3+}$  ions is at least twice faster than that of  $Ce^{3+}$  ions [2]. Energies of several 5d-4f transitions of  $Pr^{3+}$  are in 4.5-5.5 eV region. Other rare-earth ions show even faster decay times, however energies of radiative transitions are shifted to vacuum ultraviolet region (above 6 eV), making difficult the detection of emission. Bromide and iodide matrices have the largest light yield, mostly due to smallest band gap. It seems that  $Ce^{3+}$  ion only could effectively luminesce in these materials, while the emission of other rare-earth ions is quenched because the ground 4f<sup>n</sup> levels of these ions are in valence band [3].

In this paper we compare the emission of  $Ce^{3+}$  and  $Pr^{3+}$  ions in alkaline-earth fluoride crystals. The emission spectra of the samples excited by vacuum ultraviolet photons or by x-ray as well as excitation and absorption spectra in vacuum ultraviolet region (6-12 eV) were studied.



Crystals  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  doped by  $\text{CeF}_3$  or  $\text{PrF}_3$  were grown by Stockbarger method in graphite crucible in vacuum. Concentration of dopant varied from 0.01 to 10 molar percent.

For all crystals the exciton luminescence continuously decreased with increasing of cerium concentration. Exciton emission becomes negligible near 1 mol.% of  $\text{CeF}_3$ . Dependence of integral intensity of emission bands of  $\text{Ce}^{3+}$  ions against of Ce concentration is shown on Figure. The highest light yield was found for  $\text{SrF}_2$ -1 mol. %  $\text{CeF}_3$  crystal. The highest light yield of  $\text{Ce}^{3+}$  emission for all crystals are close to initial light yield of exciton emission of undoped crystals. It seems that the transfer of exciton energy is the main channel for  $\text{Ce}^{3+}$  excitation. The emission intensity of  $\text{Pr}^{3+}$  ions is several times less than that of  $\text{Ce}^{3+}$  ions.

The emission, excitation and absorption spectra are also measured and analyzed in the course of energy transfer to impurity ions.

*The authors are grateful to V. Ivashechkin and V. Kozlovskii for the growth of studied crystals.*

- [1] K. W. Krämer, P. Dorenbos, H. U. Güdel and C. W. E. van Eijk, J. Mater. Chem. **16** 2773 (2006)
- [2] P.A. Rodnyi, Radiation Measurements **33** 605 (2001)
- [3] P. Dorenbos , Journal of Luminescence **122–123** 315 (2007)

## ДОМІШКОВА ОСТОВНО-ВАЛЕНТНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В ГАЛОЇДНИХ КРИСТАЛАХ.

**М.А. Родний<sup>1</sup>, А.С. Волошиновський<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Санкт - Петербургський державний технічний університет  
вул. Політехнічна, 29, 195251, Санкт - Петербург, Росія*

<sup>2</sup>*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія 8, 79005, Львів, Україна*

Віднедавна в ряді галогенідів важких металів виявлена надшвидка люмінесценція, зумовлена електронними переходами між валентною зоною галоїда та остовною зоною металічного катіона. Така остовно-валентна люмінесценція (ОВЛ) може спостерігатися також у широкозонних кристалах, де необхідна енергетична умова може виконуватися за рахунок введення відповідної катіонної домішки, галогенід якої володіє власною ОВЛ [1]. Випромінювальний перехід електрона валентної зони у цьому випадку буде відбуватися на остовний рівень катіона. Вивчення люмінесценції у таких випадках має практичне значення для створення нових скінтіляційних матеріалів з коротким післясвіченням і високим енергетичним виходом.

З допомогою методики часового розділення надшвидка люмінесценція такого типу спостерігається у кристалах  $\text{RbCl-Cs}$ ,  $\text{SrCl}_2\text{-Cs}$  та  $\text{RbCaCl}_3\text{-Cs}$  (1-5 мол% Cs). Спектри випромінювання кристалів слабо залежать від температури, а часи післясвічення становлять  $1+0.1$ ,  $3+0.5$ , та  $2.1+0.2$  нс (300 К), відповідно. У цих кристалах люмінесценція обумовлена випромінювальними переходами з  $3p\text{Cl}^+$ . Кристали з октаедричним аніонним оточенням  $\text{RbCl}_3\text{-Cs}$  (координаційне число  $N=6$ ) мають лише одну смугу випромінювання. Для кубічного оточення ( $N=8$ ) у  $\text{SrCl}_2\text{-Cs}$  спостерігається дві смуги, як і у випадку чистого кристала  $\text{CsCl}$ .

У кристалі з структурою первоскіта  $\text{RbCaCl}_3\text{-Cs}$  ( $N=12$ ) спектр складається із трьох смуг. Форма спектра домішкової ОВЛ визначається конфігурацією найближчого аніонного оточення, що вказує на локальний характер центрів свічення- кластерів  $\text{CsCl}_n$ . Тому інтерпретація особливостей домішкової ОВЛ може бути проведена, виходячи із кластерної моделі точкових дефектів у широкозонних діелектриках.

[1]. Родний Н.А. // Опт. и спектр. – 1989. – Т. 67, В. 5. – С. 1068–1074.

# ВПЛИВ ФЛУКТУАЦІЙ НАМАГНІЧЕНОСТІ НА ЛОКАЛІЗАЦІЮ ЕКСИТОНІВ В КРИСТАЛАХ $\text{CdMnTe}$ ПОБЛИЗУ ТЕМПЕРАТУРИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ ПАРАМАГНЕТИК-СПІНОВЕ СКЛО

Ю.П. Гнатенко, П.М. Буківський

*Інститут фізики НАН України, 03028 м.Київ, проспект Науки 46*

Магніторозбавленими напівпровідниками є напівпровідникові тверді розчини, однією із компонент яких є магнітні іони. Типовим представником таких матеріалів є кристали  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , для яких, як і для звичайних напівпровідникових твердих розчинів на основі сполук групи II-VI, характерним є прояв локалізації екситонів на флуктуаціях потенціалу кристалічного поля (немагнітна локалізація). Поряд з цим, для магніторозбавлених напівпровідників існують специфічні ефекти, пов'язані із наявністю в них обмінної взаємодії зв'язаних в екситоні електрона і дірки із 3d-електронами магнітних іонів. Це приводить до додаткової (магнітної) локалізації екситонів на точкових дефектах в таких кристалах із утворенням екситонного магнітного полярону. Такий тип локалізації проявляється при відносно невеликих концентраціях магнітних іонів ( $X < 0,10$ ). Кристали  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при таких концентраціях марганцю знаходяться в парамагнітній фазі аж до найнижчих температур ( $T \approx 1$  К). Для більш високих концентрацій атомів Mn ( $X \geq 0,12$ ) має місце прояв перколяції магнітних іонів, в результаті чого при низьких температурах мають місце флуктуації їх концентрації із утворенням магнітних кластерів або локальних магнітних полів. Розмір таких кластерів сильно зростає із збільшенням концентрації атомів Mn. При певній температурі, яка залежить від концентрації марганцю, має місце фазовий перехід із парамагнітної фази в стан спінового скла із утворенням необмеженого кластера магнітних іонів. Наявність такого фазового переходу раніше було встановлено на основі результатів магнітних вимірювань: в температурній залежності магнітної сприйнятливості спостерігався стрибок при температурі фазового переходу ( $T_{SG}$ ). Наявна на даний час інформація щодо природи спінового скла, яка і тепер все-ще залишається загадковою, була отримана на основі досліджень магнітних властивостей різного типу магніто-розбавлених розчинів як напівпровідникових, так і металевих.

У даній роботі проведено дослідження низькотемпературних спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $X=0,25 - 0,40$ ) в екситонній області спектру при різних температурах, що дало можливість вперше розділити процеси локалізації екситонів, пов'язаних із проявом різних механізмів. Разом з тим екситони також виступають в ролі зондів магнітного стану досліджуваних кристалів. Встановлено, що при  $T > 5T_{SG}$  в спектрах ФЛ проявляються екситони, локалізовані на флуктуаціях потенціалу кристалічного поля, що є характерним для парамагнітного стану кристалу. В

області температур  $T_{SG} < T < 5T_{SG}$ , поряд із згаданою вище локалізацією, ефективною стає також локалізація екситонів на локальних магнітних полях (обмежених магнітних кластерах). Виявлено, що такий тип локалізації екситонів є надзвичайно температурно чутливим (проявляються осциляції інтенсивності в смугах ФЛ) в області температур  $T \approx (1,5 - 2,5)T_{SG}$ , що пов'язано із проявом міжкластерної взаємодії і є предвісником появи стану спінового скла. При температурах  $T \leq T_{SG}$  виявлено локалізацію екситонів в області дуже великих кластерів, окрім їх локалізації на обмежених кластерах та флуктуаціях кристалічного поля. Це вказує на те, що при температурах дещо менших  $T_{SG}$  для досліджуваного матеріалу, поряд із станом спінового скла характерною також є присутність парамагнітного стану, а також обмежених магнітних фрустрованих кластерів іонів марганцю.

*Користуючись нагодою, хотів би висловити свою і моїх колег велику шану до пам'яті Миколи Степановича Підзирайла. Він багато разів бував в Інституті фізики НАН України, де проводив низькотемпературні дослідження, зокрема, на спектрометрі СДЛ-1, з допомогою якого і були отримані нами представлені результати. Він був видатним фізиком-експериментатором і прекрасним педагогом, надзвичайно енергійною, працелюбною і дуже чуйною людиною, і таким він завжди залишається для нас.*

# СПЕКТРОЕЛІПСОМЕТРІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ НА КРЕМНІСВІЙ ПОВЕРХНІ

Л. Поперенко, М. Раков

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601,  
м. Київ, вул. Володимирська, 64, plv@univ.kiev.ua

Досліджено тонкі плівки  $ZnO_x$ , виготовлені методом реактивного магнетронного розпилення. Підкладкою слугувала пластинка кремнію з шаром  $SiO_2$  ( $\approx 210$  нм) на ній. Зразки отримували при різних тисках залишкових газів: №1 ( $P_0=2.7 \cdot 10^{-5}$  мбар), №2 ( $P_0=3.4 \cdot 10^{-6}$  мбар), №3 ( $P_0=2.2 \cdot 10^{-7}$  мбар), №4 ( $P_0=9.7 \cdot 10^{-6}$  мбар), №5 ( $P_0=2.5 \cdot 10^{-7}$  мбар). Зразки №1-4 осаджувались на підкладку при кімнатній температурі, а для зразка №5 температура складала  $550^\circ C$ .

Еліпсометричним методом Бітті-Конна отримано спектральні залежності параметрів  $\cos \Delta$  і  $tg \Psi$  плівки оксиду цинку та розраховано його показники заломлення  $n$  та поглинання  $k$ . Отримані значення порівнювались з даними Дюмонта і Джеллісона (рис.1).

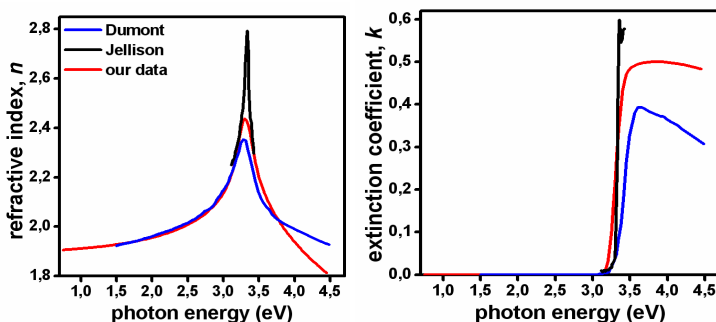


Рис.1.

Згідно з даними Фур'є-спектроскопії (рис.2) на довжині хвилі 10 мкм проявляються піки плазмонного резонансу для всіх зразків, що визначає концентрацію носіїв заряду порядку  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Видно, що сформована структура оксиду цинку (зразок №5) суттєво відрізняється від тієї, що сформована на зразках 1-4. Ця відмінність підтверджується даними растрово-електронної мікроскопії (РЕМ).

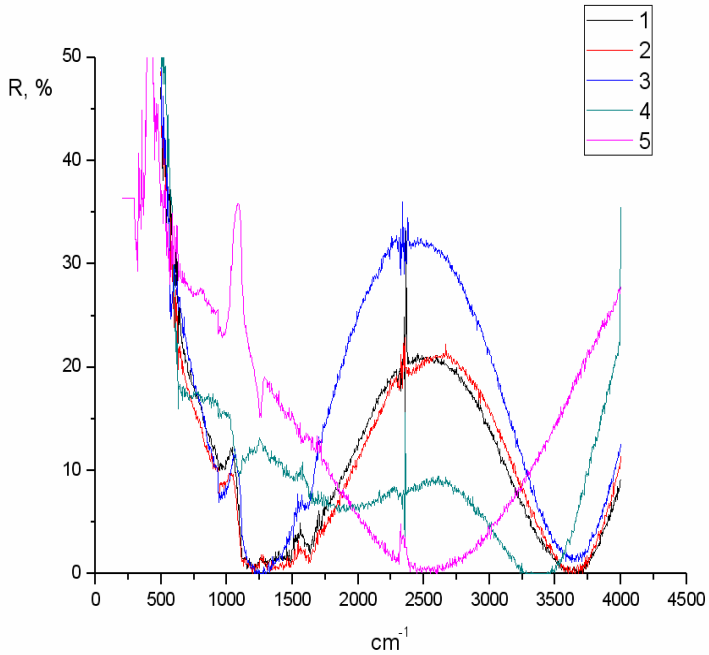


Рис.2.

