ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 5, № 2 (2001) с. 162–169

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 5, No. 2 (2001) p. 162–169

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОМІШКОВИХ ЙОНІВ САМАРІЮ В КРИСТАЛАХ ВОЛЬФРАМАТУ КАДМІЮ

М. У. Білий[1], С. Г. Неділько[1], О. В. Чукова[1], Л. М. Лимаренко[2], З. Т. Мороз[2], М. В. Пашковський[2]
[1]*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет просп. акад. Глушкова, 6, Київ, 03680, Україна*
[2]*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

(Отримано 15 травня 2001 р.; в остаточному вигляді — 30 жовтня 2001 р.)

Кристали вольфрамату кадмію з домішками йонів тривалентного самарію ($CdWO_4$–Sm^{3+}) вирощували за методом Чохральського. Концентрація домішки оксиду самарію в шихті складала 5×10^{-2} та 2.5×10^{-1} мас.%. У вирощених кристалах, за даними рентґенорадіометричного аналізу, концентрація домішки зменшувалася на три порядки. Спектри люмінесценції досліджених кристалів містять широкі смуги, які відповідають власному свіченню монокристалів вольфрамату кадмію. На фоні широких смуг власного свічення спостерігаються інтенсивні вузькі лінії, що відповідають внутрішнім переходам у йоні самарію Sm^{3+}. За спектрами люмінесценції, поглинання і збудження проаналізовано прояви взаємодії між електронними переходами в кристалічній матриці та домішковому йоні. Установлено факт утворення на основі йонів самарію Sm^{3+} двох типів центрів люмінесценції в кристалах вольфрамату кадмію.

Ключові слова: монокристал, вольфрамат, домішковий йон, самарій, люмінесценція.

PACS number(s): 78.55.Hx

I. ВСТУП

Кристали вольфрамату кадмію $CdWO_4$, або за абревіатурою — CWO, важливі в практичному плані, оскільки на їхній основі розробляють спектрометричні та дозиметричні детектори йонізуючого випромінювання. На жаль, ці кристали виявляють сильну залежність спектрально-кінетичних характеристик свого люміненсцентного випромінювання від умов технологічного циклу отримання зразків, оскільки в реальних кристалах CWO існують природні дефекти. Це, в основному, вакансії йонів кадмію та пов'язані з ними необхідністю дотримання зарядової нейтральности вакансії кисню, а також небажані, неконтрольовані домішки, що не виводяться з кристала під час його росту [1–3]. Активування кристалів вольфраматів домішками йонів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) ми використовували як з метою пошуку шляхів для поліпшення люмінесцентних, сцинтиляційних та інших важливих з практичного погляду фізичних характеристик монокристалів, так і з метою використання йонів РЗЕ як люмінесцентних зондів для дослідження властивостей матриці реальних кристалів CWO. Раніше ми описали спектральні властивості вольфраматів кадмію і свинцю, активованих йонами диспрозію та празеодиму [4–6]. У цій праці ми зупинимось на дослідженні властивостей кристалів вольфрамату кадмію, активованих йонами самарію.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Кристали вирощували за методом Чохральського. Для досліджень вибирали зразки достатньо високої оптичної якости, виділені з центральної частини кристалічних буль. Після шліфування та полірування кристали мали форму прямокутних паралелепіпедів розмірами 5 × 10 × 10 мм. Концентрація домішки оксиду самарію в шихті складала 5×10^{-2} та 2.5×10^{-1} мас.%. За даними рентґенорадіометричного аналізу, який виконано з використанням рентґенівського аналізатора VRA-30, у вирощених кристалах концентрація домішки РЗЕ зменшувалася на три порядки. Температура зразків, які розміщували в оптичних кріостатах, змінювалася в межах від кімнатної ($T_к$ = 290 K) до 4.2 K. Для дослідження спектрів фотозбудження, фотолюмінесценції (ФЛ) та поглинання використовували устаткування, до складу якого входили спектрометри ДФС-12, ДМР-4, МДР-2 та спектрофотометр SPECORD-UV VIS. Люмінесценцію збуджували випромінюванням лазерних джерел ЛГН-503 та ИЛГИ-503 на довжинах хвиль 477, 488, 514 та 337.1 нм відповідно та випромінюванням ксенонової лампи ДКСЕл-1000, яке фільтрувалося монохроматором ДМР-4. Спектри люмінесценції коректували на спектральну чутливість спектрометрів, а спектри фотозбудження — на розподіл енерґії в спектрі випромінювання ксенонової лампи з урахуванням пропускання фільтруючого монохроматора. Наведені далі спектри поглинання є диференціяльними: в плечі порівняння спектрофотометра знаходився зразок "чистого", тобто бездомішкового, кристала вольфрамату.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Довгохвильовий край поглинання кристалів CWO–Sm, як видно з рис. 1, порівняно з краєм власного поглинання бездомішкових кристалів CWO (рис. 1, крива 3) характеризується лінійчатою структурою. У лініях цієї структури переважно збуджується лінійчата люмінесценція (рис. 2). Наведений на рис. 1, крива 2 спектр збудження цієї ФЛ, який одержано в умовах низької роздільної здатности монохроматора збудження, в ділянці 360–430 нм фактично є обвідною структури спектра поглинання з того ж рисунка.

