

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 535. 37: 548

ВИПРОМІНЮВАЛЬНІ РЕКОМБІНАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В КРИСТАЛАХ $PbWO_4$ І $PbWO_4:Tb^{3+}$ ЗА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР

С. Новосад¹, Л. Костик¹, І. Новосад¹, І. Сольський²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, 79000, Львів, Україна
novosadss@rambler.ru

²Науково-виробниче підприємство "КАРАТ",
вул. Стрийська, 207, 79031, Львів, Україна

Проаналізовано результати досліджень спектральних характеристик рентгено- і фотолюмінесценції, термо- і фотостимульованої люмінесценції, впливи довгохвильового випромінювання на криві термостимульованої люмінесценції в температурному інтервалі 90–295 К неактивованих і слабколегованих домішкою тербію кристалах вольфрамату свинцю. З розглянутих літературних даних і отриманих результатів випливає, що центри захоплення в досліджених кристалах головню зумовлені дефектами матриці. В процесі рентгенівського опромінення $PbWO_4$ і $PbWO_4:Tb^{3+}$ при 90 К, крім формування F^+ - і F -центрів, можливе утворення F^- -центрів біля іонів Pb^{3+} у разі заповнення вакансій кисню трьома електронами. Природа фоточутливого піка термостимульованої люмінесценції при 108 К пов'язана з комплексними центрами $[Pb^{3+}(WO_3+F^-)]$. Зроблено припущення, що фотостимульована люмінесценція в $PbWO_4:Tb^{3+}$ виникає в електронній стадії рекомбінаційного процесу в разі фотоделокалізації електронів на першій стадії переважно з F^- -центрів, які є в складі цих асоційованих пар, а на другій стадії – переважно з F -центрів. Оптичне і термічне руйнування центрів $[Pb^{3+}(WO_3+F^-)]$ приводить до появи випромінювальної анігіляції екситонів, що локалізуються на комплексах $[Pb^{2+}(WO_3+F)]$.

Ключові слова: кристали $PbWO_4$ і $PbWO_4:Tb^{3+}$, люмінесценція, рекомбінаційні процеси, центр світіння, центр захоплення.

Вольфрамати широко використовують для реєстрації іонізуючого випромінювання [1–4]. Серед цих сцинтиляторів $PbWO_4$ (PWO) має найвищу густину і швидкодію [1]. Спектрально-люмінесцентні та кінетичні властивості кристалів PWO значно залежать від умов кристалізації, чистоти вихідної сировини і відхилень від стехіометричного складу. Пастки для носіїв заряду, пов'язані з

дефектами та домішковими тривалентними рідкісноземельними йонами A^{3+} , впливають на випромінювальні процеси в сцинтиляторі [1–6].

Раніше [7–9] з'ясовано, що легування РВО йонами Tb^{3+} приводить до появи люмінесценції активаторних центрів та модифікації кривих термостимульованої люмінесценції (ТСЛ). В цих кристалах виявлена фотостимульована люмінесценція (ФСЛ). Ми узагальнили отримані раніше [7–10] і нові результати досліджень спектральних характеристик рентгенолюмінесценції (РЛ), фотолюмінесценції (ФЛ) і ТСЛ, вивчили вплив довгохвильового випромінювання на криві ТСЛ РВО і РВО: Tb^{3+} , щоб отримати додаткову інформацію про особливості випромінювальної рекомбінації, процеси запасання світлосуми за низьких температур і з'ясувати природу центрів захоплення в цих сцинтиляторах.

Для дослідження використовували кристали вольфрамату свинцю, вирощені методом Чохральського за різними технологічними схемами. За методикою **I**, описаною в [7, 8], отримано кристали РВО(**I**) і РВО: Tb^{3+} (**I**) зі стехіометричного складу шихти. Домішку тербію Tb_4O_7 вводили в шихту в кількості $\sim 0,01$ мол. %. За методикою **II** [10] перший кристал РВО1(**II**) вирощено зі спеціально приготованої шихти (суміш PbO і WO_3) з надлишком компоненти $WO_3 \sim 2$ мол. %. Після вирощування кристала РВО1(**II**) до залишку плавленої шихти в тиглі додавали необхідну кількість нової шихти і вирощували кристал РВО2(**II**). Зразки для дослідження вирізали алмазним диском у вигляді плоско-паралельних пластин розміром $\sim 12 \times 12 \times 1$ мм³. Кристалічні пластини шліфували та полірували алмазними пастами до досягнення оптично якісної поверхні. Вимірювання спектрів поглинання виконували на спектрофотометрі "Specord M-40". Спектри люмінесценції досліджували у вакуумі за допомогою монохроматора спектрофотометра СФ-4А з фотопомножувачем ФЕП-51, сигнал з якого посилювали підсилювачем постійного струму і подавали на двокоординатний реєструвальний прилад ПДА-1. Як джерело оптичного збудження використовували азотний лазер ЛГІ-21. Опромінювання кристалів рентгенівськими квантами апарата УРС-55А (трубка БСВ2-Сu, $U = 45$ кВ, $I = 12$ мА) проводили через берилієве вікно металевого кріостата. Швидкість нагрівання зразка під час записування кривих ТСЛ становила $\sim 0,15$ К/с. В експериментах з вивчення ФСЛ, впливу довгохвильового випромінювання на криві ТСЛ як джерело довгохвильового випромінювання використовували лампу розжарення потужністю 75 Вт з оптичними фільтрами КС-13 (спектральна ділянка пропускання 630–2700 нм) і ИКС-7 (спектральна ділянка пропускання 850–3500 нм). Температуру зразків вимірювали мідь-константовою термопарою, розміщеною на кристалотримачі біля зразка.

