

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

КРУТЯК Наталия Романовна

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТОВ
И ПУТИ ИХ УЛУЧШЕНИЯ**

01.04.05 – Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
доктор физ.-мат. наук,
профессор Михайлин В.В.
кандидат физ.-мат. наук,
доцент Каменских И.А.

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Современные тенденции в научных исследованиях и разработках сцинтилляционных материалов	13
1.1.1 Принцип работы сцинтиллятора и сцинтилляционный механизм	13
1.1.2 Спектроскопические параметры сцинтилляционных материалов	17
1.2 Использование вольфраматов в сцинтилляционных детекторах	20
1.3 Структурные свойства вольфраматов	22
1.3.1 Кристаллическая структура шеелитов (PbWO_4)	22
1.3.2 Кристаллическая структура вольфраматов (ZnWO_4 и MgWO_4).....	24
1.3.3 Зонная структура вольфраматов	25
1.3.4 Рамановская спектроскопия монокристаллов ZnWO_4 и MgWO_4	27
1.4 Оптические и люминесцентные свойства вольфрамата свинца	29
1.4.1 Оптические свойства PbWO_4	29
1.4.2 Люминесцентные свойства PbWO_4	32
1.4.3 Изучение центров захвата в PbWO_4 методами ЭПР и ТСЛ	38
1.4.4 Роль примесей в процессе люминесценции PbWO_4	40
1.4.5 Влияние легирования ионами фтора на свойства PbWO_4	42
1.5 Оптические и люминесцентные свойства ZnWO_4 и MgWO_4	49
1.5.1 Влияние легирования на оптические и люминесцентные свойства ZnWO_4	52
1.5.2 Исследование центров захвата ZnWO_4 методами ТСЛ, ЭПР и ФСЛ	54
1.6 Особенности сцинтилляторов на основе смешанных кристаллов	58
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	65
2.1 Методика выращивания монокристаллов	65
2.1.1 Рост легированных монокристаллов PbWO_4 и ZnWO_4	69
2.1.2 Получение смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$	70
2.1.3 Перечень исследованных образцов	71
2.2 Исследование примесного состава образцов методом масс-спектропии	72
2.3 Методика термических обработок образцов и измерения оптического пропускания	76
2.4 Методика рентгеноструктурного анализа	77
2.5 Методики измерений спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, а также сцинтилляционных параметров	78

2.5.1	Исследования люминесцентных свойств с использованием СИ	78
2.5.2	Измерение спектров люминесценции в УФ – и рентгеновской области	80
2.5.3	Измерение световыхода	83
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСИ ФТОРА НА СВОЙСТВА $PbWO_4$		84
3.1	Стабильность кристаллической решетки $PbWO_4$	84
3.1.1	Температурная зависимость параметров структуры $PbWO_4$	84
3.1.2	Влияние термообработок на оптическое пропускание $PbWO_4$	86
3.2	Влияние легирования и солегирования фтором на свойства $PbWO_4$	94
3.2.1	Структурные особенности $PbWO_4:F$	94
3.2.2	Оптические и люминесцентные свойства $PbWO_4:F$	99
3.2.3	Температурная зависимость люминесценции монокристаллов $PbWO_4:F, Eu$	104
3.2.4	Влияние примеси фтора на кинетики затухания люминесценции и формирование ловушек в $PbWO_4$	111
3.3	Эффект легирования и солегирования фтором на сцинтилляционные характеристики $PbWO_4$	118
3.3.1	Относительный световой выход $PbWO_4$ при $T = -25^\circ C$	118
3.3.2	Температурная зависимость светового выхода и времени затухания кристаллических сцинтилляторов $PbWO_4$	119
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $ZnWO_4$		124
4.1	Исследование кристаллов $ZnWO_4:Fe$ и $ZnWO_4:Fe, Li$	124
4.2	Особенности переноса энергии на центры свечения в $ZnWO_4$ и $ZnWO_4:Mo$	132
4.2.1	Собственная и примесная люминесценции в $ZnWO_4$ и $ZnWO_4:Mo$	132
4.2.2	Анализ температурных зависимостей интенсивностей свечения и кривых ТСЛ	138
4.2.3	Численное моделирование температурной и энергетической зависимости эффективности переноса энергии в $ZnWO_4$	140
4.3	Исследования люминесценции в кристаллах $ZnWO_4$, легированных ионами Li и F	145
ГЛАВА 5. СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $Zn_xMg_{1-x}WO_4$		152
5.1	Структурные особенности смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$	153
5.2	Влияние особенностей релаксации электронных возбуждений на люминесцентные свойства $MgWO_4$	156
5.2.1	Люминесценция АЛЭ в $MgWO_4$	157

5.2.2 Влияние ловушек и особенностей зонной структуры на перенос энергии в вольфраматах	161
5.3 Процессы переноса энергии в смешанных кристаллах $Zn_xMg_{1-x}WO_4$	167
5.3.1 Спектры люминесценции АЛЭ для $Zn_xMg_{1-x}WO_4$	167
5.3.2 Температурные зависимости интенсивности свечения и кривые ТСЛ	168
5.3.3 Спектры возбуждения люминесценции $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ и их численное моделирование	171
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	180
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	183

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АЛД	автолокализованная дырка
АЛЭ	автолокализованный экситон
ВО	видимая область
ВЗ	валентная зона
ВУФ	вакуумный ультрафиолет
ДП	дополнительное поглощение
ЭПР	электро-парамагнитный резонанс
ЗП	зона проводимости
РЗ	редкоземельные ионы
СИ	синхротронное излучение
ТСЛ	термостимулированная люминесценция
УФ	ультрафиолет
ФЭУ	фотоэлектронный умножитель
ФП	фундаментальное поглощение
ФСЛ	фотостимулированная люминесценция
CMS	Компактный Мюонный Соленоид
LHC	Большой Адронный Коллайдер
e-h пары	электронно-дырочные пары
FWHM	ширина на полувысоте (Full-Width at Half-Maximum)
LHT	температура жидкого гелия
PWO	вольфрамат свинца $PbWO_4$
RT	комнатная температура
ZWO	вольфрамат цинка $ZnWO_4$

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований.