Положення всіх ліній, що ми спостерігали в спектрах поглинання та фотозбудження, дано в таблиці 1.

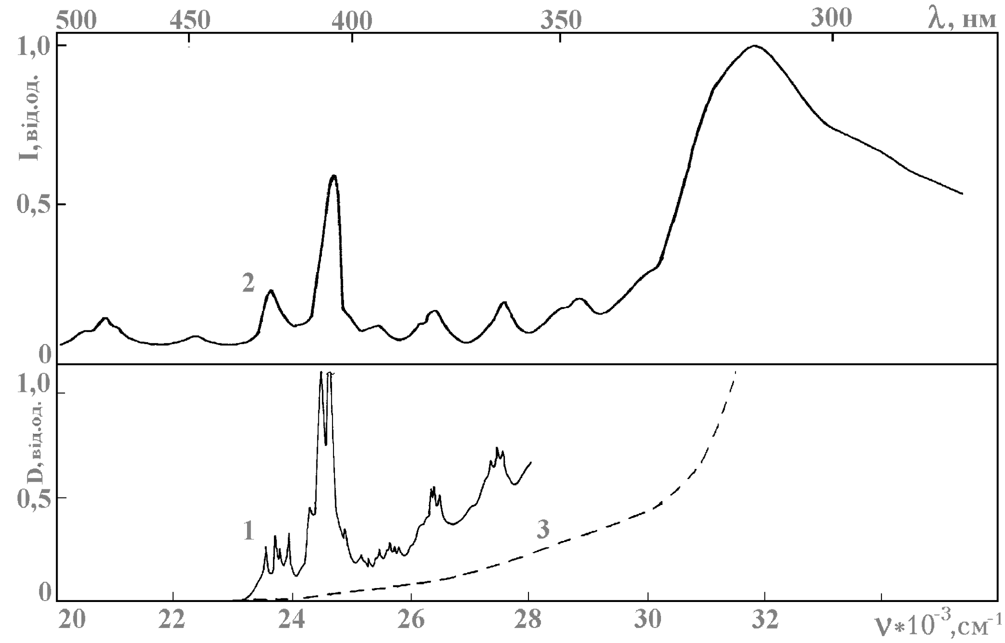

Рис. 1. Спектри поглинання (1, 3) та фотозбудження (2) на довжині хвилі реєстрації $\lambda_p = 561$ нм (2) "чистих" (3) та з домішками йонів Sm^{3+} (1, 2) кристалів $CdWO_4$ при $T = 300$ (1, 3) і 77 K (2). Концентрація домішки в шихті $C = 5 \times 10^{-2}$ мас. %. Товщина зразка $d = 9$ мм.

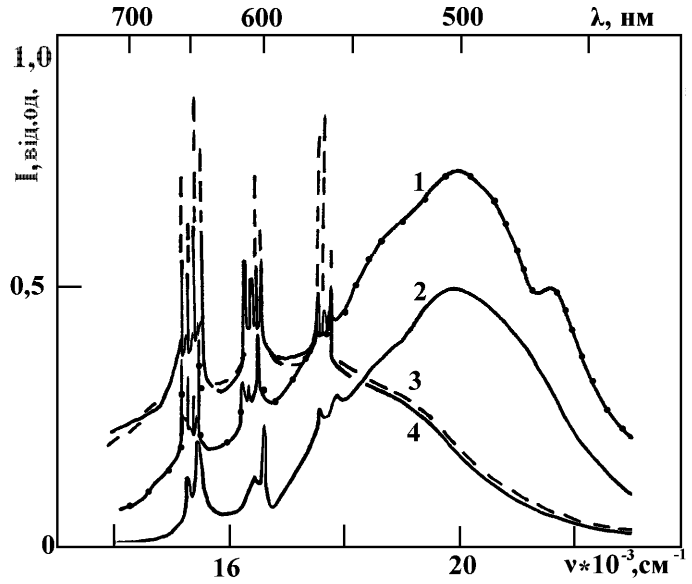

Рис. 2. Спектри ФЛ кристалів $CdWO_4$ з домішками йонів Sm^{3+} залежно від довжини хвилі збудження ($\lambda_{зб}$) і температури. $\lambda_{зб} = 305.6$ (1) і 337.1 нм (2–4). $T = 4.2$ (4), 77 (1, 3) і 300 K (2). Концентрація домішки в шихті $C = 5 \times 10^{-2}$ мас. %