Отримані кристали РВО(**I**) були прозорі в ділянці спектра 350–700 нм. У спектрах поглинання РВО: Tb^{3+} (**I**) селективні смуги, пов'язані з $f-f$ -переходами в домішкових йонах, не знайдені [7]. У випадку імпульсного рентгенівського збудження криві загасання РЛ зразків РВО(**I**) за кімнатної температури (295 К) представлені сумою трьох компонент з $\tau_1 = 3,8$ нс, $\tau_2 = 21,6$ нс і $\tau_3 = 174,9$ нс. Легування РВО(**I**) йонами Tb^{3+} приводить до зменшення внеску повільних компонент у кінетиці загасання РЛ матриці та появи тривалої компоненти $\sim 0,5$ мс, пов'язаної з випромінюванням домішки [7].

Спектр РЛ кристала РВО(**I**) за температури 90 К представлений широкою асиметричною елементарною смугою з максимумом близько 465 нм (рис. 1, а,

крива 1), а спектр РЛ слабколегованого PWO:Tb^{3+} (I) при 90 К – максимумом близько 480 нм і особливостями у вигляді плеча в ділянках 515–550 і 580–655 нм (див. рис. 1, а, крива 2). У випадку збудження кристала випромінюванням азотного лазера головно спостерігають свічення активаторних центрів. При 90 К спектр ФЛ представлений інтенсивною смугою 548 нм і слабкими смугами з максимумами близько 500, 590 і 647 нм (див. рис. 1, б). Із даних рис. 1 випливає, що структура в спектрі РЛ кристала PWO:Tb^{3+} (I) зумовлена накладанням активаторної люмінесценції на випромінювання матриці.

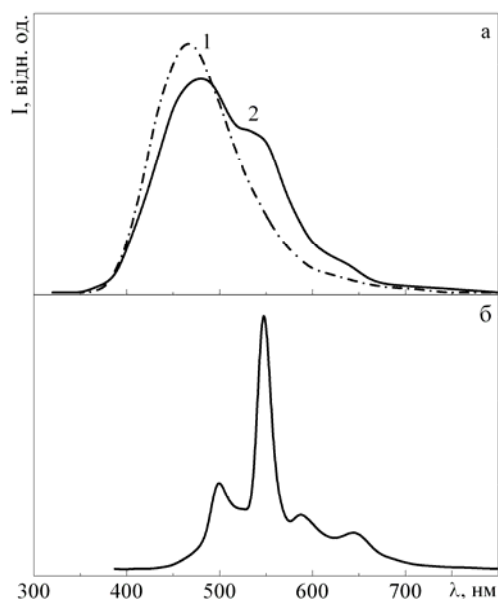


Рис. 1. а – спектри РЛ кристалів PWO(I) (1) і PWO:Tb^{3+} (I) (2) за температури 90 К; б – спектр ФЛ кристала PWO:Tb^{3+} (I) за температури 90 К.

За кімнатної температури для кристала PWO1(II) були характерні максимум РЛ при 420 нм та швидкі компоненти загасання свічення $\tau_1 = 5$ нс і $\tau_2 = 90$ нс. Спектр РЛ кристала PWO2(II) представлений широкою неелементарною смугою з максимумом близько 450 нм [11]. Методом спектроскопії з часовим розділенням у спектрі РЛ цього кристала виділено смуги 420 і 500 нм. Якщо для зразків PWO1(II) довготривалої компоненти в імпульсі сцинтиляції практично нема, то в PWO2(II) її внесок уже суттєвий [10].

Після рентгенівського збудження при 90 К кристала PbWO2(II) крива ТСЛ мала порівняно інтенсивний низькотемпературний пік при 110 К і слабкі піки в більш високотемпературному інтервалі (рис. 2, а, крива 1). У спектральному складі ТСЛ у ділянці основного піка домінує зелене свічення. Дія довгохвильового випромінювання через оптичний фільтр ИКС-7 на збуджений рентгенівськими квантами кристал PbWO2(II) приводить до появи спалахової ФСЛ і значного зменшення інтенсивності низькотемпературного піка ТСЛ та зсуву максимуму в ділянку 116 К, разом з тим довгохвильова підсвітка менше впливає на

інтенсивність та положення на шкалі температур більш високотемпературних піків (порівняйте криві 1 і 2 на рис. 2, а). З різниці кривих 1 і 2 випливає, що світлосума, яка вивільнена ІЧ-підсвічуванням в інтервалі температур 90–130 К, представлена кривою з піком при 108 К (див.рис. 2, б). У разі збудження азотним лазером кристал $\text{PbWO}_2(\text{II})$ при 90 К запасає малу світлосуму. В цьому випадку крива ТСЛ значно відрізняється від кривої ТСЛ після рентгенівського збудження зразка і представлена основним максимумом 130 К, неелементарним максимумом проміжної інтенсивності при 238 К, слабкими максимумами 185 і 211 К (див. рис. 2, в).