Сцинтилляционные детекторы применяются для регистрации высокоэнергетического излучения. Появление новых задач, связанных с применением сцинтилляторов, стимулирует исследование новых соединений, которые могут быть использованы в качестве сцинтилляторов. Оксидные кристаллы являются одними из наиболее популярных материалов для сцинтилляционных детекторов. Однако, использование таких кристаллов в сцинтилляционных детекторах требует досконального изучения их сцинтилляционных и люминесцентных свойств. Поэтому в последние десятилетия наблюдается существенный рост научного интереса к исследованию люминесцентных и сцинтилляционных свойств оксидов, а также различных факторов, модифицирующих эти свойства.

Монокристаллы вольфраматов представляют большой интерес в роли эффективных преобразователей высокоэнергетического излучения в видимый свет. Вольфрамат свинца (PbWO_4 , PWO) используется в качестве сцинтилляционного детектора в области физики высоких энергий [1] благодаря своей высокой плотности, быстрому отклику, высокому разрешению в широком энергетическом диапазоне и высокой радиационной стойкости [2,3]. Например, данные кристаллы были успешно применены для Компактного Мюонного Соленоида (CMS) на Большом Адронном Коллайдере (LHC), построенном в ЦЕРН, Женева, где был открыт бозон Хиггса [4,5]. Вольфрамат свинца также выбран для использования в ряде других проектов, например, для электромагнитного калориметра детектора PANDA, где планируются эксперименты по исследованию процессов антипротонной аннигиляции (проект FAIR) [6]. В настоящее время также обсуждаются перспективы применения сцинтиллятора PWO в качестве активной защиты для экспериментов по регистрации редких процессов в условиях сверхнизких температур [7], а также в роли сцинтиллятора для эффективного разделения сцинтилляционного и черенковского излучения [8]. Сцинтиллятор вольфрамат кадмия CdWO_4 используется для медицинских применений в компьютерной томографии [9]. Вольфрамат кальция CaWO_4 является эффективным рентгенолюминофором и, предложенный Эдисоном для производства усиливающих рентгеновских экранов еще в 1896 году, используется уже более века [10].

Новые задачи, возникающие в разных областях науки и техники, например, регистрация редких событий в физике элементарных частиц, вновь привлекли внимание к вольфраматам [11]. На данный момент установлено, что вольфраматы кальция и цинка являются подходящими кандидатами для использования в криогенных сцинтилляционных болометрах.

Также представляют интерес для использования в этой области вольфраматы свинца, магния и кадмия [12-14]. К сожалению, указанные кристаллы обладают также недостатками и требуют дальнейшего изучения, нацеленного на оптимизацию их свойств. Так, возможности дальнейшего использования $PbWO_4$ ограничиваются низким световыходом при комнатной температуре (~ 10 фотоэл./МэВ при 295 К [15]) вследствие сильного температурного тушения люминесценции. Задача повышения светового выхода этого кристалла в настоящее время реализуется как минимум в двух направлениях. Известно, что относительно небольшое понижение температуры (до -25°C) уже позволяет поднять световой выход в несколько раз [16]. Однако, вместе с увеличением светового выхода заметно ухудшается радиационная стойкость кристаллов и увеличивается время восстановления дефектов после облучения.

Еще одной возможностью для улучшения светового выхода является легирование кристалла различными примесями. Значительный интерес в последнее время вызывает возможность легирования кристаллов PWO ионами отрицательной валентности (фтор, хлор, йод, сера). Полученные результаты показывают, что наибольшее влияние на оптические и спектральные характеристики PWO оказывает легирование фтором [17-24]. При этом результаты, полученные в разных работах, сильно отличаются друг от друга.

Как уже было упомянуто выше, кристаллы вольфрамата цинка и магния являются перспективными сцинтилляционными материалами для криогенных сцинтилляционных болометров [14,25-27]. Этот тип детекторов регистрирует фотонный и фонный отклик при взаимодействии с регистрируемой частицей, что дает ему ряд преимуществ перед традиционными сцинтилляционными детекторами за счет более высокого энергетического разрешения, низкого уровня фона и возможности дискриминации между различными типами частиц. Такие свойства делают перспективным, в частности, $ZnWO_4$ (ZWO) для регистрации редких событий (двойной бета-распад, безнейтринный двойной бета-распад), а также слабо взаимодействующих массивных частиц [28-30]. Также для изотопа ^{64}Zn (природное содержание 48%) предсказаны процессы двойного позитронного бета распада ($2\beta^+$) и захвата электрона с излучением позитрона ($\epsilon\beta$) [31], которые также могут быть зарегистрированы с использованием сцинтилляционного болометра на основе $ZnWO_4$. Отметим, что возможность регистрации редких процессов в детекторе, элементы которого являются их источником, позволит максимально увеличить эффективность регистрации данных процессов. При этом $ZnWO_4$, наряду с $CdWO_4$, характеризуется наиболее высоким световыходом сцинтилляций в условиях низких температур по сравнению с другими вольфраматами [28]. Все выше изложенное объясняет повышенный интерес к сцинтилляционным и люминесцентным свойствам $ZnWO_4$.

В вольфраматах, кроме собственной люминесценции, связанной, как правило, со свечением автолокализованного экситона (АЛЭ) на оксианионном комплексе, обычно наблюдаются дополнительные полосы свечения, расположенные в длинноволновой части спектра по отношению к АЛЭ. Эти полосы свечения связывают с наличием в кристалле неконтролируемых примесей, в частности, Мо [2,32,33], а также со структурными дефектами типа кислородных вакансий [15,34,35]. Отметим, что примесь молибдена является сопутствующей для соединений вольфрама и обычно присутствует в кристаллах вольфрамов, поэтому влияние этой примеси на процессы переноса энергии в данных материалах представляет особый интерес.

