

## МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 535.37:548

### ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІВ $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$ І $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$ В РАЗІ ФОТОННОГО ЗБУДЖЕННЯ

С. Новосад, Л. Костик, І. Новосад, А. Лучечко, М. Партика, Т. Теплий

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
Україна, 79000, Львів, вул. Університетська, 1;  
[novosadss@rambler.ru](mailto:novosadss@rambler.ru)*

Виконано порівняльний аналіз результатів дослідження люмінесценції кристалів  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  і  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  у разі синхротронного та оптичного збуджень. У випадку збудження фотонами в ділянці 88 нм (14,09 еВ) люмінесценція слабколегованого кристала  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  при 8 К головню зумовлена центрами, характерними для  $\text{PbWO}_4$ . У сильнолегованому кристалі  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  у разі збудження синхротронним випромінюванням у ділянці фундаментального поглинання при 10 К на фоні світіння матриці простежується люмінесценція, зумовлена йонами  $\text{Tb}^{3+}$ . З розглянутих літературних даних та отриманих результатів випливає, що матрична люмінесценція  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  і  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  зумовлена автолокалізованими і локалізованими на дефектах екситонами. Низькотемпературну люмінесценцію цих кристалів ефективно збуджує синхротронне випромінювання в ділянці довгохвильового краю фундаментального поглинання і в ділянці фотонного помноження. У разі оптичного збудження кристалів  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  і  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  у ділянці домішкового поглинання при 300 К спостерігають головню люмінесценцію йонів  $\text{Tb}^{3+}$ , яка зумовлена переходами в межах  $4f^8$ -конфігурації зі збуджених станів  $^5\text{D}_4$  на рівні  $^7\text{F}_j$ . Відмінність у катіонному складі й зниження симетрії кристалічної структури матриці досліджених вольфраматів з тетрагональної на моноклінну не приводить до зміни закономірностей випромінювання йонів тербію.

*Ключові слова:* кристали  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  і  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$ , синхротронне збудження, люмінесценція, рекомбінаційні процеси, центри світіння.

Негігроскопічні й хімічно інертні кристали  $\text{PbWO}_4$ , що мають високу густину і короткий час загасання, використовують у фізиці високих енергій [1, 2]. Радіаційно- і хімічно стійкі скінтілятори на основі вольфрамату кадмію застосовують у рентгенівських комп'ютерних томографах для реєстрації  $\gamma$ -випромінювання та повільних нейтронів [1, 3, 4]. Вольфрамат свинцю належить до структурного типу шееліту (тетрагональна сингонія, просторова група  $14_1/a$ ) [5]. Вольфрамат кадмію має структуру типу вольфраміту (моноклінна сингонія, просторова група  $P2_1/C$ ) [6, 7].

При 300 К край оптичного поглинання  $\text{PbWO}_4$  є поблизу 320 нм [8]. Спектри люмінесценції неактивованого  $\text{PbWO}_4$  – це суперпозиція декількох елементарних смуг, відносна інтенсивність яких залежить від умов кристалізації, чистоти і відхилення від стехіометричного складу [1–3, 9]. Голубу смугу випромінювання  $\text{PbWO}_4$  з максимумом близько 420 нм приписано центрам  $(\text{WO}_4)^{2-}$  у регулярній ґратці, зелену смугу з максимумом у

ділянці 480–520 нм – комплексу  $\text{WO}_3$ , сформованого поблизу дефекту (можливо, F-центра) [1]. У процесі дії іонізуючого випромінювання діркові стани в неактивованому  $\text{PbWO}_4$  можуть виникати як на йонах  $\text{Pb}^{2+}$ , так і на йонах  $\text{O}^{2-}$  [1, 10–12]. Смуги поглинання  $\text{PbWO}_4$  з максимумами близько 350, 424, 514 і 688 нм віднесені до діркових центрів  $\text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{O}^-$  і до електронних центрів  $\text{F}^+$  та F, відповідно [9, 13, 14].

За кімнатної температури край оптичного поглинання  $\text{CdWO}_4$  перебуває поблизу 325 нм (3,8 еВ) [7]. У спектральному складі люмінесценції  $\text{CdWO}_4$ , крім основної смуги власного випромінювання при 496 нм, простежується декілька слабких смуг, зумовлених дефектами [15, 16]. У [17] з'ясовано, що в процесі опромінення в кристалах  $\text{CdWO}_4$ , крім  $\text{O}^-$  діркових центрів, також фіксують утворення вакансій кисню і F-центрів. Смуги 480 і 560 нм зачислено до кисневих вакансій, що захопили електрони (F- і  $\text{F}^+$ -центри). Легування вольфраму кадмію домішкою літію приводить до збільшення прозорості й світлового виходу сцинтилятора внаслідок зменшення дефектів, відповідальних за центри забарвлення й захоплення [17].