Положення ліній				Інтерпретація переходів
Поглинання (T =300 K)		Збудження (T =77 K)		$^6H_{5/2} \to {}^{2S+1}L_J$ [7]
λ	ν	λ	ν	
		4855	20597	
		4790	20876	$^4M_{15/2}$; $^4G_{7/2}$; $^4F_{5/2}$; $^4I_{13/2}$
		4715	21209	
		4435	22548	
4270	23419			
4254	23507			
4221	23691	4200	23809	$^4M_{21/2}$; $^4K_{11/2}$; $^4L_{13/2}$; $^6P_{5/2}$
4207	23770			
4182	23912			
4140	24154			
4116	24295			
4082	24498	4025	24844	$^4G_{11/2}$; $^4L_{15/2}$; $^4F_{7/2}$
4030	24814			
4022	24863			
3973	25170			
3960	25252			
3954	25290			
3959	25259			
3935	25413	3905	25608	$^4D_{1/2}$; $^4L_{17/2}$; $^4K_{17/2}$; $^6P_{3/2}$
3910	25575			
3901	25634			
3889	25713			
3881	25766			
3849	25980			
3828	26123	3800	26316	$^4K_{13/2}$
3814	26220			
3799	26323			
3790	26385			
3773	26504	3760	26596	$^4F_{9/2}$; $^6P_{7/2}$
3706	26983			
3675	27211			
3661	27315			
3642	27457	3607	27724	$^4H_{7/2}$; $^4D_{3/2}$; $^6P_{5/2}$
3631	27541			
		3440	29070	$^4H_{13/2}$; $^4H_{11/2}$; $^4H_{9/2}$; $^6P_{7/2}$; $^4G_{9/2}$
		3315	30170	$^4G_{5/2}$; $^4G_{7/2}$; $^4G_{11/2}$; $^4P_{1/2}$

Таблиця 1. Положення λ (в Å), ν (в см$^{-1}$) ліній у спектрах поглинання і збудження люмінесценції кристалів $CdWO_4$–Sm^{3+}. Довжина хвилі люмінесцентного випромінювання, на якій реєстрували спектри збудження λ_p = 5465, 6020 та 6661 Å.

У спектрах ФЛ при короткохвильовому збудженні в діяпазоні збуджуючого світла $\lambda_{зб} = 250 - 270$ нм як при низьких (4.2–77 K), так і високих ($\sim$ 290 K) температурах спостерігаємо основну смугу "синьо-зеленого" свічення з максимумом $\lambda_{мак} \simeq 500$ нм і перегином на ділянці $\simeq 530$ нм. При більш довгохвильовому збудженні ця смуга послаблюється, натомість при пониженні температури з'являється смуга "жовтого" свічення. Ця смуга на ділянці довжин хвиль з $\lambda \geq 700$ нм не спадає до нуля, що свідчить про деякий внесок у цей діяпазон і "червоного" випромінювання, яке, однак, у вигляді окремої смуги не проявляється (рис. 2, крива 1). Зазначимо, що при збудженні 305 нм на короткохвильовому боці основної смуги також помічаємо чітко виявлену смугу короткохвильової власної люмінесценції з $\lambda_{мак} \simeq 463$ нм (21600 см$^{-1}$). Використання збудження $\lambda \geq 300$ нм дозволяє спостерігати на фоні спектра свічення матриці в діяпазонах 665–645 нм (15000–15500 см$^{-1}$), 615–600 нм (16300–16700 см$^{-1}$) та 580–560 нм (17300–17800 см$^{-1}$) три ділянки лінійчатих спектрів.

Наявні дані зі спектроскопії РЗЕ-йонів дозволяють без всяких сумнівів приписати лінійчаті спектри в поглинанні, фотозбудженні та люмінесценції кристалів CWO–Sm переходам у тривалентних домішкових йонах самарію: Sm^{3+} [8–10].

IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Слід зазначити, що спектроскопія домішкових йонів Sm^{3+} значною мірою визначається тим, що вони мають непарну кількість електронів, і в кристалічному полі для них зберігається двократне виродження, а їхній найнижчий збуджений електронний рівень, актуальний у люмінесценції, значно віддалений від наступних, що мають більшу енерґію.

Стосовно спектрів поглинання, то, на жаль, на сьогодні неможливо інтерпретувати однозначно спостережені лінії, оскільки досі не існує даних, що дозволили б зіставити стани з енерґіями збудження йона самарію в ділянці ≥ 17000 см$^{-1}$ з певними мультиплетними рівнями. Водночас дані таблиці 1 показують непогане узгодження положення максимумів у спектрах збудження із середніми значеннями енерґій переходів у спектрах поглинання, якщо останні розподілити в деякі групи за спектральним положенням. Це спостереження дозволяє порівнювати одержані дані з результатами досліджень йона Sm^{3+} в інших середовищах, зокрема у воді.

Якщо порівняти дані таблиці 1 з літературними даними, то можна відзначити непогане узгодження положення ліній у спектрах досліджених кристалів із лініями поглинання йона Sm^{3+} у різноманітних кристалічних [8–9], склоподібних [10, 12] матрицях та розчинах [13].