Наличие дополнительных каналов излучательной релаксации электронных возбуждений приводит к снижению эффективности образования АЛЭ. Это приводит к уменьшению светового выхода сцинтиллятора, поскольку времена затухания дополнительных полос люминесценции, как правило, превышают времена затухания люминесценции АЛЭ и выходят за рамки временных ворот регистрации сцинтилляционного отклика. Кроме того, изменение спектрального состава люминесценции также негативно влияет на регистрируемый световой выход, поскольку детекторы, регистрирующие сцинтилляции, обычно оптимизированы на спектральную область основной полосы свечения сцинтиллятора.

Высокий световой выход является одним из определяющих факторов успешного применения сцинтилляционных материалов. Недавно было показано, что световой выход сцинтилляций возрастает в смешанных кристаллах по сравнению с их составляющими. Эффект наблюдается для соединений как с активаторной, так и с собственной люминесценцией [36] и это предположительно связано с уменьшением среднего пробега носителей заряда на стадии термализации и последующей миграции термализованных электронов и дырок. Подобный подход к улучшению сцинтилляционных свойств вольфрамов также представляет большой интерес.

Основные цели и задачи работы.

Основные цели диссертации могут быть сформулированы следующим образом:

- Исследование влияния замещения элементов катионной и анионной подрешеток на структурные, оптические и люминесцентные свойства, а также сцинтилляционные характеристики вольфрамов;
- Исследование конкуренции центров собственного и примесного свечения в процессе релаксации энергии в вольфраматах;
- Поиск новых материалов на основе вольфрамов с целью повышения эффективности переноса энергии на центры собственного свечения.

Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

- изучение возможности улучшения оптических и люминесцентных свойств, а также сцинтилляционных характеристик PbWO_4 и ZnWO_4 за счет легирования и солегирования, оптимизации условий и режимов роста, послеростового отжига;
- установление механизмов релаксации электронных возбуждений и определения конкурирующих каналов вольфрамов с использованием методов оптической и люминесцентной спектроскопии в широком спектральном диапазоне, в том числе с применением синхротронного излучения, методов ЭПР, рамановской спектроскопии, численного моделирования экспериментальных зависимостей;
- исследование оптических и люминесцентных свойств смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$, интерпретация экспериментальных результатов с использованием современных теоретических моделей.

Основная методика исследования – люминесцентная и оптическая спектроскопия при возбуждении излучением УФ- и ВУФ диапазонов, в том числе синхротронным излучением, а также рентгеновским излучением. Измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, спектров оптического пропускания, кривых термостимулированной люминесценции, кинетик затухания люминесценции. Для характеристики образцов применялись и другие методики, в частности, рентгеноструктурный анализ, рамановская спектроскопия, ЭПР спектроскопия. Анализ экспериментальных результатов проводился с использованием современных теоретических моделей. Исследованы образцы, синтезированные в разных ростовых лабораториях.

Научная новизна работы определяется результатами, большинство из которых получено впервые. В частности, впервые проведено комплексное исследование влияния примеси фтора на люминесцентные свойства вольфрамов. Впервые изучено влияние пространственного распределения термализованных электронов и дырок на формирование энергетической и температурной зависимости квантового выхода вольфрамата цинка. Впервые показан рост светового выхода для собственной люминесценции автолокализованных экситонов в смешанных оксидных кристаллах на примере $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$. На основе проведенного численного моделирования впервые представлено объяснение этого эффекта для люминесценции автолокализованных экситонов.

Научная и практическая значимость работы связана с возможностью использования монокристаллов вольфрамов в сцинтилляционных детекторах для решения задач в областях физики высоких энергий и элементарных частиц, а также для регистрации редких событий в условиях сверхнизких температур. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы

для улучшения свойств уже существующих сцинтилляционных детекторов на основе вольфрамата свинца, а также для создания новых детекторов на основе твердых растворов замещения вольфрамов цинка-магния.

Достоверность результатов.

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается использованием современного оборудования, применением отработанных методик проведения измерений и обработки результатов, комплексным подходом с использованием различных методов исследования, а также исследованием большого набора кристаллов, синтезированных в независимых ростовых лабораториях. Достоверность выводов обеспечена использованием современных теоретических методов анализа.

Личный вклад автора в получении представленных результатов заключается в непосредственном проведении измерений, в анализе и интерпретации результатов измерений, в том числе их численном моделировании, подготовке публикаций, представлении материалов диссертации на конференциях.

На защиту выносятся следующие **основные результаты и положения:**

1. Установлена оптимальная среда роста – аргоновая - для обеспечения наиболее высокой прозрачности кристаллов $PbWO_4$ в видимой области. Легирование фтором приводит к улучшению оптических свойств вольфрамата свинца, уменьшая интенсивность полосы поглощения при 350 нм.

2. Объяснен механизм влияния легирования фтором на структурные, оптические и люминесцентные свойства кристаллов $PbWO_4$. Показано, что вхождение фтора приводит к увеличению постоянной решетки, уменьшению концентрации кислородных вакансий, образованию центров WO_3F , приводящих к появлению дополнительной полосы люминесценции при 550 нм.

3. Установлено, что световыход $PbWO_4$ при $T = -25^{\circ}C$, соответствующей рабочей температуре создаваемого калориметра PANDA, возрастает при солегировании кристаллов фтором и молибденом.

4. Впервые исследовано влияние легирования кристаллов $ZnWO_4$ ионами фтора. Показано, что легирование не влияет на спектральный состав люминесценции, но приводит к уменьшению интенсивности свечения при межзонном возбуждении, что связано с уменьшением эффективности переноса энергии разделенных e-h пар на центры собственного свечения.