Раніше [8, 18–20] виявлено, що легування  $\text{PbWO}_4$  домішкою  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  спричиняє появу люмінесценції, зумовленої  $f-f$ -переходами в йонах  $\text{Tb}^{3+}$  і модифікацію кривих термостимульованої люмінесценції. У цих кристалах фотостимульована люмінесценція виникає на електронній стадії рекомбінаційного процесу в разі фотодокалізації електронів на першій стадії головню з F-центрів, які входять до складу асоційованих пар  $[\text{Pb}^{3+}+(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$ , а на другій стадії – переважно з F-центрів [20–22]. Легування  $\text{CdWO}_4$  домішкою  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  приводить до послаблення рентгенолюмінесценції матриці та появи випромінювання йонів  $\text{Tb}^{3+}$ . Додавання до  $\text{CdWO}_4:\text{Tb}$  домішки  $\text{Li}_2\text{O}$  зумовлює збільшення виходу люмінесценції, у цьому разі  $\text{Li}^+$ , як іон-компенсатор надлишкового заряду  $\text{Tb}^{3+}$ , практично не впливає на спектральний склад світіння [23]. Про результати дослідження спектральних характеристик низькотемпературної люмінесценції  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  і  $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$  у разі синхротронного збудження в ділянці фундаментального поглинання ми повідомили в працях [19, 23, 24]. Нижче продовжено початі раніше дослідження, зокрема, виконано порівняльний аналіз люмінесцентних властивостей кристалів  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  і  $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$  у випадку збудження синхротронним випромінюванням у ділянці фундаментального поглинання і в разі оптичного збудження в домішковій ділянці для вивчення впливу відмінності в катіонному складі, симетрії кристалічної структури і легування на спектри збудження люмінесценції і спектральний склад світіння.

**Методика експерименту.** Для дослідження використовували кристали  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  і  $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$ , вирощенні методом Чохральського [25]. У ході отримання кристалів  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  домішку  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  вводили в шихту в кількості  $\sim 0,01$  мас. %. Зразки для дослідження вирізали алмазним диском у вигляді плоскопаралельних пластин розміром  $\sim 12 \times 12 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Кристалічні пластини шліфували та полірували алмазними пастами до досягнення оптично якісної поверхні. У випадку вирощування кристала  $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$ , сполуки  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  і  $\text{Li}_2\text{O}$  вводили в шихту в кількості 1 і 10 мас. %, відповідно. Зразки товщиною 1–2 мм і діаметром 15–17 мм, отримували сколюванням кристала в площині (010). Спектральні характеристики люмінесценції отриманих кристалів досліджували з використанням синхротронного випромінювання на станції SUPERLUMI в лабораторії HASYLAB (Гамбург, Німеччина) [26]. Реєстрація люмінесценції кристалів, які кріпили на держаку гелієвого кріостата, виконували в часово-інтегрованому режимі за допомогою фотопомножувача HAMAMATSU R6358P через вторинний монохроматор-спектрограф ARC “Spectra Pro 308”. Спектри збудження люмінесценції  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  в енергетич-

ному діапазоні 3,8–20,65 еВ за температури 8 К і  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  в енергетичному діапазоні 3,8–25 еВ за температури 10 К вимірювали за допомогою первинного монохроматора з фокусною відстанню 2 м і коректували на інтенсивність потоку падаючих фотонів. Люмінесцентні властивості кристалів за температури 300 К досліджували на спектрофлуориметрі СМ 2203 в спектральному діапазоні 220–820 нм. Як джерело оптичного збудження використовували ксенонову короткодугову лампу ДКсШ-150-3.

Раніше [19] з'ясовано, що за температури 300 К в спектрі люмінесценції у випадку збудження кристала  $\text{PbWO}_4$  з малим вмістом домішки  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (0,01 мас. %) синхротронним випромінюванням з ділянки 88 нм на фоні світіння матриці з максимумом у ділянці 480 нм виявляється слабка активаторна смуга 550 нм. Зниження температури матеріалу до 8 К приводить до гасіння світіння йонів  $\text{Tb}^{3+}$  і збільшення приблизно на порядок виходу люмінесценції, характерної для основи кристала. За цієї температури спектр матричної люмінесценції представлений широкою асиметричною неелементарною смугою з максимумом при 435 нм (рис. 1, *a*). З урахуванням результатів праці [19] визначено, що цей спектр може бути представлений суперпозицією елементарних смуг гаусової форми з максимумами близько 420, 475 і 530 нм. У разі оптичного збудження  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  поблизу краю поглинання в ділянці 330 нм у спектрі люмінесценції за температури 300 К простежується ряд ліній, зумовлених електронними переходами  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3,2}$  в іонах  $\text{Tb}^{3+}$  (див. рис. 1, *b*). Аналогічні особливості виявляються в спектрах світіння у випадку збудження кристала випромінюванням азотного лазера в ділянці 337,1 нм при 300 К.

У разі лазерного збудження  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  за температури 90 К, крім ефективної люмінесценції, пов'язаної з електронними переходами  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  в  $\text{Tb}^{3+}$ , у спектрі випромінювання матриці простежуються елементарні смуги з максимумами близько 530 і 650 нм [19].