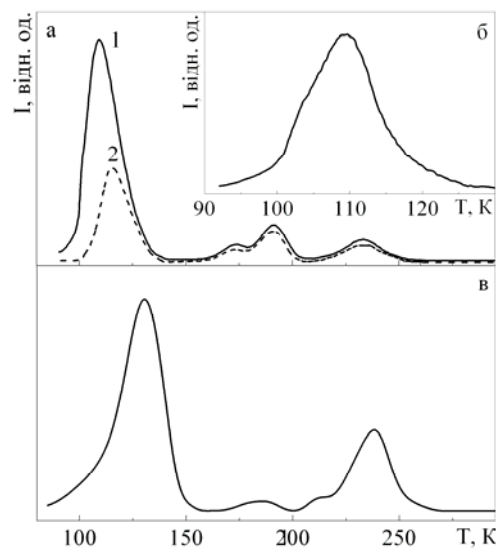


Рис. 2. а – криві ТСЛ кристала $\text{PWO}_2(\text{II})$ після рентгенівського збудження (1), після рентгенівського збудження і подальшого опромінення через оптичний фільтр ИКС-7 (2);
 б – крива світлосуми в інтервалі 90–130 К, яка звільняється ІЧ-світлом у разі опромінення зразка $\text{PWO}_2(\text{II})$ через світлофільтр ИКС-7 (різниця кривих 1 і 2 на рис. 2, а);
 в – крива ТСЛ кристала $\text{PWO}_2(\text{II})$ після лазерного збудження.

У температурному інтервалі 90–295 К на крива ТСЛ кристала $\text{PWO}(\text{I})$ має основний максимум при 220 К і низку слабо інтенсивних піків ТСЛ, які сильно перекриваються [7]. Легування $\text{PWO}(\text{I})$ домішкою Tb^{3+} приводить до суттєвого зменшення інтенсивності ТСЛ в температурному діапазоні 150–250 К і посилення ТСЛ в інтервалі температур 100–120 К [7]. При 90 К для кристала характерне інерційне наростання стаціонарної РЛ, слабка тривала фосфоресценція та порівняно невелике запасання світлосуми. У випадку збудження випромінюванням азотного лазера кристал $\text{PWO}:\text{Tb}^{3+}(\text{I})$ при 90 К практично не запасає світлосуму. При 90 К інтенсивність ФСЛ на довжині хвилі 520 нм в процесі дії довгохвильового випромінювання через оптичний фільтр КС-13 на задалегідь збуджений рентгенівськими квантами кристал послаблюється

приблизно за експоненціальним законом у три стадії з $\tau_1 \approx 78$ с, $\tau_2 \approx 194$ с і $\tau_3 \approx 435$ с (рис. 3).

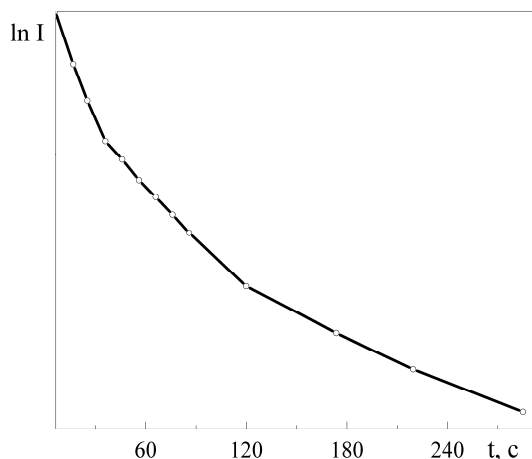


Рис. 3. Кінетика загасання ФСЛ в околі 520 нм у процесі опромінення світлом через оптичний фільтр КС-13 попередньо збудженого рентгенівським випромінюванням кристала PWO:Tb³⁺(I) при 90 К.

На рис. 4, а зображені криві ТСЛ кристала PWO:Tb³⁺(I), збудженого рентгенівським промінням при 90 К, до і після дії довгохвильового підсвічування різного спектрального складу. На кривій ТСЛ після рентгенівського збудження зразка, окрім основного неелементарного піка близько 115 К, спостерігають низку слабких піків у більш високотемпературній ділянці (крива 1). Опромінювання ІЧ-світлом попередньо збудженого рентгенівськими променями зразка за температури 90 К через оптичний фільтр ИКС-7, приводить до суттєвого послаблення піка ТСЛ 115 К та зсуву максимуму до 120 К, у цьому разі також спостерігають незначне послаблення інтенсивності піків ТСЛ в інтервалі 150–295 К (крива 2). Аналогічне опромінення збудженого рентгенівським променями кристала PWO:Tb³⁺(I) через світлофільтр КС-13 приводить до послаблення всіх піків ТСЛ, проте слабо впливає на положення основного максимуму на шкалі температур (крива 3). Із різниці кривих ТСЛ, знятих до і після дії довгохвильового підсвічування (криві 1 і 2 на рис. 4, а), випливає, що світлосума, вивільнена ІЧ-підсвічуванням в інтервалі температур 90–130 К, представлена кривою з основним піком при 108 К і слабким піком близько 122 К (див. рис. 4, б). Аналіз максимуму при 108 К методом Антонова-Романовського [12] засвідчив, що процес вивільнення нагромадженої світлосуми ІЧ-підсвічуванням описує мономолекулярна кінетика, і значення глибини залягання рівня пастки, відповідальної за цей максимум, становить $\sim 0,26$ еВ.