5. В результате анализа полученных экспериментальных данных и численного моделирования установлено, что в $ZnWO_4$ свечение примесных центров, связанных с MoO_6 ,

конкурирует со свечением автолокализованных экситонов при межзонном возбуждении в температурном диапазоне 60-300 К. Впервые показано, что при $T < 60$ К свечение центров MoO_6^{6-} полностью подавляется при межзонном возбуждении в результате автолокализации дырок на WO_6^{6-} комплексах.

6. Установлено, что люминесценция MgWO_4 определяется исключительно свечением автолокализованных экситонов на WO_6^{6-} комплексах. Впервые установлено, что различие световых выходов MgWO_4 по сравнению с изоструктурным ZnWO_4 связано с различием строения валентной зоны, а именно с отсутствием d состояний катиона в валентной зоне MgWO_4 .

7. Впервые исследованы структурные и люминесцентные свойства новых смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$. Формирование твердого раствора подтверждено линейной зависимостью энергии колебательных рамановских мод, ширины запрещенной зоны, положения пиков кривых термостимулированной люминесценции от x .

8. Впервые установлено, что световой выход собственной люминесценции АЛЭ в смешанных кристаллах $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ имеет максимум для промежуточных значений x ($x = 0.5$ при 300 К). На основе результатов люминесцентной спектроскопии и численного моделирования показано, что этот эффект связан с увеличением вероятности создания экситонов из разделенных e - h пар за счет уменьшения длины термализации горячих электронов и дырок при промежуточных значениях x .

Содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляют 205 страниц текста, включающих 90 рисунков, 31 таблицу и 279 ссылок на литературу.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертации докладывались на российских и международных конференциях: VIII, IX International Conference on crystal Chemistry of Intermetallic compounds, Lviv, Ukraine, September 2002, 2005; Международная конференция студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике «ЭВРИКА», Львов, Украина, май 2003, 2004 гг.; 5th European Conference of Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR'2003, Prague, Czech Republic, September 2003; II International Conference "Physics of disordered systems", Lviv, Ukraine, October 2003; X Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-10), Москва, Россия, апрель 2004 г.; III International Workshop "Physical aspects of the luminescence of complex oxide dielectrics (LOD'2004)", Kharkiv, Ukraine, September 2004; 11^{ая} Национальная конференция по росту кристаллов НКПК-2004, Москва, Россия, ноябрь 2004 г.; 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation

(LUMDETR'2006), Lviv, Ukraine, June 2006; Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ–2008, Харьков, Украина, ноябрь 2008 г.; XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», МГУ, Москва, апрель 2008 г.; International Scientific Workshop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application – OMEE”, Lviv, Ukraine, June 2009; 7th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2009), Krakow, Poland, July 2009; Satellite workshop of the International Conference “Functional Materials” ICFM'2011, Partenit, Ukraine, October 2011; Научная конференция «Ломоносовские чтения-2012», МГУ, Москва, апрель 2012 г.; 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2012), Halle (Saale), Germany, September 2012; 3rd Международная конференция "Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии" – ИСМАРТ-2012, Дубна, Россия, ноябрь 2012 г.; International conference “Functional materials and nanotechnologies” (FM&NT), Tartu, Estonia, April 2013; 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'2015), Gdańsk, Poland, July 2015; 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2015), Tartu, Estonia, September 2015.

Основные результаты диссертации изложены в 53 научных публикациях, из которых 11 – статьи в реферируемых российских и зарубежных журналах [37-47] и 42 – статьи в трудах конференций и тезисы докладов на российских и международных конференциях [48-89].

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Современные тенденции в научных исследованиях и разработках сцинтилляционных материалов

1.1.1. Принцип работы сцинтиллятора и сцинтилляционный механизм

Сцинтиллятор работает как спектральный и энергетический преобразователь – преобразовывает высокоэнергетический фотон рентгеновского или гамма излучения, а также заряженных частиц в фотоны УФ- и видимой спектральной области, то есть во вспышку света. Сцинтилляция – это общее свойство материи и может наблюдаться в газах, жидкостях или твердых телах. Среди твердых тел можно выделить две большие группы – органические и неорганические сцинтилляторы. На сегодняшний день неорганические сцинтилляторы наиболее широко используются для практических применений, а также интенсивно исследуются и разрабатываются [37,90]. На практике сцинтилляционный детектор состоит из сцинтилляционного материала и фотодетектора, который преобразует фотоны УФ- и видимой области в электрический сигнал $I(t)$ (рис. 1.1а).