Під час збудження  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  фотонами з довжиною хвилі 90 нм спектр люмінесценції представлений широкою неелементарною смугою матриці з максимумом близько 490 нм, на довгохвильовому спаді якої простежуються вузька смуга 550 нм і декілька слабо інтенсивних смуг у ділянці максимуму спектра й у ділянці 580–680 нм, зумовлених домішкою тербію (рис. 2, *a*). Аналогічні особливості характерні для спектра світіння в разі збудження кристала фотонами з довжиною хвилі 230 нм [23]. Отримані спектри низькотемпературної люмінесценції  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  мають форму, подібну до форми спектрів високотемпературної люмінесценції  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  в разі збудження фотонами з довжиною хвилі 88 нм [19]. Спектри світіння матриці кристала  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  [23] подібні до спектрів світіння нелегованого  $\text{CdWO}_4$  за температури 10 К у разі збудження синхротронним випромінюванням у ділянці 110 нм (11,27 еВ) [27]. У випадку збудження поліактивованого кристала фотонами з довжиною хвилі 305 нм у спектрі люмінесценції на фоні світіння матриці простежується низка груп ліній, зумовлених електронними переходами  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3,2}$  в іонах  $\text{Tb}^{3+}$  (див. рис. 2, *b*). За температури 300 К у випадку оптичного збудження  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  у ділянці 345 нм, аналогічно як у  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$ , виявляється тільки випромінювання, зумовлене переходами  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  в  $\text{Tb}^{3+}$ .

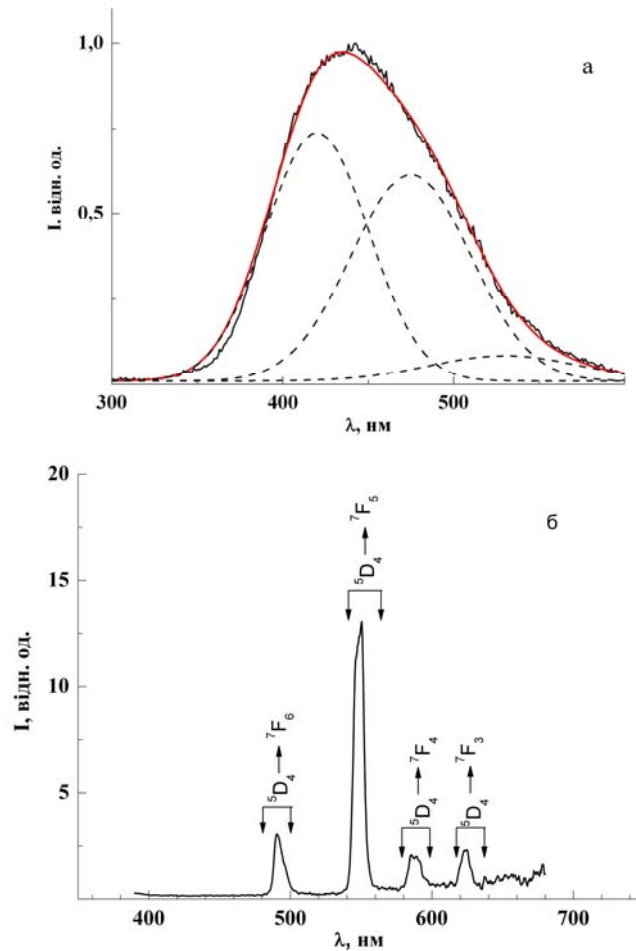


Рис. 1. Спектри люмінесценції кристала  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  за температури 8 К у разі збудження фотонами з довжиною хвилі 88 нм (а) і за температури 300 К у разі збудження фотонами з довжиною хвилі 330 нм (б).

Штриховою лінією позначено розклад спектра світіння на елементарні смуги у вигляді гаусіанів.

Спектр збудження люмінесценції  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  для максимуму люмінесценції при 420 нм зображений на рис. 3, а. Світіння кристала ефективно збуджують довгохвильовим синхротронним випромінюванням у ділянці краю власного поглинання, де виявляються максимуми близько 275 і 297 нм. У разі зменшення довжини хвилі фотонного збудження до 130 нм інтенсивність свічення  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  суттєво послаблюється. Подальше зменшення довжини хвилі збудження до 60 нм призводить до зростання інтенсивності люмінесценції кристала. Цей спектр збудження люмінесценції нагадує спектр збудження власного світіння в разі синхротронного збудження в ділянці фундаментального поглинання нелегованого  $\text{PbWO}_4$  при 8 К [28].

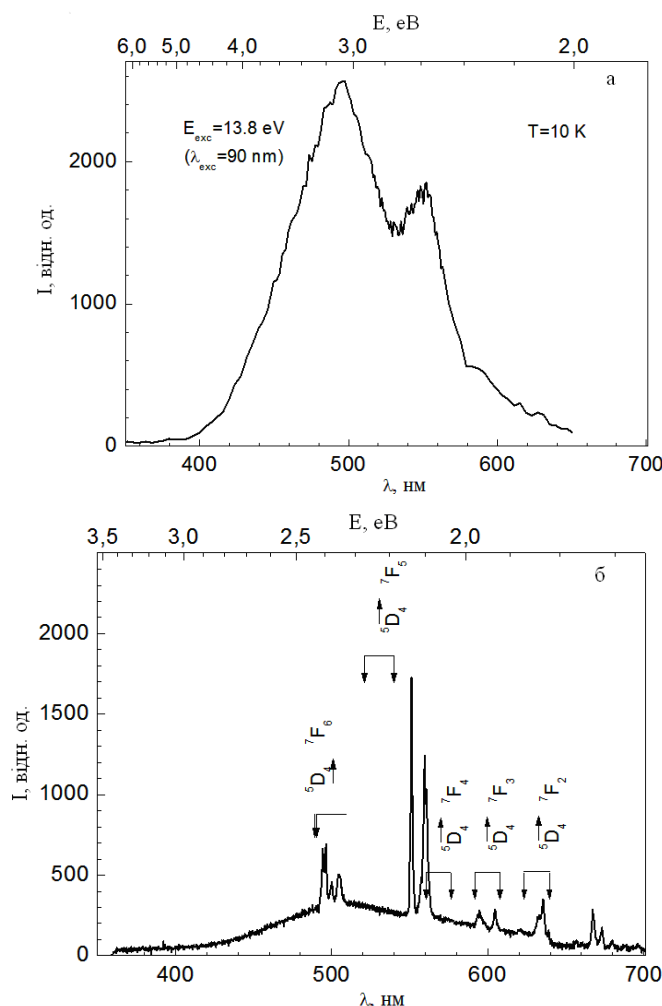


Рис. 2. Спектри люмінесценції кристала  $CdWO_4:Tb,Li$  у разі збудження фотонами з довжиною хвилі 90 (а) і 305 нм (б).