Щодо груп ліній, які зумовлено випромінювальними переходами в йоні Sm^{3+}, то це, безумовно, переходи зі стану ^4G при $J = 5/2$ на три найнижчі рівні стану ^6H: на основний, незбуджений рівень —

$^6H_{5/2}$, перехід $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, на перший збуджений $^6H_{7/2}$, перехід $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ та на другий збуджений — $^6H_{9/2}$, перехід $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ [8–10]. Як бачимо, найдоступніші для досліджень випромінювальні переходи здійснюються на рівні з відносно малим квантовим числом J: 5/2, 7/2 та 9/2. Це означає, що за умови збереження двократного крамерсового виродження при температурах ~ 4.2 K на ділянках відповідних переходів має бути всього 3, 4 та 5 ліній.

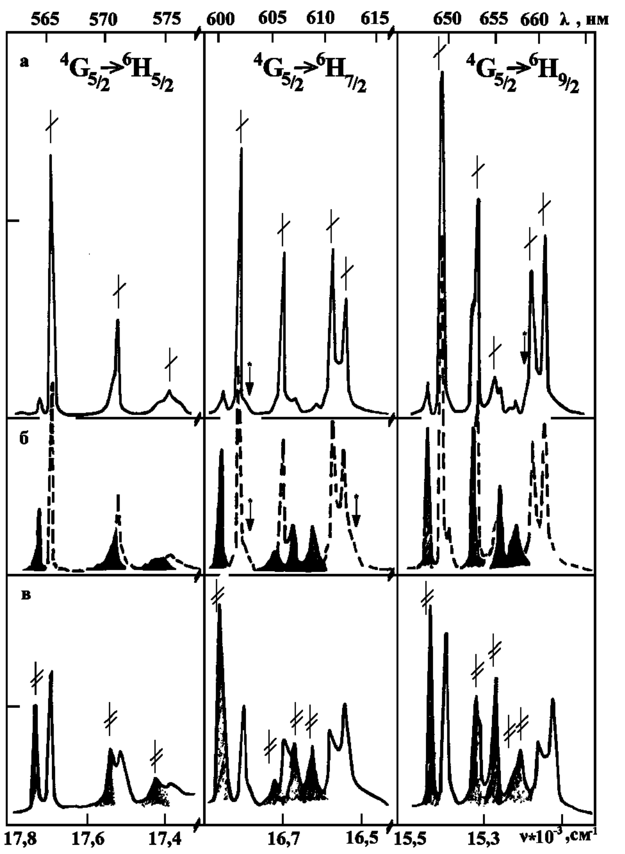

Рис. 3. Ділянки спектрів ФЛ кристалів CWO-Sm^{3+} (C = 2.5×10^{-1} мас. %), що відповідають переходам $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ та $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ в йоні Sm^{3+} при температурі 4.2 K залежно від довжини хвилі збудження. $\lambda_{зб}$ = 488 (а), 477 (б) і 337.1 нм (в).

Наші експериментальні дослідження показали, що в спектрах кристалів $CdWO_4$–Sm^{3+} на кожній з указаних ділянок навіть при найнижчих температурах –4.2 K виявляють кількість ліній, що перевищує зазначену попередньо (рис. 3). Так, при збудженні $\lambda_{зб}$ = 488 нм (рис. 3а) на ділянці короткохвильового переходу $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$: 580–560 нм (17300–17800 см$^{-1}$), замість очікуваних трьох ліній, маємо три інтенсивних вузьких лінії на частотах 17719, 17688 і 17516 см$^{-1}$, розмиту широку лінію з положенням $\nu_{мак}$ = 17419см$^{-1}$, що очевидно складається з декількох компонентів, та лінію на частоті $\nu_{мак} \approx$ 17533 см$^{-1}$, яка проявляється при цьому збудженні у вигляді плеча на лінії з $\nu_{мак}$ = 17516 см$^{-1}$.

У спектрі середньої за енерґіями групи, яка відповідає переходові $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, також спостерігається більше ніж чотири лінії. Дійсно, на ділянці цього переходу тільки найінтенсивніших ліній можна вказати не менше чотирьох. Це лінії з положеннями $\nu_{мак}$ = 16599, 16492, 16369 та 16343 см$^{-1}$. Але ж, окрім них, не важко помітити й лінії меншої інтенсивности з $\nu_{мак}$ = 16647, 16590, 16467 та 16422 см$^{-1}$.

Аналогічно в ділянці спектра на довжинах хвиль λ = 665–645 нм (15000–15500 см$^{-1}$), де проявляється перехід $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, при цьому ж таки збудженні ($\lambda_{зб}$ = 488 нм) можна знайти 11 різних за інтенсивністю й мірою взаємного перекриття ліній ФЛ.