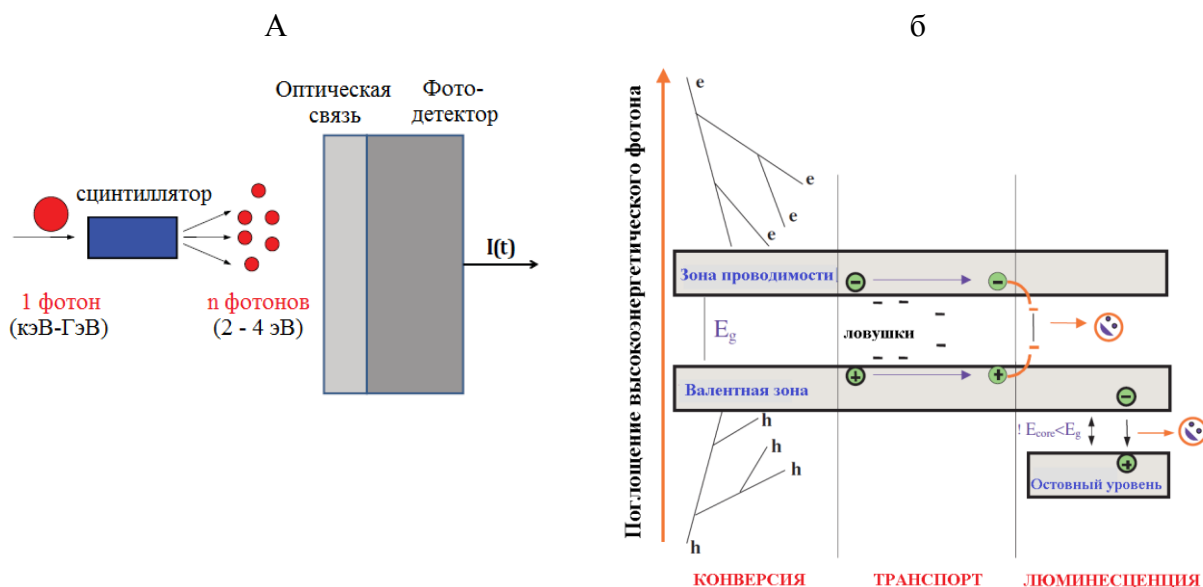


Рис. 1.1. Схема работы сцинтилляционного детектора (а) и сцинтилляционный механизм (б) [91].

В качестве сцинтилляционного детектора обычно применяют диэлектрические широкозонные материалы ($E_g = 4-8$ эВ) высокой степени структурного совершенства в виде монокристаллов. Феноменологическое описание сцинтилляционного механизма и определение критериев его эффективности было разработано еще в 1970-ых [92] и позже усовершенствовано [93]. Сцинтилляционный механизм (рис. 1.1,б) можно разделить на три последовательных стадии: конверсия, транспорт и люминесценция. На стадии конверсии в зависимости от энергии

поглощенного фотона его взаимодействие с решеткой сцинтиллятора происходит преимущественно вследствие: а) фотоэлектрического эффекта (при энергиях меньше нескольких сотен кэВ), б) комптоновского рассеяния (от нескольких сотен кэВ до 8000 кэВ) и в) образования электрон-позитронных пар (выше 8000 кэВ). Горячие электроны и глубокие дырки, которые образуются в данном процессе, постепенно термализуются на дно зоны проводимости и потолок валентной зоны, соответственно. Термализация носителей заряда иногда рассматривается как отдельная стадия в сцинтилляционном процессе из-за ее значимости для эффекта непропорциональности сцинтилляционного выхода [94]. Типичное время конверсии составляет несколько пикосекунд [94,95]. На стадии транспорта разделенные термализованные электроны и дырки достигают центров свечения, то есть мигрируют по материалу в зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Они могут быть также захвачены ловушками или безизлучательно рекомбинировать на уровнях, возникающих в запрещенной зоне из-за дефектов решетки. Существенная задержка в переносе носителей заряда к центрам люминесценции может быть вызвана захватом на ловушки, которые отвечают за медленные компоненты (порядка десятков и сотен мкс) в затухании сцинтилляции и послесвечении. Данная стадия наиболее прогнозируема, так как точечные дефекты, поверхности и межфазные границы могут образовывать энергетические уровни в запрещенной зоне и существенно модифицировать или ухудшать сцинтилляционную эффективность. Данные явления весьма зависимы от технологии производства. В течение заключительной стадии люминесценции происходит излучательная рекомбинация на центрах люминесценции с характерным спектром свечения. Экситоны или другие промежуточные возбужденные состояния могут также участвовать в переносе энергии на центры люминесценции. В отдельной группе так называемых кросс-люминесцентных материалов генерация света происходит при излучательных переходах между валентной зоной и верхним основным уровнем.

Наиболее важные характеристики сцинтилляционных материалов следующие:

- i. Эффективность сцинтилляции
- ii. Световой выход
- iii. Линейность светового отклика от энергии фотона рентгеновского (гамма) излучения
- iv. Тормозная способность для рентгеновского (гамма) излучения
- v. Время сцинтилляционного отклика
- vi. Спектральная согласованность между сцинтиллятором и фотодетектором
- vii. Химическая и механическая стабильность
- viii. Радиационная стойкость
- ix. Стоимость

Общая сцинтилляционная эффективность преобразования рентгеновского и гамма излучений в видимый свет определяется как собственными, так и внешними (неприсущими материалу) характеристиками. Количество фотонов УФ- и видимой областей, N_{ph} , образованных в процессе сцинтилляционного преобразования, на энергию E поглощенного фотона можно выразить как [92,93]:

$$N_{ph} = \frac{E}{\beta E_g} \times SQ, \quad (1.1)$$

где E_g - ширина запрещенной зоны материала, S и Q – квантовые эффективности транспорта и люминесценции соответственно и β – феноменологический параметр, который обычно равен 2-3 для большинства материалов и фактически описывает эффективность процесса образования нового электронного возбуждения. Энергетический выход сцинтилляционного преобразования можно представить как:

$$\eta = \frac{E_{vis} N_{ph}}{E}, \quad (1.2)$$

где E_{vis} – энергия фотонов люминесценции. Одним из наиболее эффективных материалов среди фосфоров и сцинтилляторов является $ZnS:Ag$ с $\eta = 0.2$. Простой практический способ для оценки энергетического выхода сцинтиллятора – измерить его спектр радиoluminesценции при рентгеновском или гамма возбуждении в стационарном режиме и сравнить этот спектр по абсолютной шкале со стандартным образцом сцинтиллятора, измеренным при тех же экспериментальных условиях [91]. Несмотря на возможные ошибки, достигающие нескольких десятков процентов, которые могут дополнительно возрасти из-за непропорциональных характеристик материалов, подобное сравнение просто в исполнении и показательно.