Особливістю спектра збудження люмінесценції 496 нм в  $CdWO_4:Tb,Li$ , виміряного при 10 К (див. рис. 3, б), є те, що він містить основний максимум близько 300 нм у ділянці довгохвильового краю власного поглинання. Зі зменшенням довжини хвилі синхротронного випромінювання від 300 до 150 нм ефективність збудження люмінесценції суттєво послаблюється. Подальше зменшення довжини хвилі фотонного випромінювання до 50 нм призводить до зростання виходу люмінесценції. У цьому випадку в короткохвильовій ділянці спектра, окрім декількох слабких максимумів, простежується основний максимум при 54 нм. Цей спектр  $CdWO_4:Tb,Li$  в загальних рисах нагадує спектр збудження люмінесценції кристала  $PbWO_4:Tb$  (див. рис. 3, а).

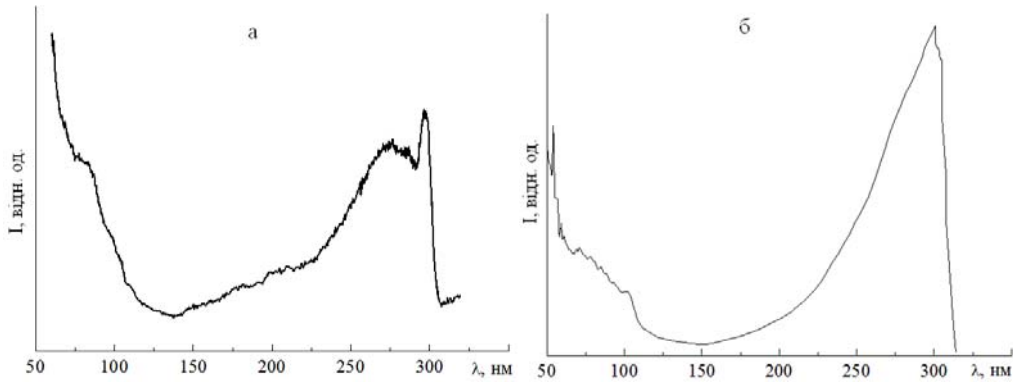


Рис. 3. Спектри збудження світіння 420 нм кристала  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  при 8 К (а) і 496 нм кристала  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  при 10 К (б).

Порівняння отриманих експериментальних результатів для  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$  та  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  та зіставлення їх з літературними даними [1–3, 12, 15–17, 25, 27–31] засвідчує, що вплив відмінності в катіонному складі й симетрії кристалічної структури слабо відображається на електронних збудженнях кристалів, створених синхротронним збудженням у ділянці фундаментального поглинання за низької температури. За смугу збудження люмінесценції в  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  при 297 нм, яка міститься в ділянці довгохвильового краю власного поглинання, відповідають екситони, зумовлені переходами з перенесенням заряду від  $\text{O}^{2-}$  до  $\text{W}^{6+}$  у комплексі  $\text{WO}_4^{2-}$  [19]. Різке зростання поглинання фотонного випромінювання в ділянці фундаментального краю призводить до появи збудження люмінесценції екситонів з максимумом 275 нм, які формуються рекомбінаційним процесом. Значне послаблення ефективності збудження люмінесценції зі зменшенням довжини хвилі фотонного випромінювання від 270 до 140 нм спричинене зменшенням глибини проникнення синхротронного випромінювання в кристал і, відповідно, зростання частки безвипромінювального розпаду електронних збуджень поблизу поверхні [15, 29]. Спостережуване зростання виходу люмінесценції за подальшого зменшення довжини хвилі синхротронного збудження можна пов'язати з ефектом фотонного помноження [15, 29] і, можливо, з особливостями зонної структури вольфрамату свинцю.

Спостережувані аналогічні особливості в спектральних характеристиках люмінесценції досліджених кристалів дають підстави вважати, що в разі збудження  $\text{CdWO}_4:\text{Tb,Li}$  синхротронним випромінюванням з довжиною хвилі 300 нм переважно відбуваються оптичні переходи, пов'язані з перенесенням заряду від кисню в зону провідності на стани, які генетично пов'язані з  $5d$  станами вольфраму, що призводить до ефективного створення екситонів, автолокалізованих на комплексах  $\text{WO}_6$ . Висока інтенсивність прямого збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів у цьому матеріалі за температури 10 К свідчить про відсутність бар'єра для автолокалізації або його мале значення. У разі збудження фотонами з довжиною хвилі до 250 нм люмінесценція матриці кристала виникає за умов попереднього зв'язування електрона і дірки в екситон. Характерний “провал” у спектрі збудження в ділянці менших довжин хвиль до 150 нм зумовлений

збільшення частки безвипромінювального розпаду електронних збуджень поблизу поверхні. Структура спектра збудження в ділянці фотонного помноження 50–115 нм може бути зумовлена особливостями зонної структури матеріалу [15, 32].