Оцінено зміну товщини і показника заломлення плівки №5 внаслідок росту оксидного шару під час перебування в повітряній атмосфері. У рамках запропонованої нами двошарової моделі можна було очікувати зсув спектральних залежностей  $\cos\Delta$  і  $\text{tg}\Psi$  в довгохвильову область. Та експериментально зсув не зафіксовано, хоч значення  $n$  зменшились на 0,1-0,2.

Таким чином, аналіз оптичних властивостей та даних РЕМ для сформованих тонких плівок оксиду цинку на кремнієвій поверхні показує, що при певному режимі напівпровідникове покриття стає наноструктурованим.

# ЦИРКУЛЯРНО ПОЛЯРИЗОВАНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ І НАНОСТРУКТУР

**Я. Довгий**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна,  
[dovgy@physics.wups.lviv.ua](mailto:dovgy@physics.wups.lviv.ua)*

Гіротропні кристали натрійураніацетату (НУА), як і більшість уранілових сполук, люмінесцюють у видимій ділянці спектра. Особливо виразно смуги люмінесценції НУА проявляються при низьких температурах. У даній праці пропонуються результати поляризаційних досліджень при 77 К, 20 К і 4,2 К. Раніше в цих кристалах нами були виявлені та ідентифіковані циркулярні екситони, смуги яких у спектрах поглинання характеризуються високим ступенем кругового дихроїзму. Це означає, що для кристала певної енантіоморфної форми (напр., правоповоротного) в околі екситонних резонансів поглинається лівоповоротна поляризаційна компонента, а інша компонента зовсім не поглинається, тобто ступінь кругового дихроїзму практично дорівнює одиниці (різка циркулярна поляризація).

Відповідні смуги спектра люмінесценції також циркулярно поляризовані, однак при всіх вказаних низьких температурах і при всій скрупульозності вимірювань виявилось, що ступінь поляризації смуг люмінесценції нижчий, ніж ступінь кругового дихроїзму.

Оскільки дві короткохвильові смуги люмінесценції є резонансними зі смугами поглинання, необхідно було враховувати реабсорбцію при аналізі поляризованої люмінесценції. Для області резонансного перекриття ( $30 \text{ см}^{-1}$ ), враховуючи фактор заселеності рівнів, показано, що за час, менший від середнього радіаційного часу життя екситона, між даними рівнями встигає установитися рівноважний енергетичний розподіл.

Факт деполаризації смуг люмінесценції ми пов'язуємо з явищем поверхневої рекомбінації циркулярних екситонів. Це явище поки що мало досліджене. Очевидно деполаризація залежатиме від параметрів шорсткості поверхні. Показано, що у випадку нанокристалів деполаризація визначатиметься головним чином квантоворозмірними змінами діелектричної функції.

# ОПТИКО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ВОЛЬФРАМАТУ ТА МОЛІБДАТУ КАЛЬЦІУ

Я.М. Захарко<sup>1</sup>, А.П. Лучечко,<sup>1</sup> І.М. Сольський<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет електроніки Львівського національного університету  
імені Івана Франка, вул.Тарнавського 107, Львів, 79017

<sup>2</sup> НВП “Карат”, вул. Стрийська 202, Львів 79031,

[zakharko@electronics.wups.lviv.ua](mailto:zakharko@electronics.wups.lviv.ua)

Монокристали вольфраматів та молібдатів вважаються перспективними сцинтиляторами для детектування рідкісних подій, пов’язаних з пошуком темної матерії.

Розроблена в НВП “Карат” технологія вирощування великорозмірних монокристалів  $\text{CaWO}_4$  і  $\text{CaMoO}_4$  дала можливість створити на їх основі ефективні спектретричні детектори іонізуючих випромінювань. Було виявлено анізотропію світлового виходу, яку пов’язано з розсіянням світла на структурних дефектах, що виникають в процесі вирощування кристалів [1].

В роботі [2] досліджено край фундаментального поглинання, спектри люмінесценції та збудження, а також квантовий вихід слабо забарвлених кристалів  $\text{CaMoO}_4$ . Як показано в [3], у свіжо вирощених монокристалах молібдату кальцію спостерігається анізотропія світлового виходу та кінетики загасання. Якщо вісь  $c$  кристала паралельна площині коливання електричного вектора ( $E$ ) падаючої світлової хвилі, час загасання складає 9,6 мкс при 293 К. Після відпалу кристалу  $\text{CaMoO}_4$  в атмосфері кисню час загасання зростає до 19 мкс і не залежить від взаємної орієнтації  $E$  і кристалографічних осей кристалу. При збудженні  $\text{CaMoO}_4$  в області непрямих зона-зонних переходів зростає відносна інтенсивність довгохвильової смуги в спектрі свічення [4]. Спостережувана анізотропія світлового виходу та кінетики загасання пов’язується зі зміною дозволених і заборонених переходів у центрах свічення та впливом дефектів кристалічної структури.

[1] Бороденко Ю.А. Гринев Б.В., Мартынов В.П. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. –2002. –№6. –С. 6-9.

[2] Вишневський В.Н., Кулицький В.М., Підзирайло М.С. і ін. // Український фізичний журнал. –1972. –Т.17, № 8. –С. 1225-1230.

[3] Solskii I., Chernyak D., Danevich F. et al. // Book of abstracts of 10-th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (Scint 2009). –2009. –Jeju, Korea. –Р. 56.

[4] Zakharko Ya., Luhechko A., Syvorotka I. et al. // Radiation Measurements. –2009 (Article in Press).

# ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ УМОВ СИНТЕЗУ ВЕЛИКОРОЗМІРНИХ КРИСТАЛІВ $PbWO_4$ НА ЇХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ

А.С. Волошиновський<sup>1</sup>, Р.В. Гамерник<sup>1</sup>, І.М. Сольський<sup>2</sup>,  
З.А. Хапко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет, 79005,

м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8

<sup>2</sup>Інститут матеріалів, НВО “Карат” 79031,

м. Львів, вул. Стрийська, 202

Вольфрамат свинцю ( $PbWO_4$ ) став об'єктом інтенсивних досліджень в кінці 90-х років минулого століття, коли його було обрано в ролі сцинтилятора для детекторів електромагнітного калориметра, який планується використовувати в експериментах з фізики високих енергій в CERN. Більшість досліджень кристалів  $PbWO_4$  проводилися в різних лабораторіях на зразках, виготовлених з кристалічних буль, вирощених у різних технологічних умовах. Останнє суттєво впливає на їх люмінесцентні та сцинтиляційні параметри. Тому актуальними залишаються люмінесцентні дослідження кристалів  $PbWO_4$  в залежності від умов їх вирощування.

Методом Чохральського в різних технологічних умовах нами вирощені кристали  $PbWO_4$  високої оптичної та сцинтиляційної однорідності довжиною 250 і діаметром 80 мм. Вирощені кристали дещо відрізнялися своїм забарвленням. Було синтезовано як чисто прозорі кристали, так і з різними відтінками жовтого забарвлення. Характер зміни забарвлення досліджуваних кристалів при переході від зразка до зразка пов'язується з виникненням в спеціально неактивованих кристалах діркових центрів забарвлення типу  $O^{\cdot}$ ,  $Pb^{3+}$ . Досліджена залежність сцинтиляційних параметрів від технологічних умов та якості вихідної сировини. Шляхом порівняння коефіцієнтів пропускання зроблена оцінка оптичної однорідності кристалів, виготовлених у межах одного перерізу булі.

При імпульсному збудженні X-променями ( $\Delta t=1,5$  нс,  $U=35$  кВ,  $f=10\div 100$  кГц) в часовому вікні 500 нс виділені три компоненти післясвічення  $\tau_1=3,5$ ,  $\tau_2=27$  і  $\tau_3=320$  нс. Вклад повільної компоненти в сцинтиляційному імпульсі не перевищує 20%. Для кристалів, вирощених в різних технологічних умовах, спостерігається тенденція збільшення тривалості повільної компоненти при переході до зразків з більшою інтенсивністю забарвлення. Одночасно в такому ряду кристалів спостерігається зменшення тривалості швидкої компоненти загасання. На основі цих експериментальних результатів обговорюється можливість передачі енергії збудження від центрів “голубого” свічення до центрів “зеленого” свічення.

Досліджені спектри збудження “голубої” і “зеленої” смуг люмінесценції в енергетичному діапазоні 3,5-35 еВ. Особливості спектру збудження в

області краю фундаментального поглинання підтверджують екситонну природу “голубої” смуги люмінесценції і дефектну природу для “зеленої” і свідчать про ефективність екситонного механізму передачі енергії збудження на обидва центри свічення.

Проведення паралельних досліджень фотопровідності і люмінесценції спеціально орієнтованих кристалів при їх збудженні поляризованим світлом дозволило запропонувати модель випромінювального центру “зеленого” свічення у вигляді комплексів  $[\text{Pb}^{2+}-\text{WO}_4]$  та  $[\text{Pb}^{2+}-(\text{WO}_3+\text{V}_A)]$ .

Показано, що вимірювання фотопровідності, люмінесцентних параметрів, отриманих шляхом вимірювання з часовим розділенням, та кінетичних характеристик випромінювальних центрів можуть бути використані для ефективного аналізу ступеня дефектності сцинтиляційних елементів.

# ДИСКУСІЙНІ ПИТАННЯ В ЛЮМІНЕСЦЕНТНІЙ СПЕКТРОСКОПІ ТВЕРДОГО ТІЛА

**С. Неділько**

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
64, вул. Володимирська, 01601, м. Київ, Україна*

Науковий семінар, присвячений світлій пам'яті Миколи Степановича Підзирайла, здається, є саме тією подією, де можна обговорити не тільки чисто наукові результати і їх інтерпретацію, але і питання методології наукових досліджень, які, з погляду автора, залишаються дискусійними. Мова не йде про ті речі, які нещодавно опубліковано і тому вони не є усталеними. Пропонується обговорити ті питання, які стали звичайними настільки, що, мабуть, інколи втрачається зв'язок між їх першоджерелом і предметом обговорення. Необхідність зробити акцент на таких "прихованих" питаннях зростає останнім часом. На це є об'єктивні причини: наприклад, інтерес до наноструктурованих матеріалів викликав зливу публікацій щодо люмінесценції ультрадисперсних порошоків, і суб'єктивні причини: сьогодні завданням багатьох експериментів є не вивчення фізики процесів, а матеріалознавство, а тому до люмінесцентних досліджень долучилося багато людей поверхово обізнаних із основами фізики люмінесцентних процесів та основами техніки люмінесцентних досліджень тощо. Як наслідок, в публікаціях можна часто побачити недоречності, і навіть грубі помилки. На наш погляд до питань, вартих обговорення, можна віднести, зокрема:

- використання для аналізу даних теоретичних моделей без врахування обмеженості їх дії. Особливості розрахункових даних щодо електронних станів конденсованих середовищ. Оцінка ширини забороненої зони кристала.
- особливості прояву і характеристики електронно - коливальних взаємодій в спектрах поглинання і люмінесценції; «піки» та «провали» в таких спектрах;
- співставлення спектрів поглинання, спектрів відбивання, спектрів збудження люмінесценції та спектрів ефективності її збудження;
- ідентифікація особливостей в спектрах збудження, як зумовлених локалізованими або ж самолокалізованими екситонами;
- порівняння люмінесцентних даних, одержаних при стаціонарному збудженні, із даними, одержаними при імпульсному збудженні люмінесценції (спектроскопія часового розділення).

Згадані питання розглядаються на прикладах результатів конкретних експериментів, проведених автором із колегами по науковій групі та взятими із літератури. Під час обговорення можуть бути висвітлені і інші питання дискусійного характеру, запропоновані учасниками семінару.

# ЕНЕРГЕТИЧНИЙ ВИХІД СЦИНТИЛЯЦІЙ В КРИСТАЛАХ ГАЛОГЕНІДІВ ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

**В. Вайданич, З. Чорній, Г. Пенцак, В. Салапак**

*Національний лісотехнічний університет України,*

*м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, ukrdltu@forest.lviv.ua*

В одномірній моделі іонного кристала, в якій кристал представлений іонним ланцюгом з точковими дефектами, розраховано енергетичний вихід сцинтиляцій в кристалах NaI-Tl, CsI-Tl, CaI<sub>2</sub>-Eu, SrCl<sub>2</sub>-Eu, CaF<sub>2</sub>-Eu. Результати розрахунків наведені в таблицях.