Световой выход сцинтиллятора зависит от целого ряда факторов. Остановимся более подробно на зависимости данного параметра от рекомбинационного радиуса Онсагера (R_{Ons}) генетических электрон-дырочных ($e-h$) пар. Модель Онсагера описывает рекомбинацию электрона и дырки, взаимодействующих по кулоновскому закону [96]. В данной модели предполагается, что нет других носителей, чье электрическое поле может препятствовать взаимодействию выбранной $e-h$ пары. Если электрон и дырка созданы в одном акте рассеяния, то они образуют генетическую $e-h$ пару. В таком случае вероятность $p(r)$ рекомбинации генетической $e-h$ пары, компоненты которой изначально разделены расстоянием r , равна

$$p(r) = 1 - \exp\left(\frac{-R_{Ons}}{r}\right) \quad (1.3)$$

Зависимость вероятности $p(r)$ от расстояния разлета $e-h$ пары представлена для разных случаев на рис. 1.2. Энергия кулоновского взаимодействия между генетически не

рекомбинировавшими электроном и дыркой, доля которых составляет $1-p(r)$, мала по сравнению с тепловой энергией. В таком случае носители заряда будут дрейфовать дальше друг от друга и могут встретиться с другими носителями (не генетическими), то есть рекомбинировать стохастическим образом (верхняя левая панель рис. 1.2).

Если в сцинтилляторе присутствуют примеси и активаторы, то дрейфующий носитель заряда может встретить либо носитель заряда противоположного знака, либо активатор. В этом случае возможно разветвление в процессе рекомбинации: некоторые электроны рекомбинируют с дырками, остальные захватываются дефектами или активаторами. Этот случай изображен на правой верхней панели рис. 1.2.

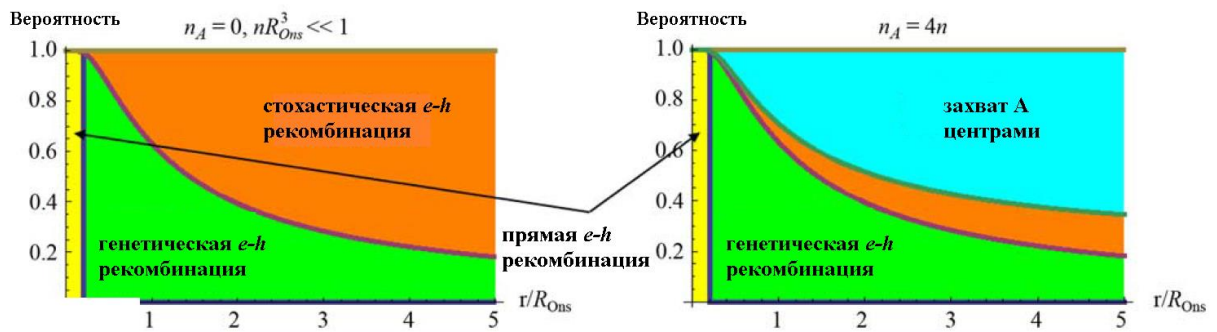
При достаточно высокой концентрации носителей заряда и/или активаторов в сфере Онсагера потенциал взаимодействия становится гораздо более сложным. Действительно, он модифицирован присутствием других носителей и активаторов. Зависимость потенциала от концентрации носителей внутри сферы Онсагера представлена на средней панели рис. 1.2. При этом вероятность генетической рекомбинации может быть оценена из общей формулы, действительной при любом потенциале $U(r)$:

$$\begin{aligned} p(r) &= 1 - \exp\left(\frac{U(r)}{k_B T}\right) \\ &= 1 - \exp\left(-\left(\frac{R_{Ons}}{r}\right) \exp\left(\frac{-r}{\lambda_D}\right)\right), \end{aligned} \quad (1.4)$$

где λ_D – постоянная Дебаевского экранирования [98]. В таком случае доля стохастической рекомбинации существенно вырастет (левая нижняя панель рис. 1.2 для беспримесных кристаллов и правая нижняя панель для активированных).

Для того, чтобы генетическая рекомбинация была эффективной, длина термализации должна быть сравнимой с радиусом Онсагера, который обычно составляет от 5 до 10 нм. Простые кристаллы с высокой энергией продольного оптического фонона ($\hbar\Omega_{LO} \approx 0.1$ эВ) (двойные фториды и оксиды) должны характеризоваться низким сцинтилляционным выходом, так как длина термализации в этих кристаллах значительно больше, чем радиус Онсагера и генетической рекомбинацией можно пренебречь. Кроме того, эти кристаллы могут служить хорошими люминофорами с длительным послесвечением или дозиметрическими кристаллами, поскольку доля дрейфующих электронов высока. Наибольший выход экситонов вследствие генетической рекомбинации можно ожидать для кристаллов со сложным фоновым спектром (например, кристаллы с оксианионными комплексами) [96].