Збільшення інтенсивності власної люмінесценції  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  зі зниженням температур від 300 до 8 К може бути спричинене тим, що збільшується ймовірність для розділених електрона і дірки зв'язатися в екситон, оскільки зі зниженням температури зменшується довжина пробігу носіїв заряду по кристалі й збільшується ефективний радіус рекомбінаційної сфери [15]. У [19] висловлено припущення, що в разі синхротронного збудження низькотемпературне випромінювання основи кристала  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  у смугах з максимумами близько 420, 475, 530 і 650 нм має екситонне походження і виникає в  $\text{WO}_4^{2-}$  групах, які локалізовані в регулярних вузлах, та біля дефектних комплексів  $[\text{Pb}^{2+}(\text{WO}_3-\text{F})]$ ,  $[\text{Pb}^{2+}(\text{WO}_3-\text{F}^+)]$  і  $[\text{Pb}^{2+}(\text{WO}_3-\text{F}^{2+})]$ , де  $\text{F}^{2+}$  є аналогом  $\text{F}^+$ -центра в лужно-галоїдних кристалах [33]. Температурне гасіння власної люмінесценції в  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$  може бути спричинене термостимульованим руйнуванням екситонів  $(\text{WO}_4^{2-})^*$ , безвипромінювальною релаксацією електронних збуджень та їхнім перезахопленням дефектними й активаторними центрами [16].

Отримані результати з дослідження люмінесценції  $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$  узгоджуються з даними праць [15, 27, 30], де досліджено низькотемпературну люмінесценцію кристалів  $\text{CdWO}_4$  у разі синхротронного та оптичного збуджень. Автори [30] з'ясували, що спектр люмінесценції  $\text{CdWO}_4$  при 4,2 К у разі оптичного збудження в ділянці фундаментального поглинання при 275 нм має широкую асиметричну смугу 488 нм. У разі збудження світлом з довжиною хвилі 360 нм з ділянки, що розміщена біля довгохвильового краю власного поглинання, реєструють широку смугу люмінесценції з максимумом близько 565 нм. З аналізу отриманих результатів і даних літератури [15, 27, 30, 34] випливає, що спектр низькотемпературної люмінесценції  $\text{CdWO}_4$  є суперпозицією не менше чотирьох елементарних смуг, зумовлених власними і дефектними центрами. У [23] доведено, що спектр матричної люмінесценції  $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$  може бути представлений суперпозицією елементарних смуг гаусової форми з максимумами близько 454, 502 і 600 нм. Дотримуючись висловленого в [19] погляду щодо природи смуг випромінювання в  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$ , можна припустити, що низькотемпературна люмінесценція в індивідуальних смугах  $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$  також має екситонне походження і виникає в  $\text{WO}_6^{6-}$  групах, локалізованих у регулярних вузлах і біля дефектних комплексів, що містять катіонні й аніонні вакансії, а також центри F-типу.

На підставі кристалографічних міркувань (іонні радіуси  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  – 1,25; 0,65 і 1,04 Å, відповідно) можна вважати, що йон  $\text{Tb}^{3+}$  входить у кристалічну ґратку  $\text{PbWO}_4$  за механізмом гетеровалентного ізоморфізму, заміщаючи йон  $\text{Pb}^{2+}$ . Оскільки досліджувані кристали вирощували без уведення іона-компенсатора, то проблему компенсації надлишкового додаткового заряду можна було вирішити завдяки утворенню однієї вакансії  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{V}_{\text{Pb}}$ ) на два йони  $\text{Tb}^{3+}$ . У випадку повної локальної компенсації надлишкового заряду швидше всього в найближчій один до одного позиції  $\text{Pb}$  утворюється асоціативний центр  $\text{Tb}^{3+}-\text{V}_{\text{Pb}}-\text{Tb}^{3+}$  [8]. Ефективніша реєстрація активаторної люмінесценції в  $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$ , ніж у  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$ , за низьких температур може бути зумовлена більшим вмістом іонів  $\text{Tb}^{3+}$ , а також тим, що домішка  $\text{Li}^+$  призводить до збільшення розчинності легувальної домішки тербію в вольфраматі кадмію. У цьому випадку утворюються асоціати  $\text{Tb}^{3+}-\text{Li}^+$ , які є ефективними центрами локалізації електронних збуджень [23].

Зміна локального оточення центрів  $Tb^{3+}$ , зниження симетрії структури матриці в ряді  $PbWO_4:Tb$  і  $CdWO_4:Tb,Li$  з тетрагональної на моноклінну та вплив катіонних станів  $Pb$  і  $Cd$  не приводять до зміни закономірностей світіння активного йона тербію. У цих вольфраматах простежується люмінесценція  $Tb^{3+}$ , зумовлена переходами в межах  $4f^8$ -конфігурації зі збудженого стану  $^5D_4$  на рівні  $^7F_1$ -мультиплету. У цьому разі максимум випромінювання спостерігають у ділянці зеленого дублету (перехід  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ). У випадку збудження кристала синхротронним випромінюванням з довжиною хвилі до 250 нм активаторна рекомбінаційна люмінесценція виявляється головно в смузі 550 нм, яка пов'язана з цим переходом. Смуги, зумовлені переходами зі збудженого  $^5D_4$ -стану на рівні  $^7F_{6,4,3,2}$ , на фоні світіння матриці виявляються слабо.