Таблиця 1. Енергетичний вихід сцинтиляцій  $I$  в кристалах, легованих Eu<sup>2+</sup>-іонами

$c$	$l$	$I/I_R, \%$		
		CaI <sub>2</sub> -Eu	SrCl <sub>2</sub> -Eu	CaF <sub>2</sub> -Eu
0,5	$6a$	18,8	14,1	11,3
0,1	$10a$	10,4	7,8	6,3
0,01	$21a$	4,7	3,5	2,8

$I_R$  – енергія іонізуючої радіації, поглинутої кристалом,  $c$  – концентрація активатора,  $l$  – середня відстань між домішковими іонами,  $a$  – параметр ґратки.

Таблиця 2. Енергетичний вихід сцинтиляцій  $I$  в кристалах, легованих талієм

$c$	$l$	NaI-Tl			CsI-Tl			$I_\tau/I, \%$
		$I/I_R, \%$	$I_0/I_R, \%$	$I_\tau/I_R, \%$	$I/I_R, \%$	$I_0/I_R, \%$	$I_\tau/I_R, \%$	
0,5	$6a$	18,8	13,5	5,3	14,1	10,1	4,0	28,2
0,1	$10a$	10,4	8,6	1,8	7,8	6,4	1,4	17,3
0,01	$21a$	4,7	4,3	0,4	3,5	3,2	0,3	8,5

$I_0$  – енергетичний вихід швидкої компоненти сцинтиляцій,  $I_\tau$  – повільної компоненти сцинтиляцій.

Із наведених результатів випливає:

- серед розглянутих матеріалів найкращі сцинтиляційні властивості мають кристали CaI<sub>2</sub>-Eu;
- кристали, леговані талієм, мають повільну компоненту сцинтиляцій, що звужує температурну область їх застосування;
- відносна легкість синтезу та мала гігроскопічність робить кристали SrCl<sub>2</sub>-Eu перспективними сцинтиляційними матеріалами.

## РАДІОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ПРОЦЕСИ В КРИСТАЛАХ ФЛЮОРИТІВ, ЛЕГОВАНИХ ЛУЖНИМИ МЕТАЛАМИ

**З. Чорній, В. Салапак, І. Пірко, М. Дячук**

*Національний лісотехнічний університет України, м.Львів, вул.Генерала  
Чупринки, 103, ukrdltu@forest.lviv.ua*

В одновірній моделі іонного ланцюга розраховані імовірності анігіляції енергії електронних збуджень в іонних ланцюгах ДВД.....ДВД (ДВД – домішково-вакансійний диполь) і в ланцюгах типу  $F_A.....V_{KD}$ . Результати розрахунків наведені в таблицях.

Таблиця 1. Результати розрахунків ефективності каналів анігіляції електронно-діркових пар в іонних ланцюгах типу ДВД.....ДВД

$C,$ мол %	$l$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_\alpha$	$\omega_L$	$C_D/C_{D0}$	$E, eV$
0,5	$6a$	0,08	0,58	0,22	0,12	84,5	187
0,1	$10a$	0,0675	0,71	0,14	0,08	85	260
0,01	$21a$	0,03	0,82	0,11	0,04	92	500

Імовірність того, що створена радіацією електронно-діркова пара анігілює: з утворенням  $(F_A-V_{KD})$ -комплементарної пари -  $\omega_1$ ; з відновленням іонного ланцюга типу ДВД.....ДВД -  $\omega_2$ ; з виділенням теплоти -  $\omega_Q$ ; шляхом збудження люмінесценції локалізованих екситонів -  $\omega_L$ ; шляхом збудження  $\alpha$ -люмінесценції -  $\omega_\alpha$ .  $C$  – молярна концентрація ДВД;  $l = na$  – відстань між ДВД в іонному ланцюгу;  $a$  – параметр ґратки;  $C_D$  – концентрація диполів на стадії насичення забарвлення кристала;  $C_{D0}$  – концентрація диполів перед опроміненням;  $E$  – енергія, що витрачається на створення пари центрів забарвлення.

Таблиця 2. Результати розрахунків ефективності каналів анігіляції електронно-діркових пар в іонних ланцюгах типу  $F_A.....V_{KD}$ .

$C,$ мол %	$l$	$\omega_2$	$\omega_Q$	$\omega_\alpha$	$\omega_L$	$C_{цз}/C_{D0}$	$n_\infty$	$E, eV$
0,5	$6a$	0,435	0,565	0,435	0,435	0,165	$3,75 \cdot 10^{18}$	34,5
0,1	$10a$	0,39	0,61	0,39	0,39	0,15	$0,675 \cdot 10^{18}$	38
0,01	$21a$	0,36	0,64	0,36	0,36	0,08	$4,0 \cdot 10^{16}$	42

$C_{цз}$  – концентрація центрів забарвлення на стадії насичення забарвлення кристала;  $E$  – енергія, що витрачається на знебарвлення пари центрів забарвлення;  $n_\infty$  – концентрація центрів забарвлення в  $1 \text{ см}^3$  кристала на стадії насичення забарвлення.

# ДО ПИТАННЯ ПРО СПІВВІДНОШЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВИПРОМІНЮВАЛЬНОЇ ТА БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ В РЕЛАКСАЦІЙНІЙ ОПТИЦІ

**П. Трохимчук**

*Кафедра теоретичної та математичної фізики  
Волинського національного університету імені Лесі Українки,  
пр.Волі,13, м.Луцьк,43021, Україна  
trope@lab.univer.lutsk.ua*

Проблема співвідношення між випромінювальною та безвипромінювальною релаксацією є важливою проблемою як квантової електроніки (фізика лазерів), так і релаксаційної оптики [1,2].

Проблема співвідношення випромінювальної та безвипромінювальної релаксації особливо актуальна при високих інтенсивностях опромінення. Справа в тому, що процеси загасання люмінесценції, або ж зриву генерації лазерного випромінювання, та виникнення випромінювання, в т.ч. й лазерного, пов'язані зі структурними змінами опромінюваного середовища. Особливо це актуально при вивченні процесів, зв'язаних з власним поглинанням світла. Тут накладаються ефекти дроблення квантів падаючого випромінювання, генерації гармонік, комбінаційного розсіяння та інші. Ці процеси вивчаються в релаксаційній оптиці [1,2].

Для моделювання таких процесів ефективними є методи нелінійної динаміки. Так, застосування методу кінетичних рівнянь Вольтерри з адіабатичним виключенням змінних дозволяє якісно описати еволюцію незворотних змін в опромінених напівпровідниках. Перехід до побудови фізико-хімічних моделей послідовного насиченого каскадного збудження відповідних хімічних зв'язків дозволив пояснити ефекти руйнування лазерних кристалів, хаотизацію лазерного випромінювання та ефекти лазерної імплантації і лазерного відпалу [1–3].

Також наводяться міркування про доцільність застосування методів фізики твердого тіла, квантової електроніки, фізики плазми, фізичної та хімічної кінетики та незворотної термодинаміки для опису таких процесів.

[1] Trokhimchuck P.P. Foundation of Relaxed Optics. – Vezha, Lutsk. – 2006. – P.294

[2] Трохимчук П.П. Математичні основи знань. Поліметричний підхід. – Вежа, Луцьк. – 2009. – С. 520.

[3] Хакен Г. Лазерная светодинамика.– Мир, Москва. – 1988. – С. 350.

## ЦЕНТРИ АКТИВАТОРНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В МОНОКРИСТАЛАХ $SrCl_2-Ce$

О. Антоняк, І. Стефанський

Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет, кафедра загальної фізики, вул. Кирила і Мефодія 8

Встановлено, що в кристалах  $SrCl_2-Ce$  в залежності від концентрації активатора та умов синтезу можливе утворення люмінесцентних активаторних центрів різноманітної локальної структури, які володіють характерними спектрами поглинання та випромінювання, а також дещо відрізняються тривалостями післясвічення. Так у кристалах з малими концентраціями церію ( $C_{Ce} \sim 10^{-3}$  мол %) домінують тетрагональні ( $C_{4v}$ )  $Ce^{3+}$ -центри [1], а збільшення концентрації активатора спонукає спочатку ( $C_{Ce} \sim 1,5 \cdot 10^{-1}$  мол %) до виникнення кластерних церієвих центрів (переважно  $C_{2v}$  та 2:2:2) [2], а далі ( $C_{Ce} > 1,0$  мол %) - до створення нано- та мікрофаз  $CeCl_3$ .

Розраховано положення термів йонів  $Ce^{3+}$  у кристалічних полях різноманітної симетрії з врахуванням спин-орбітальної взаємодії та побудовано енергетичні діаграми як для одинарних:  $O_h$ -,  $C_{4v}$ -,  $C_{3v}$ -, так і для складних:  $C_{2v}$ -, 2:2:2, 3:4:2- центрів. Встановлено, що у випадку великих концентрацій активатора основними центрами випромінювання є складні 2:2:2-центри, енергія збудження до яких ефективно передається від центрів інших типів.

Вимірювання кінетики післясвічення фотолюмінесценції кристалів  $SrCl_2-Ce$  показало, що у слабоактивованих зразках час післясвічення  $\tau = 24$  нс не залежить від температури, тоді як у кристалах з великими концентраціями церію  $\tau$  змінюється в залежності від температури і спектрального діапазону збудження. Дослідження спектрів збудження люмінесценції в ділянці ВУФ кристалів  $SrCl_2$  та  $SrCl_2-Ce$  з використанням синхротронного випромінювання (4–30 еВ) [3] дозволило встановити, що під час поглинання високоенергетичних квантів у кристалах  $SrCl_2-Ce$  основним каналом передавання енергії від матриці до активатора є безвипромінювальний розпад біляактиваторних екситонів поблизу локально компенсованих  $Ce^{3+}$ -центрів, кінцевим результатом якого є збудження внутрішньоактиваторної люмінесценції.

[1] Антоняк О.Т., Китык И.В., Пидзырайло Н.С. // Опт. и спектр. – 1987. – Т.63, №3. – С.529–534.

[2] Антоняк О.Т., Китык И.В., Пидзырайло Н.С. // Опт. и спектр. – 1990. – Т.69, №3. – С.606–611.

[3] Антоняк О.Т., Пидзырайло Н.С., Терехин М.А. Опт. и спектр. – 1991. – Т.71, №2. – С.321–323.

## СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ CdBr<sub>2</sub>, ЛЕГОВАНИХ СРІБЛОМ

**І. Болеста, С. Вельгош, І. Карбовник, І. Ровецький**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
факультет електроніки, вул. ген. М. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна  
bolesta@electronics.wupw.lviv.ua*

Досліджено спектри поглинання легованих сріблом кристалів бромистого кадмію до та після УФ-опромінення в інтервалі температур 78...300 К.

В неопроміненних спектрах CdBr<sub>2</sub>-Ag спостерігаються смуги поглинання при 273 та 280 нм. У більш довгохвильовій області на фоні доволі значного поглинання ( $k \approx 10$  см<sup>-1</sup>) виділяється сходинка при 290...310 нм і слабкі смуги поглинання при 330 та 345 нм ( $k \leq 1...2$  см<sup>-1</sup>). Спектральне положення смуг з максимумами при 273 і 280 нм слабо залежить від температури, тоді як край смуги власного поглинання зміщується у довгохвильову область. Величина коефіцієнта поглинання в області смуг 280 і 273 нм та їх півширина практично не змінюються при підвищенні температури, а при температурах, вищих за 170 К вказані смуги не реєструються у спектрах.

Після УФ-опромінення довгохвильовий край смуги власного поглинання зміщується у область більших довжин хвиль. Крім того, зменшується інтенсивність смуги з максимумом при 280 нм, з'являється суттєве „фонове” поглинання у більш довгохвильовій області, на якому вирізняється смуга при 290...300 нм. Попередні дослідження показують також існування смуги поглинання з максимумом при 515 нм.

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

Для пояснення складної структури спектрів поглинання CdBr<sub>2</sub>-Ag необхідно враховувати фрактальний характер структур, утворений кластерами при їх агрегації, та електродинамічну взаємодію між ними.

## КАТОДОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ОКСИДНИХ ПЛІВОК

О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, В.Г. Бігдай, Є.В. Довга

Львівський національний університет ім. Ів.Франка, Львів, Україна  
[bordun@electronics.wups.lviv.ua](mailto:bordun@electronics.wups.lviv.ua)

Досліджено спектри свічення та збудження катодолюмінесценції (КЛ) тонких оксидних полікристалічних плівок  $\text{Bi}_4\text{X}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{X}=\text{Ge}, \text{Si}$ ),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Плівки отримано методом дискретного термічного випаровування у вакуумі та методом ВЧ іонно-плазмового напылення. Товщини плівок становили 0.3–1.0 мкм.