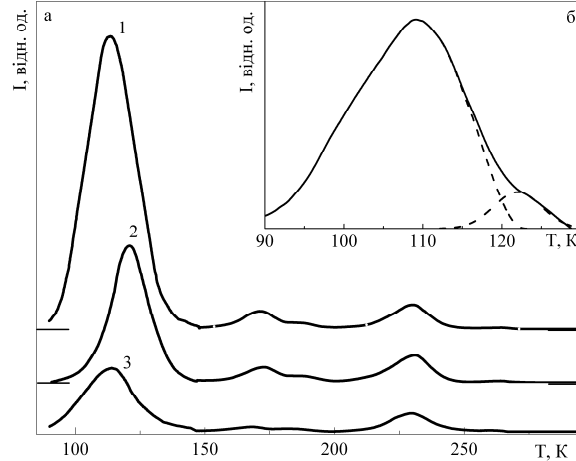


Рис. 4. *a* – криві ТСЛ кристала PWO:Tb^{3+} (I) після рентгенівського збудження (1), після рентгенівського збудження і подальшого опромінення через оптичні фільтри ИКС-7 (2) і КС-13 (3);
б – крива світлосуми в інтервалі 90–130 К, яку вивільняє світло в разі опромінення кристала PWO:Tb^{3+} (I) через оптичний фільтр ИКС-7 (різниця кривих 1 і 2 на рис. 4, *a*); штрихові лінії – розклад на елементарні складові.

Отримані результати дослідження спектрально-кінетичних характеристик неактивованих і активованих тербієм кристалів вольфрамату свинцю узгоджуються з даними праць [1–5, 13–16]. Вольфрамат свинцю – типowo нестехіометрична кристалічна система. В цьому матеріалі переважно виявляються точкові дефекти за Шоткі (вакансії свинцю $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ та кисню V_{O}^{2+}) [6]. Спектри люмінесценції неактивованого PWO є суперпозицією декількох елементарних смуг, відносна інтенсивність яких залежить від умов кристалізації, чистоти і відхилень від стехіометричного складу [1–3]. Голубу смугу PWO з максимумом 420 нм приписано центрам $(\text{WO}_4)^{2-}$ у регулярних ґратках, зелену з максимумом близько 480–520 нм – комплексу WO_3 , сформованому біля дефекту (можливо, F-центра) [1]. Сцинтиляції в PWO зв'язуються з WO_4^{2-} і (WO_3+F) -центрами люмінесценції [2]. Легування PWO йонами Tb^{3+} приводить до появи люмінесценції активаторних центрів [6, 7]. У кристалах PWO:A^{3+} екситони $(\text{WO}_4^{2-})^*$ локалізуються на домішкових іонах, на вакансіях WO_3 , WO_2 або WO [3, 14].

У праці [13] максимуми ТСЛ при 50 К, близько 100 К і при 190 К вольфрамату свинцю пов'язують з термічним руйнуванням WO_4^{3-} , $(\text{WO}_4^{3-}-\text{A}^{3+})$ і $(\text{Pb}^{2+}-\text{WO}_3)$ центрів, відповідно. Автори [15] криві ТСЛ кристалів PWO після рентгенівського збудження при 90 К умовно розділили на три основні температурні інтервали: перший – від 90 до 150 К, другий – від 160 до 220 К, і третій – від 220 до 300 К. У деяких випадках на кривих ТСЛ окремих зразків спостерігали тільки один максимум близько 120 К [15].

Співвідношення інтенсивності різних максимумів ТСЛ у температурному інтервалі 200–250 К визначене кількістю і типом кисневих і свинцевих вакансій, концентрація яких значно залежить від умов вирощування кристалів, приготування зразків, їхнього відпау і від концентрації домішкових іонів A^{3+} [3,

13]. У разі легування тривалентними домішками A^{3+} в PWO утворюються комплекси ($A^{3+}-V_{Pb}^{2-}-A^{3+}$). Компенсація йонами A^{3+} дефектів, пов'язаних з дефіцитом Pb^{2+} в кристалах PWO, приводить до посилення максимумів ТСЛ в області 90–150 К і зменшення інтенсивності максимумів ТСЛ в інтервалі 150–250 К [3, 9].