За температури 300 К у випадку оптичного збудження  $PbWO_4:Tb$  поблизу краю поглинання в ділянці 330 нм і  $CdWO_4:Tb,Li$  у ділянці 345 нм випромінювання, зумовлене переходами  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  у  $Tb^{3+}$ , виникає внаслідок прямого збудження активаторних центрів [8, 25]. Низькотемпературну люмінесценцію йонів  $Tb^{3+}$  у разі синхротронного збудження в  $CdWO_4:Tb,Li$  сенсифікують ґраткові процеси [25]. У випадку опромінення кристала фотонами в ділянці максимуму спектра збудження при 300 нм домінує екситонний механізм збудження люмінесценції йонів  $Tb^{3+}$ . Активаторна люмінесценція матеріалу в разі збудження фотонами з меншою довжиною хвилі головно виникає внаслідок електронно-діркового механізму передавання енергії від матриці.

Отже, з розглянутих експериментальних результатів і літературних даних випливає, що низькотемпературну люмінесценцію досліджених кристалів  $PbWO_4:Tb$  і  $CdWO_4:Tb,Li$  ефективно збуджує синхротронне випромінювання в ділянці довгохвильового краю фундаментального поглинання і в ділянці фотонного помноження. У ділянці 295–300 нм характерне пряме збудження екситонів на вольфраматних комплексах  $WO_4$  і  $WO_6$ . Значне послаблення ефективності збудження люмінесценції зі зменшенням довжини хвилі синхротронним випромінюванням від краю поглинання до початку помноження електронних збуджень спричинене збільшенням частки безвипромінювального розпаду електронних збуджень поблизу поверхні. Матрична низькотемпературна люмінесценція  $PbWO_4:Tb$  і  $CdWO_4:Tb,Li$  зумовлена автолокалізованими і локалізованими на дефектах екситонами. У кристалах простежується люмінесценція йонів  $Tb^{3+}$ , зумовлена переходами в межах  $4f^8$ -конфігурації зі збуджених станів  $^5D_4$  на рівні  $^7F_1$ . Зміна локального оточення центрів  $Tb^{3+}$ , зниження симетрії структури матриці в ряді  $PbWO_4:Tb$  і  $CdWO_4:Tb,Li$  з тетрагональної на моноклінну та вплив катіонних станів  $Pb$  і  $Cd$  не приводять до зміни закономірностей світіння активаторного йона тербію.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Глобус М. Е. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы / М. Е. Глобус, Б. В. Гринев. – Харьков : Акта, 2001.
2. Атрощенко Л. В. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе / Л. В. Атрощенко, С. Ф. Бурачас, Л. П. Гальчинецкий [и др.], [под общей ред. В. Д. Рыжикова]. – Киев : Наук. думка, 1998.
3. Викторов Л. В. Неорганические сцинтилляционные материалы / Л. В. Викторов, В. М. Скориков, В. М. Жуков, Б. В. Шульгин // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27, вып. 10. – С. 2005–2029.