Модель Онсагера без экранировки



Модель Онсагера с учётом экранировки

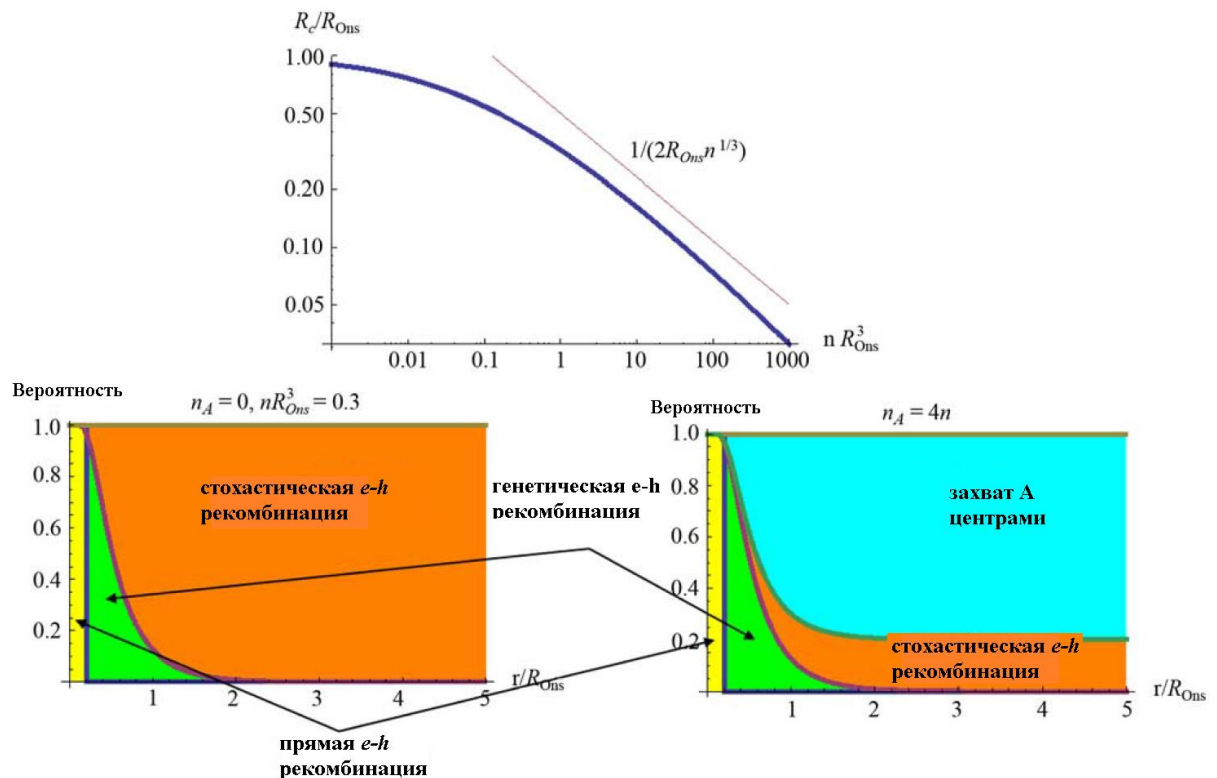


Рис. 1.2. Вклад каналов генетической и стохастической рекомбинации в модели Онсагера без учета эффекта экранировки (верхние панели) и с учетом экранировки кулоновского потенциала взаимодействия (нижние панели). Левые панели соответствуют беспримесному кристаллу, правые – активированному. Прямая рекомбинация означает создание экситонов без диффузии (когда начальное разделение $e-h$ пары меньше радиуса экситона). Средняя панель показывает уменьшение эффективного радиуса Онсагера в зависимости от концентрации носителей заряда и/или активатора [96].

1.1.2. Спектроскопические параметры сцинтилляционных материалов

Можно выделить две группы сцинтилляционных материалов: 1) с собственным свечением, когда центр люминесценции образуется структурной единицей или собственным дефектом матрицы и 2) когда для образования центра свечения вводится подходящий ион. Легирование ионами с разрешенными излучательными переходами (например, Ce^{3+} , Pr^{3+} или Nd^{3+}) может приводить к высокому световому выходу с быстрым временем высвечивания.

Для характеристики применимости материала в качестве сцинтиллятора используется набор параметров и характеристик [90-93]. Отметим только те параметры, которые наиболее подвержены влиянию дефектов и ловушек в кристаллах.

Фотоэлектронный выход (N_{phel}) характеризует долю излученных фотонов, которые достигают фотодетектора в течение определенного времени (время формирования импульса) после поглощения высокоэнергетического фотона. На практике типичные значения таких временных ворот находятся между 100 нс и 10 мкс. Этот параметр важен для технического применения, так как сцинтилляционные детекторы работают в режиме счета фотонов. Следовательно, «медленное» излучение сцинтиллятора, которое регистрируется детектором в периоды времени, выходящие за временные ворота, бесполезно и даже вредно. Также стоит отметить, что значения N_{phel} определяются количеством сцинтилляционных фотонов, которые регистрируются фотодетектором, то есть существенно зависят от условий проведения эксперимента. Поэтому значения N_{phel} в литературе заметно отличаются и могут определяться, например, потерями на репоглощение. При измерении N_{phel} ширина на полувысоте (FWHM) фотопика дает информацию об энергетическом разрешении. Кинетики сцинтилляционного отклика при высокоэнергетическом возбуждении определяются как процессами переноса на центры люминесценции, так и самим центром (рис. 1.1б), поскольку эти процессы намного медленнее, чем изначальное преобразование высокоэнергетического излучения в $e-h$ пары.

Для определения скорости *затухания сцинтилляций* $I(t)$ обычно используют сумму экспонент:

$$I(t) = \sum A_i \exp [-t/\tau_i], \quad (1.5)$$

где A_i – амплитуда, а τ_i – характерное время затухания для каждой экспоненты. Наиболее медленные компоненты обычно указывают только на сам факт наличия замедленных рекомбинационных процессов, возникающих в результате перзахвата носителей заряда на дефектах-ловушках, без физического значения этих времен затухания.

В большинстве применений сцинтилляционные детекторы работают при комнатной температуре. При этом ловушки в запрещенной зоне могут локализовать носители заряда (дырку или электрон) на некоторое время, которое можно характеризовать временем освобождения τ_{TSL} . При этом

$$1/\tau_{TSL} = s \times \exp [-\Delta E/(kT)], \quad (1.6)$$

где s – частотный фактор, k – постоянная Больцмана, а T – температура (293 К). Согласно величине τ_{TSL} ловушки можно разделить на мелкие (τ_{TSL} в области микро- и миллисекунд) и глубокие (при τ_{TSL} превышающем секунднй диапазон). В первом случае ловушки могут менять в основном характеристики затухания сцинтилляций и уменьшать N_{phel} , тогда как во

втором случае их присутствие может вызвать также *послесвечение* (свечение, порожденное в материале – как правило в пределах от десятков секунд до минут после завершения высокоэнергетического возбуждения) и приводить к появлению окраски кристалла.