Підвищення температури зразків від 4.2 до 77 K практично не впливає на форму та напівширину ліній, не з'являються при цьому й додаткові лінії. Однак подальше зростання температури до кімнатної T = 300 K супроводжується значним розширенням ліній, а на короткохвильовому краї кожної зі спектральних ділянок спостерігаємо додаткові лінії (рис. 4). Важливо відзначити, що при підвищенні температури (4.2 $\rightarrow$ 77 $\rightarrow$ 300 K) і особливо при зменшенні $\lambda_{зб}$ (488 $\rightarrow$ 477 $\rightarrow$ 337.1 нм) у спектрах ФЛ відбувається також перерозподіл ліній за інтенсивністю, а саме, інтенсивність ліній, що позначені вертикальними лініями з двома рисками, зростає, а тих, що позначені лініями з однією рискою, — зменшується. Неважко помітити, що кількість ліній однакової поведінки дорівнює трьом, чотирьом і п'яти відповідно на першій (найбільш короткохвильовій), другій і третій ділянках спектра (рис. 3). Отже, логічним є висновок, що в спектрах ФЛ ми маємо справу з проявом світіння йонів Sm^{3+}, які мають нееквівалентні позиції в ґратці вольфрамату кадмію. На підставі того, що спектральні лінії, які характеризують ці дві позиції, помітно рознесені за положенням (ця різниця досягає для деяких із них майже 50 см$^{-1}$) можна припускати, що тут дійсно проявляються два нерівноцінних способи розміщення домішкових йонів, на відміну від їх однотипного розміщення, але в нееквівалентному найближчому оточенні.

Ці два центри відрізняються типом і кількістю дефектів (вакансій) у найближчому оточенні домішкового йона Sm^{3+}, які мають утворюватися внаслідок необхідности компенсації надлишкового заряду: +1 — при заміщенні йона Cd^{2+}, та −3 — при заміщенні йона W^{6+}.

Центри, що зумовлюють випромінювання, яке переважає при довгохвильовому збудженні ($\lambda_{зб}$ = 488 нм), будемо називати центрами першого типу (I-тип), на відміну від центрів другого типу (II-тип), які домінують при короткохвильовому збудженні ($\lambda_{зб}$ = 477 нм). Положення ліній у спектрах ФЛ центрів обох типів при T = 4.2 K наведено в таблиці 2. Там же можна знайти середні значення енерґій випромінювальних переходів у йоні Sm^{3+}, які ми розрахували для кристалів $CdWO_4$– Sm^{3+} за нашими даними та для деяких інших кристалів — за літературними даними.

Відзначимо, що деякі зі спостережених ліній поки що не знайшли пояснення. Це стосується вже згадуваної лінії з $\nu_{\text{мак}} = 16590$ см$^{-1}$, а також ліній, для яких $\nu_{\text{мак}} = 16325$ та 15171 см$^{-1}$. На рис. 3 згадані лінії відзначено стрілками із зірочкою. Щодо ліній, інтенсивність яких зростає при $T = 300$ K, то такі температурно активовані лінії, очевидно, слід пов'язувати з переходами, що відбуваються при підвищених температурах не з найнижчого, а з вищих штарківських підрівнів стану $^4G_{5/2}$. Якщо оцінити відстань від кожної з цих ліній до найбільш короткохвильових ліній кожного з переходів, то виявиться, що ці відстані на кожній із трьох ділянок збігаються з точністю ± 5 см$^{-1}$. Це підтверджує зроблений вище висновок щодо їх походження. Тим самим положення штарківських підрівнів стану $^4G_{5/2}$ стосовно найнижчого рівня може бути оцінено значеннями $50 \pm 15, 85 \pm 5$ та 166 ± 5 см$^{-1}$. Той факт, що їхня кількість перевищує 3 (див. рис. 4), також слід розглядати як прояв переходів у центрах різного типу.

Положення	Інтерпретація		Середня енерґія переходу, см$^{-1}$
см$^{-1}$	Перехід	Центр	
17719			
17533		II	17557
17419			
	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$		$CaWO_4$ — 17650[14] $Cs_4Sm_2UO_2(P_2O_7)_3$ — 17810[9]
17688			
17516		I	17530
17387			
16647			
16590		II	16512
16513			
16467			
16422			
	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$		$CaWO_4$ — 16581[14] $Cs_4Sm_2UO_2(P_2O_7)_3$ — 16677[9]
16599			
16492		I	16451
16369			
16343			
15434			
15312			
15257		II	15288
15225			
15212			
	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$		$CaWO_4$ — 15395[14] $Cs_4Sm_2UO_2(P_2O_7)_3$ — 15473[9]
15396			
15302			
15267		I	15252
15161			
15133			

Таблиця 2. Положення (в см$^{-1}$) та інтерпретація ліній у спектрах ФЛ кристалів $CdWO_4$–Sm^{3+} при $T = 4.2$ K.