У процесі дії іонізуючого випромінювання діркові стани в неактивованому PWO можуть виникати як на йонах Pb^{2+} , так і на йонах O^{2-} [1, 17–19]. У праці [11] зроблено припущення, що в разі оптичного збудження в смузі 320 нм до складу поглинального центру належить іон свинцю, який здатний змінювати валентність ($Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$). Утворення діркових центрів Pb^{3+} у кристалах також відбувається під дією рентгенівського опромінювання. Смуги поглинання PWO з максимумами близько 3,5 (350), 2,9 (424), 2,4 (514) і 1,8 еВ (688 нм) віднесені до діркових центрів Pb^{3+} , O^- і до електронних центрів F^+ і F , відповідно [3, 20, 21]. З праці [22] відомо, що при 100 К смуга інфрачервоного поглинання $\sim 1,0$ еВ (1240 нм) вольфрамату свинцю може бути зумовлена захопленням електронів на мілких пастках. Спектри ТСЛ неактивованих кристалів вольфрамату свинцю в низькотемпературному інтервалі представлені голубою і зеленою смугами люмінесценції. В інтервалі вищих температур спектральний склад ТСЛ головню визначений жовтою і червоною смугами випромінювання [3]. Червону люмінесценцію приписано комплексному дефекту, який виникає внаслідок нестачі в кристалі вольфраму [2]. Свічення PWO з максимумом близько 500 нм у [2, 23] пов'язують з переходами в комплексах ($Pb^{3+}-WO_4^{3-}$). Зеленому люмінесценцію в сполуці $PbMoO_4$ також приписано електронним переходам в аналогічних комплексах ($Pb^{3+}-MoO_4^{3-}$) [24].

З розглянутих літературних даних і отриманих результатів випливає, що головню дефекти матриці беруть участь в утворенні центрів захоплення в PWO(II) і PWO:Tb³⁺(I). У цьому разі випромінювальна рекомбінація найімовірніше зумовлена центрами, пов'язаними з WO_4^{2-} , які локалізуються на дефектах. Іон Tb³⁺ входить у кристалічну ґратку PWO за механізмом гетеровалентного ізоморфізму, заміщаючи йон Pb^{2+} [6, 25]. Компенсація надлишкового заряду Tb³⁺ в кристалі відбувається внаслідок утворення електрично нейтральних центрів типу Tb³⁺- V_{Pb}^{2-} -Tb³⁺. Активаторне свічення в кристалі PWO:Tb³⁺ зумовлене f-f-переходами в йонах Tb³⁺ [4, 7, 25].

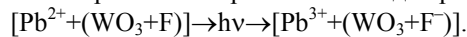
Глибина залягання рівня ($E_t \approx 0,26$ еВ), відповідального за фоточутливий максимум ТСЛ при 108 К дослідженого кристала PWO:Tb³⁺(I), близька до глибини залягання рівня ($E_t = 0,27$ еВ) пастки, яка виникає в кристалі PWO:La³⁺ [3, 15, 26]. Природу пастки в цій системі пов'язують з центрами ($WO_4^{3-}-La^{3+}$). Виявлений максимум на кривій ТСЛ кристала PWO:Tb³⁺(I) при 108 К також можна було б зачислити до утворення аналогічного центру захоплення ($WO_4^{3-}-Tb^{3+}$). Проте якщо врахувати, що ТСЛ в температурному інтервалі неелементарного піка 109–115 К спостерігають у неактивованих і активованих досліджених кристалах, то природу фоточутливого максимуму при 108 К треба пов'язати з центрами захоплення, які характерні для матриці.

Відомо [1, 10], що в процесі вирощування неактивованих кристалів вольфрамату свинцю простежується швидше випаровування WO_3 . Після повторних вирощувань за методикою II внаслідок відхилення складу від стехіометрії у бік надлишку PbO в кристалі PWO2(II) збільшується кількість

аніонних вакансій, що не компенсуються, і, відповідно, зменшується концентрація акцепторних центрів V_{Pb}^{2-} . Компенсація негативного заряду частини катіонних вакансій домішковими йонами Tb^{3+} в слабколегованому $PWO:Tb^{3+}(I)$ також приводить до надлишку аніонних вакансій і, відповідно, до зростання дефіциту акцепторних центрів [6]. Унаслідок цього під час опромінення кристалів $PWO_2(II)$ і $PWO:Tb^{3+}(I)$ рентгенівськими квантами при 90 К зростає вірогідність збільшення заряду частини йонів свинцю Pb^{2+} до Pb^{3+} і утворення центрів $(Pb^{3+}-WO_4^{3-})$, відповідальних за зелене світіння.

Дія довгохвильового випромінювання при 90 К на збуджені рентгенівськими променями кристали вольфрамату свинцю вивільняє локалізовані носії з пасток і приводить до появи спалаху ФСЛ. У разі опромінення збуджених лужногалоїдних кристалів (ЛГК) у смугах поглинання електронних центрів F-типу спостерігають оптичний спалах [27]. Спектр стимуляції спалаху в цих системах збігається зі спектром поглинання електронних центрів захоплення F- і $F'(F^-)$ -типу [27, 28]. Електронні центри F-типу також виявлені в кристалах CaF_2 , SrF_2 і BaF_2 з домішкою Y [29]. У [30] з'ясовано, що в сполуках CaO аніонна вакансія може локалізувати і третій електрон, утворюючи F⁻-центр, який є аналогом F²⁻-центру в ЛГК [28]. Автори [31] припускають, що з F⁻-центрами в $Y_3Al_5O_{12}$ може бути пов'язана смуга поглинання при 830 нм. На підставі результатів дослідження особливостей ФСЛ і впливу ІЧ-випромінювання на вихід, спектральний склад низькотемпературної РЛ та криві ТСЛ гранатів $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ у [32] зроблено висновок, що домішкові йони утворюють у кристалі діркові центри Ce^{3+} р і збільшують концентрацію електронних F⁻-центрів, відповідальних за смугу ІЧ-стимуляції при 940 нм.