4. *Nagornaya L. L.* Scintillators based on compound oxides for detection of ionic radiation / L. L. Nagornaya // Nucl. Tracks. Radiat. Meas. – 1993. – Vol. 21, N 1. – P. 15–18.
5. *Плахов Г. Ф.* Кристаллическая структура  $\text{PbWO}_4$  / Г. Ф. Плахов, Е. А. Победимская, М. А. Симонов, Н. В. Белов // Кристаллография. – 1970. – Т. 15, вып. 5. – С. 1067–1068.
6. *Norell D. I.* Phase relation and crystal structures of Zn and Cd tungstate / D. I. Norell, I. S. Cantrell, L. I. Chang // J. Amer. Ceram. Soc. – 1980. – Vol. 63, N 5–6. – P. 261–264.
7. *Chirila M. M.* Photoluminescence study of cadmium tungstate crystals / M. M. Chirila, K. T. Stevens, H. J. Murphy, N. C. Giles // J. of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – Vol. 61. – P. 675–681.
8. *Kostyk L. V.* Spectroscopic properties of  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$  crystals / L. V. Kostyk, A. E. Nosenko, S. S. Novosad, I. V. Kayun // Functional Materials. – 2003. – Vol. 10, N 1. – P. 125–129.
9. *Nikl M.* Wide band gap scintillation materials: progress in the technology and material understanding / M. Nikl // Phys. Stat. Sol. (a). – 2000. – Vol. 178, N 2. – P. 595–620.
10. *Nikl M.* Radiation induced formation of color centers in  $\text{PbWO}_4$  single crystals / M. Nikl, K. Nitsch, S. Vaccaro [et al.] // J. of Applied Physics. – 1997. – Vol. 82, N 11. – P. 5758–5762.
11. *Laguta V. V.* Polaronic  $\text{WO}_4^{3-}$  centres in  $\text{PbWO}_4$  single crystals / V. V. Laguta, J. Rosa, M. I. Zaritskii [et al.] // J. of Physics Condensed Matter. – 1998. – Vol. 10. – P. 7293–7302.
12. *Kim T.* Luminescence properties of annealed  $\text{PbWO}_4$  single crystals / T. Kim, D. E. Hole, P. D. Townsend [et al.] // Physica Status Solidi (c). – 2005. – Vol. 2, N 1. – P. 564–567.
13. *Kim T.* Optical properties of annealed lead–tungstate single crystals / T. Kim // J. of the Korean Physical Society. – 2005. – Vol. 46, N 6. – P. 1371–1374.
14. *Li W.* Complex color centers in ultraviolet–light irradiated  $\text{PbWO}_4$  single crystal / W. Li, T. B. Tang, X. Feng // J. of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87, N 11. – P. 7692–7695.
15. *Ржевская О. В.* Оптические и люминесцентные свойства монокристаллов  $\text{CdWO}_4$  и  $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$  / О. В. Ржевская, Д. А. Спасский, В. Н. Колобанов [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104, вып. 3. – С. 415–422.
16. *Nagirny V.* Study of oriented  $\text{CdWO}_4$  scintillating crystals using synchrotron radiation / V. Nagirny, E. Feldbach, L. Jönsson [et al.] // Radiation Measurements. – 2001. – Vol. 33. – P. 601–604.
17. *Тупицына И. А.* Влияние дефектов на радиационно-индуцированные процессы в цинтиляционных кристаллах вольфрамата кадмия / И. А. Тупицына, Б. В. Гринев, Л. Л. Нагорная // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – Вып. 4–2. – С. 145–149.
18. *Kostyk L.* Influence of the illumination on thermoluminescence properties of  $\text{PbWO}_4$  / L. Kostyk, S. Novosad // Radiation Measurements. – 2004. – Vol. 38. – P. 711–714.
19. *Новосад С. С.* Люминесценция кристаллов  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$ , возбуждаемых синхротронным и лазерным излучением при различных температурах / С. С. Новосад, Л. В. Костык, И. С. Новосад // Журн. прикл. спектроскопии. – 2011. – Т. 78, вып. 4. – С. 595–600.
20. *Новосад С. С.* Термо- и фотостимулированные процессы в кристаллах  $\text{PbWO}_4$  при низких температурах / С. С. Новосад, Л. В. Костык, И. С. Новосад, И. М. Сольский // Журн. прикл. спектроскопии. – 2010. – Т. 77, вып. 5. – С. 789–792.

21. *Новосад С.* Випромінювальні рекомбінаційні процеси в кристалах  $\text{PbWO}_4$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$  за низьких температур / С. Новосад, Л. Костик, І. Новосад, І. Сольський // Теоретична електротехніка. – 2010. – вип. 61. – С. 135–146.
22. *Novosad S.* Recombination Processes in  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$  Crystals / S. Novosad, L. Kostyk, I. Novosad, O. Tsvetkova // Acta Phys. Polonica A. – 2010. – Vol. 117, N 1. – P. 143–145.
23. *Novosad S. S.* The luminescence of  $\text{CdWO}_4:\text{Tb}$ ,  $\text{Li}$  crystals under synchrotron excitation at 10 K / S. S. Novosad, L. V. Kostyk, I. S. Novosad [et al.] // Acta Physica Polonica A. – 2012. – Vol. 122, N 4. – P. 717–720.
24. *Novosad S.* The Luminescence of  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  and  $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$  Crystals at Synchrotron Excitation / S. Novosad, L. Kostyk, I. Novosad, A. Luchechko // Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE–2012) (September 3–7). – Lviv, 2012. – P 243–244.
25. *Лимаренко Л. Н.* Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов / Л. Н. Лимаренко, А. Е. Носенко, М. В. Пашковский, Д.–Л. Л. Фугорский. – Львов : Вища школа, 1978. – 160 с.
26. *Zimmerer G.* Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB / G. Zimmerer // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 1991. – Vol. 308, N 1–2. – P. 178–186.
27. *Nagirny V.* Excitonic and recombination processes in  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{CdWO}_4$  scintillators under synchrotron irradiation / V. Nagirny, E. Feldbach, L. Jonsson [et al.] // Radiation Measurements. – 1998. – Vol. 29, N 3–4. – P. 247–250.
28. *Solskii I. M.* Scintillation parameters of large-size  $\text{PbWO}_4$  crystals / I. M. Solskii, A. V. Gektin, M. V. Korzhik [et al.] // Functional materials. – 1999. – Vol. 6, N 2. – P. 349–353.
29. *Гурвич А. М.* Возбуждение люминесценции вольфраматов в области фундаментального поглощения с использованием синхротронного излучения / А. М. Гурвич, Б. Н. Мелешкин, В. В. Михайлин, А. Г. Хунджуа // Журн. прикл. спектроскопии. – 1974. – Т. 20, вып. 4. – С. 645–648.
30. *Lammers M. J. J.* The luminescence of cadmium tungstate / M. J. J. Lammers, G. Blasse, D. S. Robertson // Phys.Stat.Sol.(a). – 1981. – Vol. 63, N 2. – P. 569–572.
31. *Ovechkin A. E.* Luminescence of  $\text{ZnWO}_4$  and  $\text{CdWO}_4$  crystals / A. E. Ovechkin, V. D. Ryzhikov, G. Tomylaitis, A. Zukauskas // Phys.Stat. Sol.(a). – 1987. – Vol. 103, N 2. – P. 285–290.
32. *Fujita M.* Optical anisotropy and electronic structures of  $\text{CdMoO}_4$  and  $\text{CdWO}_4$  crystals : Polarized reflection measurements, x-ray photoelectron spectroscopy, and electronic structure calculations / M. Fujita, M. Kitaura, V. B. Mikhailik // Phys. rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 155118-1–155118-7.
33. *Парфианович И. А.* Электронные центры окраски в ионных кристаллах / И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина. – Иркутск : Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1977.
34. *Батенчук М. М.* Красный компонент свечения в  $\text{CdWO}_4$   $\text{ZnWO}_4$  / М. М. Батенчук // Физ. электроника. – 1985. – Т. 30. – С. 111–114.