Встановлено, що спектри КЛ неактивованих плівок утворюють широку смугу свічення з максимумом при 505 нм для  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , 500 нм для  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , 365 нм для  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 335 нм для  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 490 нм для  $\text{PbWO}_4$  і 500 нм для  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Люмінесценція плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$  з максимумом в області 515 нм пов'язується із свіченням  $\text{Bi}^{3+}$ -центрів свічення. У спектрі люмінесценції плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$  проявляються вузькі смуги свічення, зумовлені внутрішньо-центровими переходами в межах іонів активаторів.

Встановлено, що отримані результати при вимірюванні спектра збудження КЛ в області енергій збуджуючих електронів 5–15 кеВ добре апроксимуються аналітичною залежністю

$$I = A\sqrt{U - B}, \quad (1)$$

яка пов'язує інтенсивність свічення  $I$  з енергією збуджуючих електронів  $U$ , вираженій у кеВ. Коефіцієнт  $A$  залежить від вибору одиниць вимірювань, коефіцієнт  $B$  є характерним для кожної плівки і наприклад для плівок  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$   $B=3.34$ . При цьому співвідношення (1) справедливе для енергій електронів, при яких вони не проходять крізь плівку. Така енергія не є характеристикою матеріалу, а визначається товщиною осадженої плівки.

Досліджено залежність інтенсивності КЛ від дози опромінення, яка задавалась часом опромінення. Встановлено, що інтенсивність люмінесценції з часом  $t$  добре апроксимується залежністю [1]

$$I = I_0 \exp(-\alpha C\sqrt{Et}), \quad (2)$$

де  $\alpha$  – константа оптичного поглинання УФ-світла,  $C$  – константа,  $E$  – інтенсивність потоку бомбардуючих електронів. Така апроксимація, наприклад, для плівок  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  при  $U=5$  кеВ і густині збуджуючого струму  $j=25\mu\text{A}/\text{cm}^2$  визначає  $\alpha C\sqrt{E}=0,216 \text{ хв}^{-1/2}$ . Аналогічні дослідження проведено для інших плівок.

[1] W. Lehmann //J. Electrochem. Soc. – 1983.– V.130.– P.426–429.

# ІДЕНТИФІКАЦІЯ ФАЗ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ДОМШКОВИХ КРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ В ДІЕЛЕКТРИЧНИХ МАТРИЦЯХ ЗІ СТРУКТУРОЮ NaCl

Т.М. Демків, П.В. Савчин, Ю.Р. Дацюк, О.Т. Антоняк,  
С.В. Мягкота, А.С. Волошиновський

*Львівський національний університет імені Івана Франка*

*вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

[tdemkiv@physics.wups.lviv.ua](mailto:tdemkiv@physics.wups.lviv.ua)

Одним з перспективних напрямів створення нових матеріалів з покращеними сцинтиляційними характеристиками є синтез сцинтиляційних та люмінесцентних кристалів у вигляді мікро- та нанофаз, вкраплених у матрицю – скло, полімер, діелектрик. Умови та механізми утворення таких нанофаз вимагають відповідних методів реєстрації та опрацювання експериментальних даних.

Кристали  $KCl-LaCl_3(1 \text{ мол.}\%) - CeCl_3(0,1 \text{ мол.}\%)$ ,  $KCl-LaCl_3(0,5 \text{ мол.}\%) - PrCl_3(0,05 \text{ мол.}\%)$  вирощували методом Бріджмена-Стокбаргера і піддавали довготривалому (40–100 год.) високотемпературному відпалу при 200–250 °С, унаслідок якого в кристалічній матриці KCl формувались мікрофази  $K_2LaCl_5:Ce$  та  $K_2LaCl_5:Pr$ .

Структуру та фазовий склад отриманих кристалів досліджували методами рентгенофазового аналізу. Мікроструктуру кристалів з диспергованими в них мікрокристалами іншої фази та їхній мікроаналіз проводили на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-T220A із рентгенівським мікроаналізатором фірми LINK-analytical. Зображення свіжосколотої поверхні досліджуваних кристалів отримували в режимі реєстрації вторинних електронів.

Кінцева стадія розвитку зародків нової фази та їх ріст описується Оствальдівським дозріванням і є ключовим фактором, що визначає форму розподілу мікрокристалів за розмірами. Через це досліджувано розподіл за розмірами отриманих люмінесцентних мікрокристалів, що дисперговані у матриці NaCl. Для аналізу використовували мікрофотографії поверхні, отримані на скануючому електронному мікроскопі. Результати порівнювались із узагальненою функцією розподілу Ліфшица-Слезова-Вагнера [1], яка враховує як механізм об'ємної дифузії, так і механізм росту мікрокристалів, який контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків на поверхні мікрокристала. Аналіз показав, що ріст мікрокристалів для всіх досліджуваних об'єктів контролюється об'ємною дифузією.

[1] Венгреневич Р.Д., Іванський Б.В., Москалюк А.В. Обобщенное распределение Лифшица-Слезова-Вагнера // ЖСТФ.– 2007.– Т.131, №6.– С. 1040-1047.

# ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ІОНІВ $\text{Eu}^{3+}$ В ГРАНАТАХ СИСТЕМИ $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Л. Костик, А. Лучечко, О. Цветкова

Факультет електроніки Львівського національного університету  
імені Івана Франка, вул.Тарнавського, 107, Львів, 79017

[kostyk@electronics.wups.lviv.ua](mailto:kostyk@electronics.wups.lviv.ua)

Складні оксидні сполуки зі структурою граната, активовані РЗ іонами, відомі як ефективні лазерні матеріали, фосфори та скінтілятори. Гранати, активовані іонами  $\text{Eu}^{3+}$ , які проявляють високу квантову ефективність та фотостабільність, представляють значний інтерес для використання в УФ та голубих світловипромінюючих діодах.

У даній роботі досліджено люмінесцентні властивості керамік гранатів на основі системи  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0\div3$ ), активованих іонами  $\text{Eu}^{3+}$  з концентрацією 0,001-0,1 мол. %. Зразки  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  були отримані методом високотемпературного твердофазного синтезу при  $\sim 1150^\circ\text{C}$  з використанням вихідних матеріалів високого ступеня чистоти. Аналіз дифрактограм показав, що досліджувані кераміки були однофазними та гомогенними, з середнім розміром зерна 10 мкм.

У номінально чистих зразках  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  при збудженні фотонами поблизу краю фундаментального поглинання та при рентгенівському збудженні виникає широка смуга власної люмінесценції з максимумом при  $\lambda_m=460\text{-}480$  нм з короткими часами загасання ( $\tau=0,8\div16,6$ ), пов'язана з екситонами, локалізованими поблизу дефектів кристалічної ґратки.

Спектри активаторного свічення в області 570-720 нм, відносяться до типових переходів  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_j$  ( $j=1\text{-}4$ ) в іонах  $\text{Eu}^{3+}$ , причому лінії випромінювання з вищих збуджених рівнів  $^5\text{D}_1$  and  $^5\text{D}_2$  відсутні. В спектрах збудження зразків при реєстрації на довжині хвилі випромінювання  $\text{Eu}^{3+}$  з  $\lambda=705$  нм (перехід  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$ ), крім слабких ліній в околі 469 нм ( $^7\text{F}_0\text{-}^5\text{D}_2$ ) і широкої смуги переносу заряду в ультрафіолетовій області при  $\lambda\sim 250$  нм, спостерігається домінуюча група ліній поблизу 395 нм ( $^7\text{F}_0\text{-}^5\text{L}_6$ ). Інтегральна інтенсивність активаторного свічення сильно залежить від співвідношення іонів Ca/Cd в зразках і при  $x>2$  зростає приблизно на порядок. Показано, що в кераміках  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  формується один тип активаторного центру  $\text{Eu}^{+3}$ , який характеризується часами загасання  $\sim 3.15$  мс при збудженні на 395 нм в температурному інтервалі 85 $\div$ 300 К. Розглядаються можливі процеси передачі енергії від іонів  $\text{Eu}^{3+}$  до матриці гранату.

Досліджувані люмінесцентні матеріали характеризуються ефективною люмінесценцією в оранжево-червоній області спектра і можуть бути придатними для використання в білих світлодіодах.

# КОГЕРЕНТНІ ВЗАЄМОДІЇ У ДВОВИМІРНИХ СТРУКТУРАХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

**С.З. Малинич**

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України*

Оптичні властивості наночастинок срібла визначаються колективними коливаннями електронної густини, що зветься локалізованими плазмонними резонансами або плазмонами. Частота та інтенсивність плазмонів може регулюватися у межах видимої ділянки спектра зміною розмірів і форми наночастинок, а також зміною показника заломлення зовнішнього середовища. Оптичне збудження плазмонів є надзвичайно ефективним процесом, що значно перевищує ефективність взаємодії світла з будь-якою органічною чи неорганічною речовиною. Висока ефективність разом із фотохімічною стабільністю та настроюванням оптичних властивостей робить наночастинки срібла унікальним елементом новітніх пристроїв для фотоніки та оптоелектроніки.

Для практичних застосувань важливі різні просторові структури, утворені великою кількістю наночастинок. У даній роботі розглядаються двовимірні масиви із середньою міжчастинковою відстанню 1–2 діаметра наночастинок. Результатом такого розташування є сильна міжчастинкова взаємодія та поява нової плазмонної моди, що виявляється як різкий пік поглинання у синій ділянці спектру. Симетрійні міркування та поведінка піка при зміні міжчастинкової відстані та кута падіння світла дають змогу припустити, що нова плазмонна мода зумовлена близько-польовими взаємодіями квадрупольного типу. Утворення когерентної плазмонної моди у двовимірних масивах наночастинок срібла є новим явищем, що вказує на загальні підходи у створенні нових матеріалів та конструюванні пристроїв для фотоніки.

# МОДЕЛЮВАННЯ СПЕКТРІВ ФРАКТАЛЬНИХ КЛАСТЕРІВ

І.М. Болеста, І.І. Колич

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
факультет електроніки, кафедра радіофізики

У роботі [1] описаний алгоритм розрахунку оптичних спектрів фрактальних кластерів у вакуумі. Нами запропоновано модернізований метод розрахунку спектрів, який враховує взаємодії диполів різного радіуса, розміщених у діелектричному середовищі.

Відомо [2, 3], що коефіцієнт екстинкції диполів у середовищі визначається через уявну частину дипольного моменту  $\mathbf{p}_j$

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{\varepsilon_{med} |\mathbf{E}_{nao}|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{nao,j}^* \cdot \mathbf{p}_j), \quad (1)$$

де  $k$  – хвильове число,  $\mathbf{E}_{nao,j}$  – напруженість поля світлової хвилі в точці локалізації  $j$ -го диполя,  $\varepsilon_{med}$  – квадрат показника заломлення середовища. Отже, для розрахунку спектру необхідно розрахувати дипольний момент  $\mathbf{p}_j$ .

Для розрахунку дипольного моменту  $\mathbf{p}_j$  розглядається фрактал, що містить  $N$  частинок з координатами  $\mathbf{r}_i$  та радіусом  $R_j$  ( $j = 1, \dots, N$ ), які характеризуються поляризованістю  $\alpha_j$ . Під дією плоскої електромагнітної хвилі частинки поляризуються, і у них наводяться дипольні моменти

$$\mathbf{p}_j = \varepsilon_{med} \alpha_j \mathbf{E}_{j,лок}. \quad (2)$$

Локальне поле  $\mathbf{E}_{j,лок}$  є суперпозицією поля падаючої хвилі та полів  $\mathbf{E}_{jm, дун}$ , створених іншими диполями у точці локалізації  $j$ -го диполя.

Електричне поле, створене  $k$ -тим диполем в місці  $j$ -го, визначається співвідношенням[5]

$$\mathbf{E}_{jm, дун} = \frac{e^{ikr_{jm}}}{\varepsilon_{med} r_{jm}^3} \left[ k^2 (\mathbf{r}_{jm} \times \mathbf{p}_m) \times \mathbf{r}_{jm} + (3\mathbf{r}_{jm} (\mathbf{r}_{jm} \cdot \mathbf{p}_m) - r_{jm}^2 \mathbf{p}_m) \frac{1 - ikr_{jm}}{r_{jm}^2} \right], \quad (m \neq j). \quad (3)$$

Оскільки в рівнянні (3) дипольний момент  $\mathbf{p}$  входить лінійно, то із співвідношень (2, 3) отримується наступний вираз для поляризації  $j$ -го диполя:

$$\mathbf{p}_j = \alpha_j \left( \varepsilon_{med} \mathbf{E}_{j,лок} - \sum_{m \neq j} \mathbf{A}_{jm} \mathbf{p}_m \right), \quad (4)$$

де перший доданок описує локальне поле у місті локалізації  $j$ -го диполя, а  $-A_{jm}P_m = E_{jm, \text{out}}$ .  
Зазвичай рівняння (4) зображають у матричному вигляді

$$\mathbf{A}\mathbf{p} = \mathbf{E}, \quad (5)$$

де  $\mathbf{A}$  – матриця розміру  $3N \times 3N$ , яка визначається властивостями та розташуванням диполів,  $\mathbf{p}$  та  $\mathbf{E}$  – вектор-стовпці дипольних моментів та падаючого електричного поля в положеннях частинок.