Ці літературні дані дають підставу вважати, що у досліджених кристалах $PWO_2(II)$ і $PWO:Tb^{3+}(I)$ у процесі рентгенівського опромінення при 90 К, крім утворення F^+ - і F-центрів, можливе утворення F⁻-центрів біля йонів Pb^{3+} під час заповнення вакансій кисню трьома електронами внаслідок реакції:



Оскільки короткохвильовий край пропускання оптичного фільтра ИКС-7 зміщений приблизно на 100 нм в довгохвильову ділянку щодо максимуму смуги поглинання 688 нм F-центрів у вольфраматі свинцю, то можна припустити, що максимум поглинання F⁻-центрів у $PWO(II)$ і $PWO:Tb^{3+}(I)$ міститься приблизно в ділянці 1200–1500 нм. Дія ІЧ-підсвічування через цей оптичний фільтр на попередньо збуджені рентгенівськими квантами кристали приводить до вивільнення електронів з F⁻-центрів і одночасно до послаблення піка ТСЛ при 108 К. З цього випливає, що максимум 108 К може бути пов'язаний з центрами $[Pb^{3+}+(WO_3+F^-)]$.

У випадку оптичного збудження кристалів з ділянки домішкового поглинання центри $[Pb^{3+}+(WO_3+F^-)]$, можливо, не утворюються. З цієї причини після лазерного опромінення кристала $PWO_2(II)$ піки в інтервалі 108–115 К на кривій ТСЛ не спостерігають, а в $PWO:Tb^{3+}(I)$ практично не виявляється ТСЛ. У разі рентгенівського збудження активованого кристала при 90 К, крім комплексів $[Pb^{3+}+(WO_3+F^-)]$, ймовірно, утворюються і $(WO_4^{3-}-Tb^{3+})$ центри захоплення, відповідальні за слабкий максимум близько 122 К на кривій ТСЛ (рис. 4,б). Виявлений зсув основного максимуму ТСЛ від 110 до 120 К зі збільшенням вмісту

домішки в PWO:Tb^{3+} [8] може бути зумовлений порівняно більшою ефективністю утворення центрів ($\text{WO}_4^{3-}\text{-Tb}^{3+}$), ніж комплексів, що містять F^- -центри.

Оскільки спектральна ділянка пропускання фільтра КС-13 охоплює область поглинання F^- і F^- -центрів, то можна вважати, що у випадку оптичного опромінення попередньо збудженого рентгенівськими квантами $\text{PbWO}_4\text{:Tb}^{3+}(\text{I})$ через фільтр КС-13 ФСЛ виникає в електронній стадії рекомбінаційного процесу під час фотоделокалізації електронів на першій стадії головню з F^- -центрів, які є в складі комплексів $[\text{Pb}^{3+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$, а на другій стадії – переважно з F^- -центрів. Третя стадія в кінетиці загасання ФСЛ, можливо, зумовлена повторною локалізацією електронів на йонізованих F^- -центрах. Експоненціальне гасіння ФСЛ можна інтерпретувати як рекомбінацію в близьких асоційованих парах дефектів, утворених у момент опромінення. Оптичне і термічне руйнування центрів $[\text{Pb}^{3+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$ приводить до делокалізації електронів з F^- -центрів і їхнього пере захоплення центрами WO_4^{2-} . Утворені в цьому разі електронні центри WO_4^{3-} з дірковими центрами Pb^{3+} утворюють короткоживучі асоційовані пари ($\text{Pb}^{3+}\text{-WO}_4^{3-}$). Рекомбінації в таких парах приводять до виникнення світіння в зеленій ділянці спектра, зумовленого екситонами (WO_4^{2-})*, які локалізуються біля комплексів $[\text{Pb}^{2+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$, або люмінесценції домішкових йонів Tb^{3+} .

Отже, у процесі рентгенівського опромінювання при 90 К у досліджених кристалах PWO і PWO:Tb^{3+} , окрім формування F^- - і F^- -центрів, можливе утворення F^- -центрів біля йонів Pb^{3+} у разі заповнення вакансій кисню трьома електронами. Природа фоточутливого максимуму ТСЛ при 108 К пов'язана з асоційованими парами дефектів $[\text{Pb}^{3+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$. ФСЛ у PWO:Tb^{3+} виникає в електронній стадії рекомбінаційного процесу під час фотоделокалізації електронів на першій стадії головню з F^- -центрів, які є в складі цих асоційованих пар, а на другій стадії – переважно з F^- -центрів. Оптичне і термічне руйнування комплексних центрів $[\text{Pb}^{3+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$ приводить до появи випромінювальної анігіляції екситонів (WO_4^{2-})*, що локалізуються на комплексах $[\text{Pb}^{2+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$. Активаторне світіння кристалів PWO:Tb^{3+} зумовлене $f\text{-}f$ -переходами в іонах Tb^{3+} .