Стаття: надійшла до редакції 18.09.2013,  
доопрацьована 08.10.2013,  
прийнята до друку 25.10.2013.

**LUMINESCENCE OF PbWO<sub>4</sub>: Tb AND CdWO<sub>4</sub>: Tb, Li CRYSTALS  
AT THE PHOTON EXCITATION**

**S. Novosad, L. Kostyk, I. Novosad, A. Luchechko, M. Partyka, T. Teplyy**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
University st. 1, 79000 Lviv Ukraine,  
[novosadss@rambler.ru](mailto:novosadss@rambler.ru)*

The comparative analysis of the results of the luminescence study of PbWO<sub>4</sub>:Tb and CdWO<sub>4</sub>:Tb, Li crystals under synchrotron and optical excitations has been carried out in this work. In the case of excitation by photons in the region of 88 nm (14.09 eV) the luminescence of the weakly doped PbWO<sub>4</sub>: Tb crystal at 8 K is mainly due to the characteristics of the PbWO<sub>4</sub> centers. In the heavily doped CdWO<sub>4</sub>:Tb, Li crystal at the excitation of synchrotron radiation in the region of the fundamental absorption at 10 K, a luminescence caused by ions Tb<sup>3+</sup> has been observed on the background of matrix emission. From the reviewed literature data and the our results follows that matrix luminescence of PbWO<sub>4</sub>:Tb and CdWO<sub>4</sub>:Tb, Li is due to the self-trapped excitons localized on defects. Low-temperature luminescence of these crystals is being efficiently excited by synchrotron radiation in the region of long-wavelength fundamental absorption edge and in the region of photon multiplication. Mainly Tb<sup>3+</sup> luminescence, which is due to the transitions within the 4f<sup>8</sup>-configuration from the excited <sup>5</sup>D<sub>4</sub> states on the <sup>7</sup>F<sub>J</sub> level is observed by optical excitation of PbWO<sub>4</sub>: Tb and CdWO<sub>4</sub>: Tb, Li crystals in the range of the impurity absorption at 300 K. Differences in the cation composition and the lowering of crystal symmetry structure of the investigated tungstates from tetragonal to monoclinic not change the regularities of luminescence of terbium ions.

*Key words:* PbWO<sub>4</sub>: Tb and CdWO<sub>4</sub>: Tb, Li crystals, synchrotron excitation, luminescence, recombination processes, luminescence centers.

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ РЬWО<sub>4</sub>: ТЬ И СdWО<sub>4</sub>: ТЬ, LІ  
ПРИ ФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ**

**С. Новосад, Л. Костык, И. Новосад, А. Лучечко, М. Партыка, Т. Теплый**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Университетская, 1, 79000 Львов, Украина  
[novosadss@rambler.ru](mailto:novosadss@rambler.ru)*

Проведено сравнительный анализ результатов исследования люминесценции кристаллов РЬWО<sub>4</sub>:ТЬ и СdWО<sub>4</sub>:ТЬ, LІ при синхротронном и оптическом возбуждениях. В случае возбуждения фотонами в области 88 нм (14,09 эВ) люминесценция слаболегированного кристалла РЬWО<sub>4</sub>:ТЬ при 8 К в основном обусловлена центрами, характерными для РЬWО<sub>4</sub>. В сильнолегированном кристалле СdWО<sub>4</sub>:ТЬ, LІ при возбуждении синхротронным излучением в области фундаментального поглощения при 10 К на фоне свечения матрицы наблюдается люминесценция, обусловленная ионами ТЬ<sup>3+</sup>. Из рассмотренных литературных данных и полученных результатов следует, что матричная люминесценция РЬWО<sub>4</sub>: ТЬ и СdWО<sub>4</sub>: ТЬ, LІ обусловлена автолокализованными и локализованными на дефектах экситонами. Низкотемпературная люминесценция этих кристаллов эффективно возбуждается синхротронным излуче-

нием в области длинноволнового края фундаментального поглощения и в области фотонного умножения. При оптическом возбуждении кристаллов  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  и  $\text{CdWO}_4:\text{Tb}$ , Li в области примесного поглощения при 300 К наблюдается, в основном, люминесценция ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , обусловленная переходами в пределах  $4f^8$ -конфигурации из возбужденных состояний  $^5D_4$  на уровне  $^7F_1$ . Отличие в катионном составе и понижение симметрии кристаллической структуры матрицы исследованных вольфраматов с тетрагональной на моноклинную не приводит к изменению закономерностей излучения ионов тербия.

*Ключевые слова:* кристаллы  $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$  и  $\text{CdWO}_4:\text{Tb}$ , Li, синхротронное возбуждение, люминесценция, рекомбинационные процессы, центры свечения.