Матричне рівняння (5) розв'язувалося методом спряжених градієнтів[4].

Нами реалізовано алгоритм і створена програма розрахунку спектрів срібла та золота у вакуумі та середовищі (вода та інші діелектричні матриці).

[1] І.М. Болеста, І.І. Колич // [www.sppmi.org.ua:8080/articles/1252781922423Kolych.doc](http://www.sppmi.org.ua:8080/articles/1252781922423Kolych.doc)

[2] B. T. Draine, "The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains," *Astrophys. J.* 333, 848–872 (1988).

[3] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete dipole approximation for scattering calculations," *J. Opt. Soc. Am. A* 11, 1491–1499, 1994.

[4] Hestenes M. R., Stiefel E., "Methods of Conjugate Gradients fo Solving Linear [5] Systems," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 49, No. 6, 1952.

[6] Jackson J. D. *Classical electrodynamics.* – New York:Wiley, 1962. – 641 p.

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

**Л.С. Монастирський , І.Б. Оленич , П.П. Парадній , Р.Я. Яремик**  
*Львівський національний університет ім. І. Франка, факультет електроніки, кафедра радіоелектронного матеріалознавства, вул. Драгоманова 50, monastery@electronics.wups.lviv.ua*

Газові сенсори широко застосовуються на виробничих підприємствах для встановлення значення вологості повітря, виявлення різного роду шкідливих газів, а в домашніх і офісних приміщеннях для виявлення витoku горючого газу. У багатьох випадках потрібно виявляти певні види газу і бажано мати газові датчики, що володіють селективною характеристикою відносно певного газового середовища. У даний час для створення чутливих газових сенсорів широко використовуються напівпровідникові структури. Оскільки поруватий кремній володіє дуже великою питомою поверхнею, то його можна використати для створення датчиків вологості, газових, хімічних і біологічних сенсорів. Принцип дії таких датчиків заснований на впливі зовнішніх молекул на електронний стан поверхні, що у випадку поруватого кремнію призводить до високої чутливості. Такі датчики фіксують зміну ємнісних, провідних, люмінесцентних властивостей за наявності в контрольованому середовищі заданих молекул.

Дослідження адсорбційної чутливості поруватого кремнію проводилось нами у вакуумному кріостаті. Напуск досліджуваних газів  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_5OH$ , водяної пари та інших газів здійснювався через прилад п'єзострикційного натікання газів СНА-2, що забезпечував контрольований напуск в діапазоні тисків  $2 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-1}$  атм. точністю 15%. Зразками служили пластини поруватого кремнію п і р типу провідності, розміром  $10,5 \times 0,5$  см.

Наші дослідження показали, що адсорбція деяких молекул поруватим кремнієм приводить до відновлювального зменшення інтенсивності люмінесценції або до зникнення випромінювальної рекомбінації. Інтенсивність люмінесценції корелювала з парціальним тиском газів.

Таким чином, фотолюмінесценція поруватого кремнію чутлива як до природи адсорбату, так і до його концентрації, що дозволяє використовувати цей ефект для створення фотолюмінесцентних сенсорів газу. Для таких систем необхідне джерело збудження люмінесценції (лазер або світлодіод), оптична система - спектрометр і фотоелектронний помножувач для реєстрації спектрів. У найпростішому випадку ми вимірювали зміну інтегральної люмінесценції. При цьому застосовували світлофільтр, непрозорий для збуджувача люмінесценцію випромінювання світлодіода.

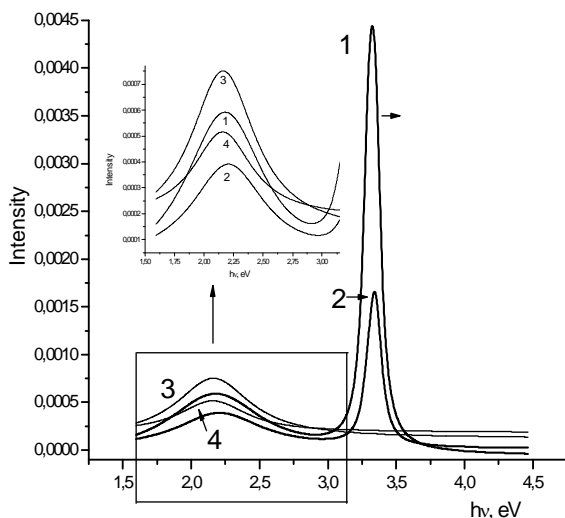
# ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ – ФУЛЕРЕН

Л.С. Монастирський<sup>1</sup>, О.І. Аксіментьєва<sup>2</sup>, М.Р. Павлик<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Факультет електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005

<sup>2</sup> Хімічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005

Методи створення нанорозмірних структур на основі органічних і неорганічних напівпровідників у даний час привертають увагу дослідників завдяки можливості використання таких структур у сонячних елементах, органічних світловипромінюючих діодах, сенсорних, лазерних та інших пристроях. Особливе місце займають випромінювальні системи на основі поруватого кремнію ПК [1]. Однією з найважливіших властивостей таких структур є їхня здатність до фотолюмінесценції у видимому і ближньому ІЧ - діапазоні спектра, збудження якої стає можливим завдяки квантово-розмірним ефектам внаслідок нанометрових розмірів поруватої структури. Значне зацікавлення викликають гібридні структури на основі ПК і поверхневих органічних шарів, серед яких досить активно останнім часом досліджуються спряжені електропровідні полімери [2], карбонові нанотрубки, барвники. В даній роботі вивчено вплив поверхневої модифікації поруватого кремнію нанокристаллами фулерену  $C_{60}$  в умовах його адсорбції всередині нанопор на структуру і люмінесцентні властивості отриманих наноструктур.



Виявлено, що наявність органічного компонента на поверхні ПК викликає суттєві зміни люмінесцентних властивостей структури ПК-С<sub>60</sub>. Як можна бачити з даних, представлених на рисунку (криві 1,2 – ПК-С<sub>60</sub>, криві 3,4 – ПК), при збудженні люмінесценції катодним пучком (Т = 78 К) інтенсивність випромінювання при  $E = 2,22$  еВ дещо зростає, а в діапазоні  $E = 3,2\text{--}3,4$  еВ з'являється додатковий пік, зумовлений власною люмінесценцією фулерену. Відповідно до результатів FT- IR спектроскопії за наявності фулерену на поверхні поруватого кремнію можлива слабка ковалентна взаємодія органічних молекул з поверхневими функціональними групами ПК, підтвердженням якої є зсув максимуму поглинання Si-O-Si від 1100 і 1240  $\text{cm}^{-1}$  до 1050 і 1250  $\text{cm}^{-1}$ , та поява нових смуг з максимумами при 1188 (C-C), 1280 (Ar-OH) і 1770 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . Ймовірно, така взаємодія спричиняє зростання випромінювальної складової рекомбінації і внаслідок цього — інтенсивності катодолюмінесценції.

[1] L.S. Monastyrskiy, B.S. Sokolovskii, V.S. Vasylyshyn // Optical Memory and Neural Networks. – 2009. – Vol.18, №1. – P. 55–59.

[2] Aksimentyeva O.I., Monastyrskiy L.S., Savchyn B.M.// Molec.Cryst.&Liq.Cryst., 2007, Vol.467.- С.73 – 83.

# ПРИНЦИП КЛАСИФІКАЦІЇ ХАРАКТЕРНИХ КУТІВ В ПОХИЛИХ СПЕКТРАХ ВІДБИТТЯ І ПРОПУСКАННЯ СВІТЛА ПЛІВКОЮ

П.С. Кособуцький

Національний університет «Львівська політехніка»  
79053 Україна, м. Львів-53, а/с 4544

Запропонований принцип класифікації характерних кутів, що визначають особливості контуру відбиття світла плівковою структурою. Підхід розроблений за аналогією відповідних закономірностей, що були встановлені Брюстером для одинарної межі поділу.

У випадку оптичного контакту прозорих середовищ умова Брюстера визначається з рівності нулю амплітуди Френеля для відбиття р-поляризованої електромагнітної хвилі і одинарною межею

$$\tilde{r}_p(\alpha_B) = 0 \quad (1)$$

Кут  $\alpha_B$  називається брюстерівським [1]. Якщо ж одне з межуючих середовищ поглинальне, то функція (1) приймає мінімальне значення

$$\tilde{r}_p(\alpha_{B,\min}) = \min \quad (2)$$

У літературі кут  $\alpha_{B,\min}$  названий псевдобрюстерівським [2].

У цій роботі автор доводить, що кут  $\alpha_{B,\min}$  доцільніше назвати квазібрюстерівським. Тоді кути, при яких амплітуда коефіцієнта Френеля відбиття електромагнітної хвилі одношаровою структурою дорівнюватиме нулю  $\alpha_{p,s}$  в або досягатиме мінімуму  $\alpha_{p,s \min}$  можна класифікувати як псевдобрюстерівський та квазіпсевдобрюстерівський для бінарної межі поділу.

[1] Brewster D. On the laws which regulate the polarization of light by reflexion.// Philos.Trans.1815.– Vol.105, p.125-130.

[2] Коваленко С.А., Лисица М.П. Оптические размерные явления в тонких слоях золота и атомарных полупроводниках. // Журнал прикладной спектроскопии. 2002. – Т.69.– №3. –С.388-394.

# ПРО МОЖЛИВІСТЬ ЯВИЩА “РІЗКИ” КВАНТІВ УФ ВИПРОМІНЮВАННЯ ЙОНІВ Gd В КРИСТАЛІ Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

**В. Шевчук**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
кафедра фізики напівпровідників факультету електроніки,  
вул Драгоманова, 50  
shevchuk@electronics.wups.lviv.ua*

Вивчення процесів релаксації збуджень у кристалах рідкісноземельних (РЗ) галієвих гранатів (ГГ) складу  $A_3B_2Ga_3O_{12}$  ( $A=R^{3+}$  - РЗ-йон,  $B - Ga$  або  $Sc$ ) на стадії випромінювання чи конкуруючого безвипромінювального явища фотоіндукованого переносу заряду попередньо проведені у праці [1]. Природа УФ-люмінесценції вказаних кристалів, механізм генерації вільних носіїв заряду при збудженні у  $4f^n$ -смугах поглинання РЗ-йонів ультрафіолетової (УФ) області ( $f$ -фотопровідності), дискутуються. Такі дослідження стимулюються широким практичним використанням або перспективою застосування гранатів вказаних складів у новітніх науці та технології. Особливістю люмінесценції та фотопровідності РЗГГ в УФ-області є неелементарність цих процесів за участю внесків різної природи.

У даній роботі в області 200-400 нм розглядається люмінесценція Gd-гранатів під дією електронного (енергії 3.5-10 кеВ) збудження при температурах 80-295 К. Йони  $Gd^{3+}$  знаходяться в додекаедричних позиціях структури як основні компоненти ґратки і, як у концентрованих системах по відношенню до іонів  $R^{3+}$ , відстань між ними становить ~0.4 нм.

УФ-люмінесценція  $A_3B_2Ga_3O_{12}$  та  $Gd_3Ga_5O_{12}$  зокрема визначається: **(I)** особливостями електронної будови та електронних  $4f^n-4f^n$ -переходів в  $4f$ -оболонці йонів  $R^{3+}$ ; **(II)** можливими міжконфігураційними переходами  $4f^n-{}^15d-4f^n$  (важливо при низькоенергетичних  $5d$ -зонах); **(III)** існуванням та випромінюванням ймовірних з короткими часами життя екситоноподібних дефектних станів, рекомбінацією електронно-діркових пар, рекомбінацією основних дірок з електронами валентної зони; **(IV)** високою ймовірністю випромінювального переходу в Gd-гранаті з високоенергетичних  $4f$ -рівнів на квазістабільний  $4f$ -рівень з наступним випромінювальним переходом на основний (випромінювання у смузі 382 нм енергетично цілком відповідає переходу  ${}^6H_{7/2}-{}^6P_1$  у йонах  $Gd^{3+}$  а наступний випромінювальний перехід – в основний стан  ${}^8S_{7/2}$ ). Останній випадок передбачає реалізацію явища “різки” квантів випромінювання. Обговорюються можливі вказані випадки випромінювальних переходів у взаємозв’язку з електронною будовою.

[1] Shevchuk V.N.//Radiation Measurements.–2007.–V.42, №.4-5.–P. 704-707.

# РЕЛАКСАЦІЙНА ПЕРІОДИЧНА ЗМІНА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛІВ $PbWO_4$

**В. Шевчук, І. Каюн**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
кафедра фізики напівпровідників факультету електроніки,  
вул Драгоманова, 50, shevchuk@electronics.wups.lviv.ua*

Монокристали вольфраматів двовалентних металів (Ca, Cd, Pb та ін.) – відомі люмінесцентні матеріали з короткочасовими характеристиками випромінювання. У пропонованій роботі під кутом зору дослідження власнодефектного розупорядкування та його впливу на фізичні властивості кристалів складних оксидів, зокрема на люмінесцентні, експериментально досліджено температурно-частотні зміни електричних та діелектричних параметрів кристалів вольфраматів Pb і Cd.