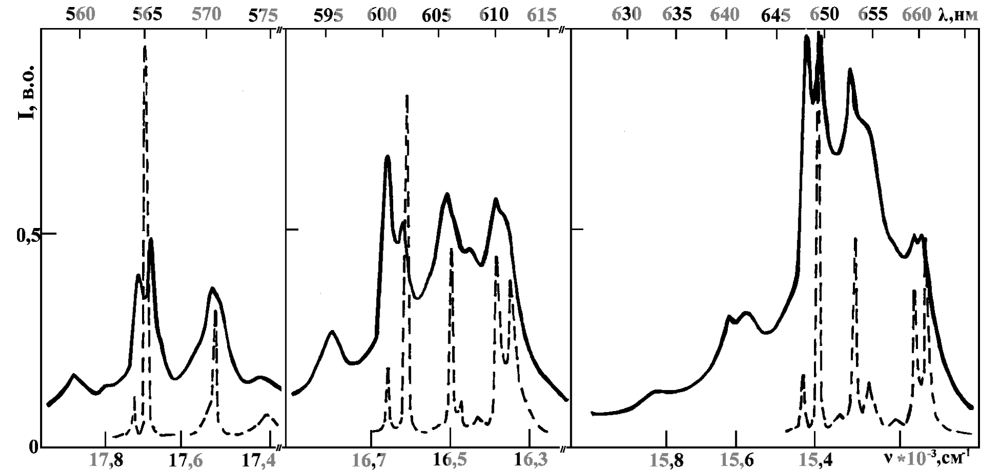

Рис. 4. Спектри випромінювання йонів Sm^{3+} в кристалі $CdWO_4$ при температурі 77 (штрих) та 300 К (суцільна крива), $\lambda_{зб} = 488$ нм. Концентрація домішки $C = 2.5 \times 10^{-1}$ мас. %.

Відсутність помітної різниці в спектрах Sm^{3+} щодо характеру розподілу ліній за інтенсивністю залежно від конкретного зразка, вибраного для досліджень та концентрації введеної домішки, може бути, на наш погляд, проявом досить рівномірного розподілу домішки в об'ємі кристала, а чіткий прояв випромінювання центрів обох типів, можливо, свідчить про відносно високу концентрацію центрів кожного типу.

За нашими уявленнями, існування двох типів центрів люмінесценції є наслідком реалізації двох найімовірніших способів розташування домішкових йонів заряду 3+ в ґратці досліджених кристалів. Відомо, що пакування ґратки кристалів типу $AB\mathrm{O}_4$ практично не дозволяє міжвузлового розміщення домішкових йонів РЗЕ$^{3+}$ у ґратці кристалів CWO. Отже, імовірним є заміщення ними як йонів Cd^{2+}, так і йонів W^{6+}, що знаходяться в октаедричному оточенні йонів кисню O^{2-}. Якщо порівняти радіуси цих йонів — складових ґратки — з радіусом йонів Sm^{3+} (таблиця 3), то стає очевидним, що зручнішим, а значить, імовірнішим є заміщення РЗЕ-йонами катіонів кадмію Cd^{2+}. Проблему компенсації надлишкового заряду для обох випадків заміщення та можливість утворення двох типів домішкових центрів у кристалах CWO ми вже розглядали в праці [7] для йонів Dy^{3+}. Очевидно, викладені в згаданій роботі міркування повністю можуть бути застосовані й до домішкових йонів Sm^{3+}.

Ідентифікувавши лінії в спектрах поглинання та люмінесценції як належні певним переходам у f^n-оболонці РЗЕ-йонів, маємо змогу проаналізувати вплив кристалічного поля на енергетику утворених ними центрів люмінесценції I або II типів розміщення. Такий аналіз стає доступним після обчислення енергій штарківських підрівнів мультиплетів йонів Sm^{3+}. Розраховані значення енергій штарківських підрівнів станів $^4G_{5/2}$ і ^6H_J ($J = 5/2, 7/2$ та $9/2$) відраховані стосовно до положення найнижчого штарківського рівня Z_1 основного мультиплета $^6H_{5/2}$, положення центрів ваги цих мультиплетів та величини розщеплень наведено в таблиці 4. Там же дано відстань між крайніми компонентами розщеплення для кожного з рівнів мультиплетів Δ та положення їх центрів ваги $\langle E \rangle$. Для порівняння наведено також відповідні значення для центрів ваги мультиплетних рівнів Sm^{3+}-йона в таких кристалах, як $CaWO_4$ та $Cs_4Sm_2UO_2(P_2O_7)_3$ — [9, 14].

Неважко помітити, що величини штарківського розщеплення Δ енергетичних рівнів досліджених Sm^{3+}-центрів у кристалах вольфрамату кадмію суттєво перевищують подібні значення для цих йонів, що знаходяться у складі деяких інших кристалів. Сильніший вплив йонів найближчого оточення в кристалі CWO на йон Sm^{3+} пояснюється тим, що в цих кристалах входження домішок Sm^{3+} викликає порушення зарядових співвідношень складових ґратки, яке супроводжується утворенням власних дефектів (вакансій).

Елемент	Валентність	Координаційне число (атомів O^{2-} в оточенні йона)	Ефективний радіус йона (в ангстремах)
Sm	+3	6 8	0.96 1.09
Cd	+2	4 5 6	0.80 0.87 0.95
W	+4 +6	6 4 6	0.65 0.42 0.60

Таблиця 3. Характеристики йонів у кристалічних ґратках (кисневе оточення) [15].