1. Глобус М.Е., Гринев Б.В. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. Харьков: Акта, 2001. 408 с.
2. Атрощенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинецкий Л.П. и др. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Киев: Наук. думка, 1998. 311 с.
3. Nikl M. Wide band gap scintillation materials: progress in the technology and material understanding // Phys. Stat. Sol. (a). 2000. Vol. 178. N 2. P. 595–620.
4. Annenkov A., Borisevitch A., Hofstaetter A. et al. Improved light yield of lead tungstate scintillators // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research A. 2000. Vol. 450. P. 71–74.
5. Itoh M., Horimoto M., Koike M., Usuki Y. Decay kinetics of the intrinsic luminescence in undoped and doped PbWO_4 crystals excited by femtosecond laser // J. of Luminescence. 2003. Vol. 102–103. P. 651–656.
6. Лимаренко Л.Н., Носенко А.Е., Пашковский М.В., Футорский Д.-Л.Л. Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов. Львов: Вища школа, 1978. 160 с.

7. *Kostyk L.V., Nosenko A.E., Novosad S.S., Kayun I.V.* Spectroscopic properties of $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ crystals // *Functional Materials*. 2003. Vol. 10. N 1. P. 125–129.
8. *Kostyk L., Novosad S.* Influence of the illumination on thermoluminescence properties of PbWO_4 // *Radiation Measurements*. 2004. Vol. 38. P. 711–714.
9. *Kostyk L., Novosad S., Novosad I., Tsvetkova O.* The influence of Tb impurity on recombination processes in PbWO_4 // *Program Collected Abstracts XIV International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'08)*, 1–4 June 2008, Lviv, 2008. P. 48.
10. *Сольський І.М., Волошиновський А.С., Гамерник Р.В.* та ін. Прояв дефектних станів в спектрах люмінесценції та фотопровідності кристалів вольфрамату свинцю // *Укр. фіз. журн.* 2001. Т. 46. № 8. С. 881–884.
11. *Волошиновський А., Васьків А., Гамерник Р.* та ін. Фотоелектричні властивості кристалів вольфрамату свинцю різної структурної досконалості // *Журн. фіз. досліджень*. 2006. Т. 9. № 3. С. 261–264.
12. *Антонов-Романовский В.В.* Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966. 324 с.
13. *Fabeni P., Krasnikov A., Laguta V.V.* et al. Origin of TSL peaks located at 200–250 K in UV – irradiated PbWO_4 crystals // *Radiation Measurements*. 2007. Vol. 42. N 4–5. P. 807–810.
14. *Laguta V.V., Nikl M., Zazubovich S.* Luminescence and decay of excitons in lead tungstate crystals // *Radiation Measurements*. 2007. Vol. 42. N 4–5. P. 515–520.
15. *Laguta V.V., Martini M., Meinardi F.* et al. Electron traps related to oxygen vacancies in PbWO_4 // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 62. N 15. P. 10109–10114.
16. *Бордун О.М., Стецьків А.Т.* Термостимулированная люминесценция керамик PbWO_4 , Bi_2WO_6 и Y_2WO_6 // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2000. Т. 67. № 6. С. 810–812.
17. *Nikl M., Nitsch K., Vaccaro .* et al. Radiation induced formation of color centers in PbWO_4 single crystals // *J. of Applied Phys.* 1997. Vol. 82. N 11. P. 5758–5762.
18. *Laguta V.V., Rosa J., Zaritskii M.I.* et al. Polaronic WO_4^{3-} centres in PbWO_4 single crystals // *J. of Phys. Condensed Matter*. 1998. Vol. 10. P. 7293–7302.
19. *Kim T., Hole D.E., Townsend P.D.* et al. Luminescence properties of annealed PbWO_4 single crystals // *Phys. Stat. Sol. (c)*. 2005. Vol. 2. N 1. P. 564–567.
20. *Kim T.* Optical properties of annealed lead-tungstate single crystals // *J. of the Korean Phys. Soc.* 2005. Vol. 46. N 6. P. 1371–1374.
21. *Li W., Tang T.B., Feng X.* Complex color centers in ultraviolet-light irradiated PbWO_4 single crystal // *J. of Applied Phys.* 2000. Vol. 87. N 11. P. 7692–7695.
22. *Grigorjeva L., Millers D., Chernov S.* et al. The study of time-resolved absorption and luminescence in PbWO_4 crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research B*. 2000. Vol. 166–167. P. 329–333.
23. *Martini M., Spinolo G., Vedda A* et al. Trap levels in PbWO_4 crystals: Correlation with luminescence decay kinetics // *Chem. Phys. Letters*. 1996. Vol. 260. P. 418–422.
24. *Бочкова Т.М., Волнянский М.Д., Волнянский Д.М., Щетинкин В.С.* Центры окраски в кристаллах молибдата свинца // *Физика тв. тела*. 2003. Т. 45. № 2. С. 235–237.
25. *Nosenko A., Kostyk L., Koslovs'ka L.* Some peculiarities of the luminescence of the lead tungstate crystals // *J. of Luminescence*. 2000. Vol. 90. P. 49–53.