Показано, що діелектричні властивості кристалів  $PbWO_4$  (структурний тип щеліту) у процесі вимірювання частотно-температурних залежностей діелектричних характеристик проявляють певну квазіперіодичність відтворюваності числових значень з періодом близько 18 год. Припускається зв'язок спостережуваного явища періодичності з динамікою дефектів ґратки (точкових та лінійних – дислокацій, що несуть заряд) та їх взаємодією і утворенням складних комплексів дефектів (тривалі релаксаційні процеси). Основна роль у таких явищах відводиться вакансіям кисню та Pb. У той же час кристал  $CdWO_4$  (структурний тип вольфраміту) за умов досліджень (температури до 500 K) при вимірюваннях перпендикулярно площині сколу (010) такою властивістю періодичного повторення кривих залежностей діелектричної проникності від температури не володіє. Також не спостерігається при цьому термодіелектричний ефект [1]. Обговорювані релаксаційні зміни мають першорядне значення у процесах відновлення вихідних параметрів кристалу і готовності його до наступного акту збудження.

Спостережувані явища у кристалах вольфраматів розглядаються у взаємозв'язку з температурними залежностями інших властивостей, зокрема поведінки структурних параметрів зі зміною температури у моделі переважної зміни кисневих поліедрів з центральними катіонами Cd, Pb і стабільності вольфрамових комплексів. Обговорюється роль дипольних процесів у температурних змінах вимірюваних величин та природа дипольних комплексів дефектів.

[1] Shevchuk V.N., Kayun I.V. // Radiation Measurements. – 2007.–V.42, №.4-5. – P. 847-850.

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ CsI-Me<sup>2+</sup> (Me=Ca, Sr, Ba, Cd)

А.С. Пушак<sup>1</sup>, С.В. Мягkota<sup>2</sup>, Г.Б. Стриганюк<sup>3</sup>,  
А.С. Волошиновський<sup>4</sup>, І.П. Пашук<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Українська академія друкарства, 79020 Підголюско 19, Львів, Україна

<sup>2</sup>Львівський національний аграрний університет, 80381 вул. В. Великого,  
1, Дубляни, Україна

<sup>3</sup>Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches  
Elektronensynchrotron DESY, Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany

<sup>4</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, 79005 Кирила  
і Мефодія 8, Львів, Україна

Нами досліджено вплив двовалентних домішкових іонів Me<sup>2+</sup> (Me=Ca, Sr, Ba, Cd) на люмінесцентні властивості кристалів CsI при температурах 10 і 295 К в енергетичному діапазоні 4,5-16 еВ. Як домішка використовувались солі CsCaCl<sub>3</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> та CdCl<sub>2</sub> в кількості 1-5 мол.%. Основні смуги люмінесценції кристалів CsI-Me<sup>2+</sup> при T=10 К знаходяться в області 340, 420 і 510 нм. Смуга з  $\lambda_{\max}=340$  нм відповідає  $\pi$ -компоненті люмінесценції автолокалізованого екситона матриці CsI [1]. Смуга люмінесценції з  $\lambda_{\max}=420$  нм приписується випромінювальному розпаду екситона, локалізованого біля катіонної вакансії, яка утворилась в результаті компенсації надлишкового заряду двохвалентної домішки в матриці CsI [2, 3]. Спектрально-люмінесцентні характеристики смуги з  $\lambda_{\max}=510$  нм дозволяють віднести її до випромінювання екситона локалізованого поблизу дефекта невакансійної природи. Ця смуга ефективно збуджується як в області прозорості так і в області зона-зонних переходів матриці CsI, що характерно для центрів люмінесценції невакансійної природи. Постійна часу загасання цієї смуги знаходиться в мікросекундному часовому діапазоні. В спектрах люмінесценції кристалів CsI-Me<sup>2+</sup> (Me=Ca, Sr, Ba, Cd) при T=295 К спостерігаються широкі смуги в діапазоні 440-570 нм, які інтерпретуються як накладання двох смуг вакансійної та невакансійної природи.

- [1] Williams R.T., Song K.S. // J. Phys. Chem. Solids. – 1990. – V. 51, P. 679-716.
- [2] Lamatsch H., Rossel J., Saurer E. // Phys. Stat. Sol. – 1970. – V. 41, P. 605-614.
- [3] Myagkota S.V., Pushak A.S., et. al. // Functional Materials. – 2008. – V. 15, №2. – P. 187–191.

## СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ СИСТЕМ КХ-LaX<sub>5</sub>-CeX<sub>3</sub>

**П.В. Савчин, Г.Б. Стриганюк, О.Т. Антоняк, З.А. Хапко,  
А.С. Волошиновський,**

*Львівський національний університет імені Івана Франка, 79005, Львів,  
вул. Кирила і Мефодія 8, savchyn@physics.wups.lviv.ua*

Монокристали K<sub>2</sub>LaX<sub>5</sub>:Ce (X = Cl, Br, I) проявляють хороші сцинтиляційні властивості [1]. Однак виростити такі кристали великих розмірів є складно, до того ж вони сильно гігроскопічні. Це суттєво ускладнює їхнє практичне застосування в якості сцинтиляторів. Перспективним напрямом для подолання цих перешкод є використання композитного матеріалу типу “кристал у кристалі”.

У роботі досліджувались люмінесцентно-кінетичні та сцинтиляційні параметри мікрофаз K<sub>2</sub>LaX<sub>5</sub>:Ce, вкраплених у матрицю КХ. Зразки вирощувались методом Бріджмена-Стокбаргера з розплаву і відпалювались при температурі 300 °С протягом 48 годин для утворення відповідних мікрофаз. Утворення мікрофаз K<sub>2</sub>LaX<sub>5</sub>:Ce розміром 10–50 мкм підтверджено методом електронної скануючої мікроскопії.

Смуги люмінесценції іонів церію знаходяться при 360, 390, 420 нм у K<sub>2</sub>LaX<sub>5</sub>:Ce (X = Cl, Br, I), відповідно, що співпадають із спектральним положенням їх об’ємних аналогів. Виявлено зменшення внеску повільної компоненти у кінетику загасання вкраплених мікрокристалів при збудженні в області ефективного поглинання іонів Ce<sup>3+</sup> та скорочення тривалостей компонент і також зменшення внеску повільної компоненти у повну кінетику загасання при збудженні в області власного поглинання кристала K<sub>2</sub>LaX<sub>5</sub>. Такий характер кривих кінетики загасання свідчить про зменшення концентрації пасток для носіїв заряду, тобто про зменшення кількості дефектів у мікрокристалах порівняно з об’ємними аналогами. Оцінки світлового виходу вкраплених мікрофаз становлять 18, 24 и 48 тис. фотонів/МеВ для хлориду, бромиду і йодиду, відповідно, що також добре корелює з виходами відповідних об’ємних кристалів. Однак сцинтиляційна ефективність таких кристалічних систем значно менша, ніж в об’ємних кристалах. Вона корелює з відсотковим вмістом мікрофази K<sub>2</sub>LaX<sub>5</sub>:Ce в КХ. Так для кристалів KCl-LaCl<sub>3</sub>(2 моль.%) - Ce(0,01 моль.%) вона в ~50 раз менша, ніж для об’ємного кристала таких самих розмірів. Таке співвідношення зумовлене тим, що частина енергії, яка поглинається матрицею, не робить внеску в сцинтиляційний імпульс. Вищу сцинтиляційну ефективність можна очікувати у системах з вкрапленими нанокристаллами, де можуть проявитись інтерференційні ефекти.

[1] Dorenbos P. // Physical Review B. – 2000. – V. 62. – P. 15650–15659.

## ЕЛЕКТРОННА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ $\text{LaCl}_3$ ТА $\text{LaBr}_3$

Я.М. Чорнодольський<sup>1</sup>, А.С. Волошиновський<sup>1</sup>, С.В. Сиротюк<sup>2</sup>,  
Г.Б. Стриганюк<sup>3</sup>, В.В. Вістовський<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна,

<sup>3</sup>Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,  
просп. Леніна, 60, Харків, 61001, Україна

[chornodolsky@gmail.com](mailto:chornodolsky@gmail.com)

Розробка ефективних швидкодіючих детекторів іонізуючого випромінювання вимагає пошуку нових сцинтиляційних матеріалів з метою забезпечення високого світловиходу. В більшості випадків практичного застосування сцинтиляційних кристалів найбільш проблематичним є поєднання їх високого світловиходу та короткого часу післясвічення.

Перспективними в плані пошуку сцинтиляційних матеріалів з високим часовим розділенням та світловиходом є кристали  $\text{LaX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) активовані іонами рідкісноземельних елементів. Основними представниками цієї групи іонів є  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ . Люмінесценція, обумовлена дипольно дозволеними 5d–4f переходами в іонах лантанодів, характеризується унікальним поєднанням коротких часів загасання (~10 нс) та високої інтенсивності.

Для іонів  $\text{Ce}^{3+}$  енергетична віддаль між 5d та 4f рівнями є найменшою. В зв'язку з цим смуги церієвого свічення лежать в близькій УФ області спектру ( $\lambda \geq 300$  нм), а у випадку, наприклад, іонів  $\text{Nd}^{3+}$  максимум інтенсивності 5d–4f люмінесценції реєструється при  $\lambda \approx 180$  нм. Менша енергія 5d–4f переходу для іонів  $\text{Ce}^{3+}$  забезпечує високу ефективність процесів передачі енергії збудження до домішки. Крім цього, випромінювання іонів  $\text{Ce}^{3+}$  в більш довгохвильовій області, в порівнянні з іншими представниками групи лантанодів з випромінювальними d–f переходами, створює сприятливі умови для реєстрації відгуку сцинтилятора фотоприймачем. Все це зумовлює найбільшу увагу до Ce-вмісних сполук при пошуку ефективних швидкодіючих сцинтиляторів.

Таким чином, знання про енергетичну структуру кристалів  $\text{LaX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) дозволить прогнозувати залягання рівнів домішок  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  у матриці кристала. Тим самим зробити оцінку імовірності випромінювального переходу того чи іншого кристала, прогнозувати та підбирати домішки для створення нових швидких сцинтиляційних матеріалів.

В роботі зроблено розрахунок електронної енергетичної структури кристалів  $\text{LaCl}_3$  та  $\text{LaBr}_3$ , використовуючи метод псевдопотенціала з врахуванням градієнтних поправок до обмінно-кореляційної енергії. Кристали  $\text{LaCl}_3$  і  $\text{LaBr}_3$  належить до просторової групи симетрії  $UCl_3$ , мають гексагональну ґратку з параметрами:  $a = 0,7483$  нм,  $c = 0,4375$  нм,  $z = 2$  ( $\text{LaCl}_3$ ) та  $a = 0,7951$  нм,  $c = 0,4501$  нм,  $z = 2$  ( $\text{LaBr}_3$ ). Такі кристали, здебільшого, характеризуються іонним типом зв'язку, тому закономірності їх будови визначаються загальними принципами будови іонних кристалів. Тобто, положення всіх іонів повністю задається величиною параметра примітивної комірки.

Одержані результати обчислення енергетичної зонної структури кристала  $\text{LaBr}_3$  показують, що 4р-стани  $\text{Br}^-$  вносять основний вклад у валентну зону кристала. В області енергій  $-13,1$  еВ розміщені 4s-стани броду, енергетичне положення при  $-15,7$  еВ займають 5р-стани лантану. 5s-рівні La розміщені в області  $-32$  еВ. Нижня частина зони провідності формується 5d-рівнями La. Дещо вище над 5d-рівнями розміщені 6s рівні лантану. Ширина забороненої зони  $E_g$  складає  $4,7$  еВ.

Для кристала  $\text{LaCl}_3$  вершина валентної зони формується в основному 3р-станами  $\text{Cl}^-$ . Нижче ( $-12,9$  еВ) розміщені 3s-стани хлору та енергетичне положення при  $-15,9$  еВ займають 5р-стани лантану. В області енергій  $-32$  еВ знаходяться 5s-рівні La. Розраховане значення ширини забороненої зони  $-4,6$  еВ.

Для детальнішого розуміння структури кожної із зон кристалів  $\text{LaCl}_3$  та  $\text{LaBr}_3$  зроблено розрахунок парціальних густин електронних станів. Головний внесок у густини станів валентної зони даних кристалів складають р-стани, частка s- та d-станів є значно меншою. Тому вигляд структури валентної зони в основному буде пов'язаний з густиною р-станів  $\text{Br}^-$  для кристала  $\text{LaBr}_3$  та р-станів  $\text{Cl}^-$  для кристала  $\text{LaCl}_3$ .