		Тип центра				Тип центра	
Рівень	Штарк	I-й		II-й		I-й	II-й
	рівень	E	Δ	E	Δ	$\langle E \rangle$	$\langle E \rangle$
	F_3	17705 +(166 ± 5)				17780.	
$^4G_{5/2}$	F_2	17704 +(50 ± 15; 85 ± 5)				$Cs_4Sm_2UO_2(P_2O_7)_3$ —	
	$\langle F_1 \rangle$	17704				17944 [9]	
	F_1	17688		17719			
	X_5	2510		2555			
	X_4	2495		2530		2431	2436
$^6H_{9/2}$	X_3	2460	225	2420	265		
	X_2	2410		2390	97 [14]	$CaWO_4$ — 2351 [14]	
	X_1	2285		2290		$Cs_4Sm_2UO_2(P_2O_7)_3$ — 2471 [9]	
	Y_4	1300		1345		1207	1237
$^6H_{7/2}$	Y_3	1250	230	1320	255		
	Y_2	1210		1200	83 [14]	$CaWO_4$ — 1165 [14]	
	Y_1	1070		1090		$Cs_4Sm_2UO_2(P_2O_7)_3$ — 1267 [9]	
	Z_3	300		300		243	237
$^6H_{5/2}$	Z_2	190	300	170	300	$CaWO_4$ — 96 [14]	
	Z_1	0		0	70 [14]	$Cs_4Sm_2UO_2(P_2O_7)_3$ — 134 [9]	

Таблиця 4. Положення штарківських рівнів E, величини розщеплень Δ та центри ваги $\langle E \rangle$ (в см$^{-1}$) рівнів домішкових йонів Sm^{3+} в кристалах $CdWO_4$.

Перехід	$\nu_{\text{аква}}$, [16]	β_{CWO} I-центр	β_{CWO} II-центр	$\delta_{\text{H-CWO}}$ I-центр	II-центр	δ_{H} $Cs_4Sm_2UO_2(P_2O_7)_3$
$^4G_{5/2} \to H_{5/2}$ 17543 17537	17840	0.9833	0.9830	0.0169	0.0172	0.001684
$^4G_{5/2} \to H_{7/2}$ 16543 16573	16792	0.9851	0.9869	0.0151	0.0132	0.006895
$^4G_{5/2} \to H_{9/2}$ 15344 15349	15504	0.9137	0.9140	0.0944	0.0940	0.002003

Таблиця 5. Енерґії переходів в $4f^n$-оболонках (в см$^{-1}$), значення їх зміни щодо значень для аква-йонів (β) та розраховані параметри Синхі (δ_H) для йонів Sm^{3+}.

Слід відзначити, що величина Δ відрізняється для центрів різного типу. Причому не важко бачити, що ці відміни характеризують саме тип центра, а не окремий енерґетичний рівень. Так, Δ(I) дещо менше, ніж Δ(II) для всіх досліджених станів $^S\mathrm{H}_J$. Кулонівська взаємодія — це не єдиний чинник, що зумовлює характер впливу оточення на домішковий РЗЕ-йон. Із даних аналізу випливає також, що для кристалів CWO–РЗЕ більшим є також ступінь ковалентности зв'язку РЗЕ-йона з оточуючими його ліґандами — йонами кисню. Дійсно, проявом ковалентности зв'язку РЗЕ-йона з оточенням є нефелоксетичний "червоний" зсув спектральних ліній, мірилом якого виступає параметр Синхі. Отже, наступним кроком роботи був розгляд зсувів спектральних ліній порівняно з їхніми відповідниками для інших кристалів та гідратованих аква-йонів і оцінка зазначених параметрів Синхі. З метою наочної демонстрації такого аналізу в таблиці 5 для кристалів вольфрамату кадмію (власні дані) та для деяких інших кристалів, які ми одержали на основі літературних даних, наведено значення енерґій переходів, розраховані як відстані між центрами ваги компонентів штарківського розщеплення рівнів, що комбінують у певному переході.

Незважаючи на те, що збудження ФЛ самих Sm^{3+}-йонів відбувається, в основному, у вузьких смугах їхнього внутрішнього поглинання, з рис. 1 можна було зробити висновок, що притаманна РЗЕ-йонам ФЛ збуджується і випромінюванням з діяпазону, що відповідає смузі збудження власної ФЛ вольфрамату кадмію — діяпазон 31000–35000 $см^{-1}$. Отже, можна говорити, що спектри збудження домішкових кристалів вольфрамату кадмію дуже близькі до суперпозиції спектрів збудження свічення матриці та домішки. Водночас треба зазначити, що поведінка смуги збудження власного свічення матриці CWO відповідає тій, яку ми спостерігали для домішкових кристалів $CdWO_4$, де домішка не має власної ФЛ [11]. Тобто домішка самарію, подібно до інших домішок, через дефекти ґратки впливає на спектральні властивості власної ФЛ кристалів CWO.