26. *Laguta V.V., Martini M., Vedda A et al.* Electron traps related to oxygen vacancies in PbWO_4 // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 205102-1–205102-8.
27. *Novosad S.S., Streletska N.M.* Recombination luminescence of europium doped potassium iodide crystals // *Functional Materials.* 2002. Vol. 9. N 2. P. 190–195.
28. *Парфианович И.А., Пензина Э.Э.* Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1977. 208 с.
29. *Бугаенко Т.Ю., Раджабов Е.А., Иващечкин В.Ф.* Термическое разрушение фотохромных центров окраски в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , активированных примесями La и Y // *Физика тв. тела.* 2008. Т. 50. № 9. С. 1607–1609.
30. *Кузнецов А.С.* ЭПР центров окраски в CaO и CaS // *Труды ИФ АН ЭССР.* 1979. Т. 50. С. 147–151.
31. *Pujats A., Springis M.* The F-type centres YAG crystals // *Radiation Effects and Defects in Solids.* 2001. Vol. 155. P. 65–69.
32. *Новосад С.С., Новосад И.С., Костык Л.В.* Рекомбинационные процессы в сцинтилляторе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ // *Неорг. материалы.* 2008. Т. 44. № 5. С. 592–597.

RADIATED RECOMBINATION PROCESSES IN THE PbWO_4 AND $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ CRYSTALS AT LOW TEMPERATURES

S. Novosad¹, L. Kostyk¹, I. Novosad¹, I. Solskii²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Universytetska Str. 1, UA–79000 Lviv, Ukraine
novosadss@rambler.ru*

²*Scientific Research Company “Carat”,
Stryaska Str. 207, UA–79031 Lviv, Ukraine*

The investigated results of the spectral characteristics of X-ray luminescence and photoluminescence, thermo- and photostimulated luminescence, the effect of the long-wave radiation on the thermostimulated luminescence glow curves of pure and low-doped by terbium impurity of lead tungstate crystals in the 90–295 K temperature range have been analyzed. From the viewed literature data and obtained results it was followed, that the trapping centres in the researched crystals mainly are caused by matrix defects. The F^- -centres are probably formed in PbWO_4 and $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ crystals, besides F^+ - and F -centres, at filling oxygen vacancies near Pb^{3+} ions to three electrons under X-ray irradiation at 90 K. The nature of photosensitive peak of thermostimulated luminescence at 108 K is connected with the $[\text{Pb}^{3+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$ complex centers. It is suggested, that the photostimulated luminescence in $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ arises in the electronic stage of recombination process as results of photodelocalization of electrons mainly from F^- -centres on the initial stage, which are the members of these associated pairs, and from F -centres on the second one. The optical and thermal destruction of $[\text{Pb}^{3+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$ centers leads to appearance of radiated annihilation of excitons, localized on the $[\text{Pb}^{2+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$ complexes.

Key words: PbWO_4 and $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ crystals, luminescence, recombination processes, luminescent centre, trapping centre.

**ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В КРИСТАЛЛАХ PbWO_4 И $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ****С. Новосад¹, Л. Костык¹, И. Новосад¹, И. Сольский²**

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Университетская, 1, 79000, Львов, Украина
novosadss@rambler.ru*

²*Научно-производственное предприятие "КАРАТ",
ул. Стрийская, 207, 79031, Львов, Украина*

Проанализировано результаты исследований спектральных характеристик рентгено- и фотолюминесценции, термо- и фотостимулированной люминесценции, влияния длинноволнового излучения на кривые термостимулированной люминесценции в температурном интервале 90–295 К неактивированных и слабелегированных примесью тербия кристаллах вольфрамата свинца. Из рассмотренных литературных данных и полученных результатов следует, что центры захвата в исследованных кристаллах в основном обусловлены дефектами матрицы. В процессе рентгеновского облучения PbWO_4 и $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ при 90 К, кроме образования F^+ - и F^- -центров, возможно образование и F^- -центров около ионов Pb^{3+} при заполнении вакансий кислорода тремя электронами. Природа фоточувствительного пика термостимулированной люминесценции при 108 К связана с комплексными центрами $[\text{Pb}^{3+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$. Предположено, что фотостимулированная люминесценция в $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ возникает в электронной стадии рекомбинационного процесса при фотоделокализации электронов на первой стадии в основном с F^- -центров, которые входят в состав этих ассоциированных пар, а на второй стадии – преимущественно с F^- -центров. Оптическое и термическое разрушение центров $[\text{Pb}^{3+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$ приводит к появлению излучательной аннигиляции экситонов, локализованных на комплексах $[\text{Pb}^{2+}(\text{WO}_3+\text{F}^-)]$.

Ключевые слова: кристаллы PbWO_4 и $\text{PbWO}_4:\text{Tb}^{3+}$, люминесценция, рекомбинационные процессы, центр свечения, центр захвата.

Стаття надійшла до редколегії 04.04.2010

Прийнята до друку 16.06.2010