# СПЕКТРАЛЬНО-КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІОНА $\text{Ce}^{3+}$ У ФОСФАТНИХ СПОЛУКАХ

Т.А. Шалапська, Г.Б. Стриганюк, П.Ю. Демченко,  
А.С. Волошиновський

Львівський національний університет ім. І.Франка  
вул. Кирила і Мефодія 8, м. Львів 79031, [t\\_shalapska@ukr.net](mailto:t_shalapska@ukr.net)

Створення сучасних люмінесцентних матеріалів в значній мірі пов'язане з необхідністю ґрунтовного дослідження люмінесцентних властивостей і природи фізичних процесів у рідкісноземельних іонах, які зумовлені специфічною будовою їх  $4f^n$  електронної оболонки. Серед цього сімейства лантанідів особлива увага привертається до вивчення властивостей іона  $\text{Ce}^{3+}$ , оскільки даний іон є найпоширенішою домішкою для сцинтиляційного матеріалознавства [1]. Серед фосфатів особливу увагу привертають стехіометричні сполуки та активовані іонами  $\text{Ce}^{3+}$ , для яких очікують високий світловихід та короткі часи загасання люмінесценції ( $\approx 20$ нс) [2]. Одним із таких видів фосфатів є клас сполук  $\text{ARE}_{1-x}\text{Ce}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$   $\text{RE}=\text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd}$ ). Такі сприятливі люмінесцентні параметри у цих сполуках досягаються за рахунок відносно великих віддалей між іонами, що гальмують процеси концентраційного гасіння люмінесценції.

Поліфосфати  $\text{ARE}_{1-x}\text{Ce}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$  отримані методом твердофазного синтезу. Спектрально-кінетичні властивості даних сполук досліджувались при рентгенівському та синхротронному збудженні при різних температурах. Дослідження структури мікрочисталів здійснювалися методами рентгенівської дифракції.

Спектр випромінювання при збудженні синхротронним та рентгенівським випромінюванням містить смуги з максимумами 3,97 та 3,72 еВ (310 та 330 нм), що відповідають за випромінювання із 5d станів на основні стани іона церію  $^2F_{5/2}$  та  $^2F_{7/2}$ . Спектр збудження церієвої люмінесценції містить смуги поглинання, розщеплені низькосиметричним кристалічним полем матриці  $\text{LiYP}_4\text{O}_{12}$ , та складається з  $t_{2g}$  і  $e_g$  компонент [3]. Для даних сполук, активованих іонами  $\text{Ce}^{3+}$ , властиві короткі часи загасання (18,5 нс). При збудженні X-квантами час загасання випромінюванням іона  $\text{Ce}^{3+}$  становить 24,7 нс, що зумовлено захопленням електронів дефектами матриці  $\text{LiYP}_4\text{O}_{12}$ .

[1] J.Zhong, H.Liang, Q.Su, P.Dorenbos, M.Danang Birowosuto // Chem. Phys. Letters. – 2007. – V. 445. – P 32–36.

[2] J. Zhong, H. Liang, B. Han, Q. Su, Y. Tao // Chem. Phys. Letters. – 2008. – V. 453. – P. 192–196.

[3] P. Dorenbos // Physical Rev. B. – 2007. – V. 64. – P. 125117.

# INTERBAND LUMINESCENCE IN Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> SINGLE CRYSTALS

**V. Vistovsky, A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, O. Bovgyra**

*Physics Department, Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyryla i Mefodiya Str., 79005 Lviv, Ukraine, [vistovskii@physics.wups.lviv.ua](mailto:vistovskii@physics.wups.lviv.ua)*

At present the mechanism of core-valence luminescence as type of interband luminescence is extensively studied. The core-valence luminescence (CVL) is connected with the radiative transitions of the holes from top of core band to the anion valence band. The main CVL characteristics are the threshold in excitation luminescence spectrum at energy  $> 12$  eV (range of core excitations creation) and the decay time constant of nanosecond range. In Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> crystals the fast luminescence with high-energy excitation luminescence threshold was observed [1], but the threshold is observed at noticeably lower energy position (8.5 eV) than it is in the case of CVL. This study is aimed to reveal the mechanism of this luminescence.

The broad emission band in the range of 1.9–3.6 eV was observed for Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> crystal under excitation with high-energy quanta. The fast emission makes main contribution in integral luminescence spectrum, the slow emission band observed at 1.93 eV is considered as emission of self-trapped exciton [1]. The measured decay time constant for all emission bands in range of 3.6–2.0 eV is close to  $\sim 4.6$  ns. The increase of the temperature of the Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> crystal leads to the decrease of the luminescence intensity evenly for all bands and the emission is quenched completely at the temperature  $T \approx 100$  K.

The excitation threshold at 8.5 eV is revealed in the excitation luminescence spectra for fast emission of Cs<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> crystal. This value is much larger than forbidden gap width  $E_g = 4.83$  eV [1]. Considering all possibilities of intrinsic types of luminescence in insulator crystals, we have concluded that this emission corresponds to the hole interband luminescence (HIBL), where the radiative transitions take place between subbands of valence band. The similar type of luminescence was observed for some metal sulphates [2].

*The understanding of HIBL mechanism was achieved in discussions with Dr. M.S. Pidzyrailo.*

[1] M. Pidzyrailo et al. // Book of abstracts of LUMDETR-2003. – 1–5 September 2003. – Prague. – P. 167.

[2] F. Savikhin et al. // Phys. stat. sol. (c). – 2005. – V. 2. – P. 252.

# LUMINESCENCE OF $\text{LaCl}_3\text{:Ce}$ MICROCRYSTALS EMBEDDED IN NaCl HOST

V.V. Vistovskyy, P.V. Savchyn, G.B. Stryganyuk, A.A. Voloshinovskii  
Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyryla and Mefodiya Str.,  
79005 Lviv, Ukraine, [vistovskii@physics.wupv.lviv.ua](mailto:vistovskii@physics.wupv.lviv.ua)

$\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{LaCl}_3$  single crystals are extensively studied in the last years along with other cerium-doped La-based halides.  $\text{LaCl}_3\text{:Ce}^{3+}$  single crystals are considered as promising materials for practical application due to their high scintillation light yield and energy resolution [1]. However, the hygroscopicity of La-based halide crystal reduces their potential. The embedding of La-based microcrystals into halide matrices is one of the possible solutions for this problem. In the case of NaCl- $\text{LaCl}_3$ (1 mol%) system, the formation of embedded  $\text{LaCl}_3$  microcrystals has been supposed to occur upon the temperature annealing. This follows from the phase diagram of NaCl- $\text{LaCl}_3$  solution, where no stable ternary compound shows up. Thus, the activation of NaCl with  $\text{LaCl}_3$  (1 mol%) and  $\text{CeCl}_3$  (0.05 mol%) is expected to result in the formation of cerium-doped  $\text{LaCl}_3$  microcrystals embedded into NaCl host. In the present work, we report on the luminescent-kinetic properties of NaCl- $\text{LaCl}_3$ (1 mol%)- $\text{CeCl}_3$ (0.05 mol%) crystals.

Upon the excitation of NaCl- $\text{LaCl}_3$ (1 mol%)- $\text{CeCl}_3$ (0.05 mol%) crystal within  $\text{Ce}^{3+} 4f \rightarrow 5d$  absorption range (4.1-5.4 eV) at 9 K, the emission maxima are observed at 337 and 361 nm revealing the same decay kinetic characteristics. In the case of bulk  $\text{LaCl}_3\text{:Ce}$  crystal, the similar emission doublet (335, 360 nm) is ascribed to  $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow 4f$  luminescence. The broad emission band, attributed to intrinsic STE luminescence in  $\text{LaCl}_3$  peaked around 405 nm, is also observed in the emission spectrum of NaCl- $\text{LaCl}_3$ (1 mol%)- $\text{CeCl}_3$ (0.05 mol%). Emission of NaCl- $\text{LaCl}_3\text{-CeCl}_3$  crystal at 335 nm shows the exponential decay kinetics with 17 ns decay-time constant and five luminescence excitation maxima (4.28, 4.53, 4.75, 4.96, 5.15 eV) with the total energy splitting of 0.87 eV that is typical for the  $\text{Ce}^{3+} 5d$  levels in the case of a weak crystal field (Andriessen et al., 2000). The observed characteristics of NaCl- $\text{LaCl}_3$ (1 mol%)- $\text{CeCl}_3$ (0.05 mol%) luminescence allows us to conclude the formation of the Ce-doped  $\text{LaCl}_3$  microcrystal dispersed in NaCl host upon the annealing of NaCl- $\text{LaCl}_3\text{-CeCl}_3$  systems.

*The valuable contribution in understanding of microcrystal formation process for crystal-in-crystal systems was made by Dr. M.S. Pidzyrailo.*

[1] O. Guillot-Noel, et al. 1999. J. of Lumin. 85 (1999) 21-35,.

[2] J. Andriessen, et al., Optics Communications. 178 (2000) 355–363.

# РОЗРАХУНОК ОПТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ КРИСТАЛІВ ГАЛОГЕРМАНАТІВ

Я. Шопа, Н. Фтомин

Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет, вул. Кирила і Мефодія 8, Львів, 79005, [shopa@physics.wups.lviv.ua](mailto:shopa@physics.wups.lviv.ua)

Кристали  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  є перспективними матеріалами квантової електроніки та привертають увагу дослідників завдяки своїм різноманітним властивостям. Вони є одновісними (точкова група симетрії 32), оптично активними та двопроремезаломлючими [1].

Відомо, що методику вимірювання оптичної активності (ОА) діелектричних кристалів як для напрямків, що співпадають з оптичною віссю так і для відмінних від неї, широко застосовують в кристалооптичних дослідженнях. Однак теоретичні методи розрахунку величини ОА залишаються актуальними.

У цій роботі використано класичну теорію диполь-дипольної взаємодії [2], для розрахунку величини оптичної активності. Згідно цієї теорії параметри оптичної анізотропії кристалів (показники заломлення, питоме обертання) розраховують на підставі інформації про структуру досліджуваного кристала та електронну поляризованість атомів. Величину питомого обертання  $\rho$  визначають за співвідношенням [3]:

$$\rho(\vec{k}) = \frac{-e_{rj}k_r}{2nv} \text{Im} \sum_{SS'} (C_{SS'})_{ij}$$

де  $k$  – хвильовий вектор;  $e_{rj}$  – тензор Леві-Чевіта;  $n$  – середній показник заломлення;  $v$  – об'єм елементарної комірки  $C_{SS'}$  – в загальному випадку комплексний тензор другого рангу,  $S$  – індекс атомів в структурі.

Теоретичні співвідношення використано для розрахунку величини ОА кристалів групи галогерманатів, що дасть змогу розширити відомості про ці об'єкти та співставити експериментальні результати авторів з теоретичними розрахунками.

[1] Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З. Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. – ISPIN, Москва. – 2000. – С. 222.

[2] Devarajan V., Glazer A. // Acta Cryst. – 1986. – A42. – P. 560-569.

[3] Kaminsky W., Thomas P., Glazer A. // Z. Kristallogr. – 2002. – 217. – P. 1-7.

# МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО КВАНТОВОГО ВИХОДУ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Р.Г. Гнип , І.П. Пашук , І.В. Стефанський**

*Львівський національний університет імені Івана Франка, 79005,  
Львів, вул. Кирила і Мефодія 8.*

Люмінофори широко використовуються у промисловості при виготовленні ламп денного світла, люмінесцентних екранів, різного типу електронно-променевих трубок, електронно-променевих підсилювачів і перетворювачів зображення, електронних мікроскопів і т.п. У всіх випадках практичного використання люмінофорів основною вимогою є їх високий енергетичний ( $\eta_e$ ) і квантовий ( $\eta_k$ ) вихід. Цим визначається сфера використання люмінофорів, інформативність та енергоекономічність приладів на їх основі. Крім того, величини  $\eta_e$  і  $\eta_k$  є важливими у теоретичних і експериментальних дослідженнях самого механізму активаторної люмінесценції кристалофосфорів та міграції енергії при збудженні як оптичними, так і жорсткими квантами (X- і  $\gamma$ -випромінювання).

Все своє наукове життя М.С.Підзирайло присвятив синтезу і дослідженню оптичних властивостей люмінесцентних матеріалів. Під його керівництвом у лабораторії люмінесценції фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка був розроблений метод прямого вимірювання енергетичного і квантового виходів фотолюмінесценції люмінофорів з використанням у ролі приймача випромінювання неселективного радіаційного термоелемента РТН-30с. За допомогою цієї методики проведено вимірювання величин  $\eta_e$  і  $\eta_k$  ряду промислових люмінофорів, зокрема, галофосфату калію, ортофосфату магнію-стронцію, пірофосфату титанату барію та багато інших, одержаних за різних технологічних умов синтезу і додаткової їх термообробки. Результати цих вимірювань привели до удосконалення технології синтезу найсучасніших фото- і катодолюмінофорів.

## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ СПЕКТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТРЗ CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> ПРИ ВИСОКИХ РІВНЯХ ЗБУДЖЕННЯ

**І. Лопатинський, О. Франів, І. Бандрівчак**

*Національний університет «Львівська політехніка», кафедра фізики.  
79013, вул. Ст. Бандери 12, Львів, Україна.*

В літературі відомо багато робіт із дослідження спектральних властивостей випромінювальної рекомбінації сполук A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. Вони напрямлені на визначення каналів випромінювальних переходів, ролі екситонів в цих процесах, їхніх рекомбінацій. Цікавим в цьому напрямку є дослідження особливостей спектрів випромінювальної рекомбінації напівпровідникових кристалів при високих рівнях збудження. При звичайному слабкому збудженні кристалів в них реалізуються порівняно низькі концентрації екситонів,  $n = 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , тому систему екситонів можна розглядати, як газ невзаємодіючих квазічастинок. Ситуація суттєво змінюється при інтенсивному лазерному збудженні. З допомогою лазерів можна створити густий екситонний газ, коли міжекситонна взаємодія стає суттєвою. Ця взаємодія може привести до ряду ефектів таких як: екситон-екситонне і екситон-електронне розсіювання, утворення екситонних молекул, електронно-діркової рідини, електрон-діркової плазми.

Виходячи із цього, важливим є одержання нових експериментальних відомостей про колективні екситонні процеси в прямозонних кристалах.

Тому нами досліджувалися низькотемпературні спектри випромінювальної рекомбінації змішаних монокристалів CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>. Люмінесценція вивчалася в області краю власного поглинання при T = 4,2 K і при зміні складу кристалів в інтервалі 0 < x ≤ 20. Структура всіх досліджуваних кристалів була кубічною. Показано, що при низьких рівнях збудження, що створювалися Ag<sup>+</sup>-лазером структура спектрів випромінювання кристалів в області основного (n=1) стану екситонів формується поляритонними ефектами, а в області краю поглинання – випромінюванням екситон-домішкових комплексів.

Із підвищенням рівня нагнітання (Xe-лазер) відбувається суттєва перебудова спектра рекомбінаційного випромінювання даних кристалів. Проявляється нова безструктурна смуга. На основі аналізу її природи робимо висновок, що вона зумовлена випромінюванням електронно-діркової плазми постійної густини.

# ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Au-НАНОКЛАСТЕРІВ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІЙ ПОВЕРХНІ

**Р.В. Гамерник<sup>1</sup>, А.С. Волошиновський<sup>1</sup>, О.С. Заїченко<sup>2</sup>,  
Ю.П. Гнатенко<sup>3</sup>, П.М. Буківський<sup>3</sup>**

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

*<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
м.Львів, вул С.Бандери,12.*

*<sup>3</sup>Інститут фізики НАН України, м.Київ, проспект Науки, 46*

Металічні нанокластери благородних металів (особливо Au) на діелектричних кристалічних поверхнях є дуже цікавими завдяки значній нелінійній оптичній чутливості, спричиненій посиленням локального поля поблизу поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Найважливішими характеристиками такого композитного матеріалу, які визначають його практичне використання в оптиці, безумовно, є величина і знак нелінійного показника заломлення. Разом з тим вивчення шляхів перенесення електронів між металічними нанокластерами і підкладками може стати шляхом вдосконалення технології наноелектронних матеріалів.

У даній роботі вперше проведено дослідження оптичних і фотоелектричних властивостей згаданих композиційних матеріалів від розміру та форми частинок і типу кристалічної поверхні. Наночастинки золота у формі гідрозоля були отримані хімічним способом. Визначення поверхневого плазмонного резонансу проводилось шляхом вимірювання оптичного поглинання золя в кварцевій кюветі товщиною 1 мм. Для отримання фотопровідного композитного матеріалу на поверхню діелектричних кристалів  $\text{CaWO}_4$  наносилась капля рідини з наступним висушуванням при температурі 30 °C та прогріванням до температури 50°C. Вимірювання спектрів фотопровідності композитів проводилось в режимі постійного струму. В роботі проведено обговорення типу зв'язку металічних нанокластерів з кристалічною поверхнею, механізмів перенесення електронів з металічних наночастинок у кристалічну підкладку та у кристалічній підкладці.

# HARD X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AT PETRA III

**A. Gloskovskii<sup>1</sup>, G. H. Fecher<sup>1</sup>, C. Felser<sup>2</sup>, S. Thiess<sup>2</sup>, H. Schulz-Ritter<sup>2</sup>,  
W. Drube<sup>2</sup>, G. Berner<sup>3</sup>, M. Sing<sup>3</sup>, R. Claessen<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Johannes  
Gutenberg - Universität, Mainz.*

<sup>2</sup>*HASYLAB/DESY, Hamburg*

<sup>3</sup>*Experimentelle Physik IV, Physikalisches Institut, Würzburg*

We report on the first hard X-Ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) experiments at the undulator beamline P09 of the PETRA III storage ring, which is currently under commissioning at DESY in Hamburg. The linear magnetic dichroism (LMD) was determined for the Fe, Co, and Mn  $2p$  corelevel photoemission from CoFe-Ir78Mn22 sample. The result confirms that the HAXPES-LMD technique can be used as an element specific bulk probe for magnetic states which makes it suitable for application to buried magnetic materials and multilayered spintronics devices.

A pioneering HAXPES experiment using synchrotron radiation was carried out by Lindau *et. al.* using 15 keV photons [1]. However, the intensity of the Au 4f core level signal was only about 25 counts  $s^{-1}$ , because the photoionization cross section decreases rapidly at high kinetic energies. It took almost 30 years to overcome the technical constraints of the low electron signal intensity detection at high retardation ratios. Nowadays, with the appearance of brilliant undulator radiation from third generation synchrotron sources and high resolution spectrometers operating at high electron kinetic energies HAXPES is implemented by several groups for investigation of the electronic properties [2-6]. The increase of the bulk sensitivity compared to soft X-Ray photoelectron spectroscopy is reached by means of a significantly enhanced mean free path of the emitted electrons. For correlated systems, like Heusler compounds, the surface and bulk electronic properties differ, because of the strong influence of local chemical environment (outer electron shells rearrange to form VB). High resolution studies with an overall energy resolution better than 100 meV can be performed with crystal monochromators in use.

Shortly after start-up, the PETRA III accelerator at DESY in Hamburg reached a world record in *lowest emittance*. The nominal horizontal emittance of 1 nm rad was reached. With this, PETRA III holds the world record of the smallest horizontal emittance ever measured at a storage ring light source. The HAXPES activities at P09 are part of a collaboration between University of Mainz, University Würzburg, and DESY. A high resolution HAXPES instrument owned by Uni-Mainz is being set up at the undulator beamline P09, which is currently under commissioning. The beamline is equipped with a high heatload double crystal primary monochromator followed by a double channel-cut secondary monochromator; a variety of different Si

reflections with different band pass are available. Linearly or circularly polarised light can be generated by a two stage diamond phase retarder.



Fig. 1. The HAXPES end station at the P09 beamline of the PETRA III storage ring.

The HAXPES end station is located 95 m from the source. A Kirkpatrick Baez mirror system will be implemented to demagnify the intermediate focus of a primary set of mirrors down to spot sizes of about  $2 \times 2$  microns on the sample. Photoelectrons with up to 15 keV kinetic energy can be measured in different experimental geometries by means of a SPECS Phoibos 225 HV analyser (Figure 1) with a combined delayline and micro-Mott spin detector. The energy resolution is expected to be of the order 50 meV at 10 keV. The analysis chamber is equipped with a custom made OMICRON 5-axis manipulator with LHe cooling. To ensure high accuracy of the system alignment, a high-precision platform was constructed. It allows adjustment in the vertical with a resolution with the resolution of  $1 \mu\text{m}$  and reproducibility of  $5 \mu\text{m}$ . The horizontal alignment can be done with a resolution of  $5 \mu\text{m}$  and with reproducibility of  $20 \mu\text{m}$ .

Following extensive off-line testing for a few months, we received the PETRA III undulator beam at 20 mA ring current for first experiments in late November 2009. The monochromatic beam from the Si (111) primary

monochromator was used yielding a beam size of about  $(1.5 \times 2.5) \text{ mm}^2$  at the sample position. Although only part of this rather large beam is accepted by the analyser (since the analyser focal point and beam size do not match), the observed count rates were already sufficient for core level studies on multi-layered materials. The excitation energy was set to 3919.5 keV, the overall energy resolution (monochromator+spectrometer) was about 700 meV. We have performed HAXPES-LMD of pinned MnIr-CoFe thin film multilayers. This system is a promising candidate for tunnel magnetoresistive devices. The sample composition was as follows: MgO (001) substrate / MgO buffer layer (10 nm) /  $\text{Ir}_{78}\text{Mn}_{22}$  (10 nm) / CoFe (3 nm) / MgO barrier (2 nm) /  $\text{AlO}_x$  (1 nm). The IrMn layer was used for exchange biasing to keep the CoFe layer remanently magnetised. In so far the layer stack corresponds to the fixed-magnetization part of a tunnel junction.

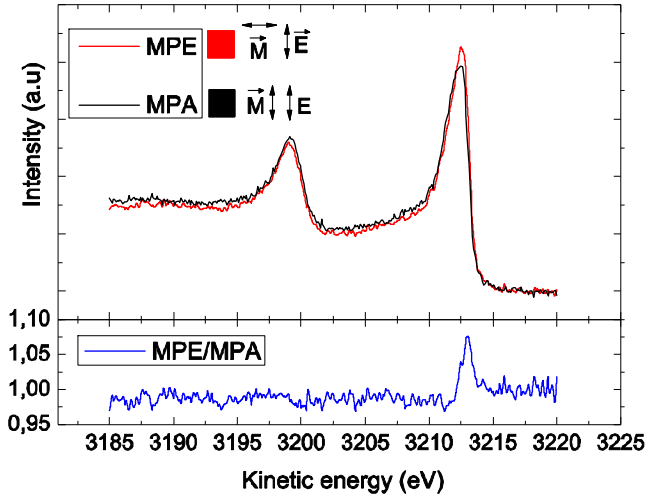


Fig. 2. (top panel) Fe  $2p$  photoelectron spectra measured with polarisation vector  $E$  parallel and perpendicular to the magnetisation direction  $M$  of the sample. (bottom panel) HAXPES-LMD given by intensity ratio of two perpendicular geometries.

In photoemission, the LMD appears only in the angular distribution of the emitted photoelectrons (LMDAD). Due to the degeneracy of the final, free electron states it vanishes in the angular integrated mode. This is fundamentally different from the LMD in soft X-ray photo absorption (XLMD) where the final states are unoccupied states of the crystal. Figure 2 (top panel) shows the Fe  $2p$  core-level spectra measured for the sample magnetization oriented parallel (MPA) and perpendicular (MPE) to the polarisation direction of the synchrotron beam. The Fe  $2p$  core-level LMD is defined as the intensity ratio of MPE and MPA [7]. The maximum HAXPES-LMD effect is obtained for the Fe  $2p_{3/2}$  state measured with

polarisation vector E parallel versus E perpendicular to the magnetisation direction M, as shown in Figure 2 (bottom panel). The HAXPES-LMD value observed for Fe  $2p_{3/2}$  is about 8%. Co  $2p_{3/2}$  and Mn  $2p_{3/2}$  core levels showed 5% and -2% values of HAXPES-LMD, respectively. Mn has a negative dichroism value, because it couples anti-ferromagnetically to Fe and Co. The non-magnetic Ir showed no dichroism. The LMD effect has a  $\cos^2\theta$  dependence, where  $\theta$  is the angle between E and M. This easily gives us information about the magnetisation direction with respect to the polarisation direction of the synchrotron beam.

In conclusion, we have shown that HAXPES-LMD technique can be applied to study the magnetic properties of buried layers in an element specific way. In particular, this report demonstrates that HAXPES-LMD can give an information about the relative orientation of the magnetisation with respect to the polarisation direction of the synchrotron beam.

We thank to Prof. Masafumi Yamamoto (Hokkaido University, Sapporo, Japan) for providing the CoFe-IrMn samples. Financial support by the BMBF (05KS7UM1) is gratefully acknowledged.

- [1] I. Lindau, P. Pianetta, S. Doniach, and W. E. Spicer, *Nature* **250**, 214 (1974).
- [2] W. Drube, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **547**, 87 (2005).
- [3] K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, et al., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1005 (2003).
- [4] A. Sekiyama and S. Suga, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137**, 681 (2004).
- [5] S. Thiess, C. Kunz, B. C. C. Cowie, T. L. Lee, M. Renier, and J. Zegenhagen, *Solid State Commun.* **132**, 589 (2004).
- [6] P. Torelli, M. Sacchi, G. Cautero, M. Cautero, B. Kras-tanov, P. Lacovig, P. Pittana, R. Sergo, R. Tommasini, A. Fondacaro, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005).
- [7] J. Morais, G. H. Fecher, R. Denecke, J. Liesegang, and C. S. Fadley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114116**, 783 (2001)