V. ВИСНОВКИ

На основі спектрально-люмінесцентних досліджень кристалів вольфрамату кадмію, активованих домішками йонів тривалентного самарію, $CdWO_4$–Sm^{3+}, проведено ідентифікацію ліній у спектрах поглинання, збудження та люмінесценції й визначено енерґії відповідних переходів в $4f^n$-оболонці домішкових йонів Sm^{3+}. Оцінено величини штарківських розщеплень рівнів $^4G_{5/2}$, $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$ та $^6H_{9/2}$ йонів Sm^{3+} у кристалічній матриці вольфрамату кадмію.

Установлено факт утворення домішковими йонами Sm^{3+} центрів люмінесценції двох типів. Зроблено припущення, що причиною утворення центрів люмінесценції двох типів є заміщення йонами Sm^{3+} як катіонів Cd^{2+}, так і катіонів W_{6+} кристала вольфрамата кадмію.

[1] Л. Н. Лимаренко, А. Е. Носенко, М. В. Пашковский, Д. Л. Футорский *Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов* (Вища школа, Львов, 1978).

[2] М. М. Батенчук, Физ. электрон. **30**, 111 (1985).

[3] М. В. Пашковский, А. Е. Овечкин, Л. Л. Нагорная и др., Журн. прикл. спектроскоп. **47**, 81 (1987).

[4] М. Діаб, С. Г. Недєлько, О. В. Чукова, І. В. Захарченко, Л. В. Філіпчук, Вісн. Київ. ун-ту, сер. фіз. **1**, 354 (1998).

[5] С. Г. Недєлько, М. Діаб, Л. М. Лимаренко, З. Т. Мороз, М. В. Пашковський, Укр. фіз. журн. **42,** 415 (1997).

[6] С. Г. Неділько, М. Діаб, О. В. Чукова, Укр. фіз. журн. **44**, 1344 (1999).

[7] B. G. Wybourne, J. Chem. Phys. **36**, 2301 (1962).

[8] Р. Е. Лешук, А. Е. Носенко, В. В. Кравчишин, Журн. прикл. спектроскоп. **65**, 296 (1998).

[9] В. В. Сытько, Д. С. Умрейко, Н. А. Алешкевич, М. Ю. Першина, Журн. прикл. спектроскоп. **62**, 206 (1995).

[10] А. Г. Аванесов, Т. Т. Басиев, Ю. К. Воронько и др., Опт. спектроскоп. **51**, 148 (1981).

[11] S. Nedilko, O. Apanasenko, M. Bilyi, M. Krisjuk, L. Limarenko, Z. Moroz, Radiation Protection Dosimetry **65**, 143 (1996).

[12] Л. Е. Агеева, В. И. Арбузов, Э. Л. Раабен, М. Н. Толстой, С. К. Шумилов, Физ. хим. стекла. **12**, 323 (1986).

[13] M. Elbanowski, S. Lis, B. Makowska, J. Konarski, Monatshefte für Chemie. **116**, 901 (1985).

[14] M. J. Treadaway, R. C. Powell, Phys. Rev. B. **11**, 862 (1975).

[15] А. А. Каминский, *Лазерные кристаллы* (Наука, Москва, 1975).

[16] S. P. Sinha, *Fluorescence spectra and lifetimes of the lanthanide aqua ions and their complexes // Systematics and properties of the lanthanides* (D. Reidel Publishing company, 1983.) P. 451 - 500.

LUMINESCENCE PROPERTIES OF THE IMPURITY SAMARIUM IONS IN THE CADMIUM TUNGSTATE SINGLE CRYSTALS

M. U. Bilyi[1], S. G. Nedilko[1], O. V. Chukova[1], L. M. Limarenko[2], Z. T. Moroz[2], M. V. Pashkovskyi[2]

[1] *Taras Shevchenko Kyiv National University, Physics Faculty*
6 Acad. Hlushkov Ave., Kyiv, UA–03680, Ukraine

[2] *Ivan Franko National University of Lviv, Physics Faculty*
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–79005, Ukraine

Cadmium tungstate single crystals doped with threevalent samarium ions ($CdWO_4-Sm^{3+}$) were grown by Czochralski method. Impurity concentrations were 5×10^{-2} and 2.5×10^{-1} mass %. X-rays diffraction analysis have shown that impurity concentrations in the grown samples are decreased by about three orders. Luminescence spectra of the investigated crystals contain wide non-structural spectral bands caused by the $CdWO_4$ matrix emission. The narrow lines caused by the electron transitions in the inner shell of the Sm^{3+} ions were observed against the background of matrix emission. Using luminescence, absorption and excitation spectra we have analyzed the manifestation of interaction between the crystal matrix and the impurity ion. The obtained results allow us to draw the conclusion about the formation of two types of samarium ion centers in a cadmium tungstate crystal lattice.