Дефекты могут также формировать безизлучательные рекомбинационные центры, где два противоположно заряженных носителя заряда могут быть последовательно захвачены и рекомбинировать без излучения фотонов. Подобные ловушки сложно зарегистрировать и их присутствие обычно отображается в понижении светового выхода сцинтилляций.

Технический контроль наличия и влияния вышеупомянутых состояний захвата обычно проводится путем одновременного измерения упомянутых сцинтилляционных характеристик и оптических методов времени-разрешенной спектроскопии и спектрально-разрешенной термолюминесценции (ТСЛ). Последняя методика позволяет особенно эффективно определить температуры, при которых происходит освобождение носителей заряда из ловушек, а спектр ТСЛ несет информацию о природе рекомбинационного центра, связанного с ловушкой.

Более сложная задача состоит в определении природы дефектов и их связи с технологией изготовления. На этой стадии методы магнитного резонанса (электронный магнитный резонанс (ЭПР), электронный ядерный двойной резонанс и оптически регистрируемый магнитный резонанс) являются наиболее мощными инструментами, которые позволяют получить информацию о структурном узле, где локализован носителя заряда с нечетным спином. Согласованность температурных зависимостей характеристик ЭПР и ТСЛ позволяет идентифицировать более детально природу ловушек в исследованном материале [97,98]. Наиболее распространенным типом дефектов неизбежно присутствующим в широкозонных диэлектриках являются анионные и катионные вакансии, которые обычно являются электронными и дырочными ловушками соответственно. Другие дефекты могут также появляться, особенно в сложных соединениях, в результате термодинамически вызванных структурных разупорядочений или естественной нестехиометрии материала. Наконец, кластеризация дефектов может также усложнять понимание процессов переноса энергии и механизма сцинтилляций.

Стабильность параметров сцинтиллятора в течение продолжительных временных периодов также является важным вопросом, который тщательно изучается, особенно в случаях высокой излучательной нагрузки, возникающих в результате специфики применения (например, в высокоэнергетических ускорителях). При высокой излучательной нагрузке может ухудшаться прозрачность материала в области спектра сцинтилляций, что также может сопровождаться последующем спонтанном восстановлении кристалла. Все это приводит к появлению зависимых от времени потерь на перепоглощение и вызывает флуктуацию N_{phel} .

1.2. Использование вольфраматов в сцинтилляционных детекторах

История объемных монокристаллических сцинтилляторов начинается с конца 1940-ых с появлением сцинтилляторов NaI:Tl и CsI:Tl [99,100], которые продолжают использовать и в настоящее время. Галоидные сцинтилляторы NaI:Tl и CsI:Tl и сцинтилляторы на основе сложных оксидов CdWO₄ [101] и Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) [102] стали широко распространенными материалами и используются в качестве «стандартных образцов» для определения эксплуатационного качества новых материалов. В последние два десятилетия активность поисковых исследований новых сцинтилляционных материалов существенно возросла. В частности, в 1990-ых годах это было вызвано нуждами физики высоких энергий, когда сцинтиллятор PbWO₄ был выбран для проекта CMS [2,3]. Для медицинской диагностики в настоящее время широкое распространение получили сцинтилляционные керамики в компьютерной томографии [103] и ортосиликаты, легированные церием, в позитрон-эмиссионной томографии [104]. Сцинтилляторы на базе алюминиевых перовскита и граната используют для различных высокотехнических промышленных применений [2]. Современные, связанные с безопасностью, применения потребовали появление материалов особых составов (например, с литием или гадолинием) для эффективной регистрации нейтронов [105]. Абсолютное большинство новых монокристаллических сцинтилляторов основаны на легированных Ce³⁺ или Pr³⁺ материалах благодаря их быстрому времени затухания (обычно 10-60 нс) и высокому квантовому выходу 5d-4f излучательных переходов данных центров при комнатной температуре [106]. Также существует интерес к легированным ионами Eu²⁺ кристаллам, которые используются в галоидных сцинтилляторах. Характерный для Eu²⁺ излучательный переход 5d-4f имеет более длительные времена затухания (сотни нс). Однако, подобная тенденция появилась вследствие потребностей техник безопасности, где требуются высокие световыход и энергетическое разрешение сцинтилляторов, но допускается более низкая скорость сцинтилляционного отклика (единицы мкс).

Сцинтилляторы на основе вольфраматов (AWO₄, где А – двухвалентный элемент) имеют длинную историю практического применения и до настоящего времени являются предметом интенсивного исследования. Вольфрамат кальция используется в качестве рентгенолюминофора уже более века [107]. Люминесцентные свойства MgWO₄ известны с первой половины 20 века, когда материал использовался в качестве фосфора для флуоресцентных ламп [108]. CdWO₄ был заявлен в качестве сцинтилляционного материала еще в 1950 году [101], а интерес к PbWO₄, как уже упоминалось, появился в начале 1990-ых в связи с развитием калориметрических детекторов для ускорителей в физике высоких энергий.

На сегодняшний день наиболее используемым и соответственно наиболее изученным сцинтиллятором среди вольфрамовых является $PbWO_4$. Первое поколение массового производства кристаллов PWO-I было использовано в одном из самых крупных и значимых проектов мира – в Большом Адронном Коллайдере CERN (проекты CMS, ALICE [109]). Технология массового производства была оптимизирована для получения детекторов с высокой радиационной стойкостью, но при менее жестких требованиях к световому выходу [110] благодаря ожидаемой высокой энергии регистрируемого излучения. Технология производства следующего поколения вольфрамата свинца, PWO-II для проекта EMC PANDA, была оптимизирована для увеличения световыхода без деградации радиационной стойкости по сравнению с кристаллами, использованными в CMS [6]. Рабочей температурой EMC PANDA будет -25°C , что обеспечивает рост световыхода в четыре раза по сравнению с комнатной температурой в связи с уменьшением вклада тушения люминесценции. Однако, низкая температура замедляет спонтанное восстановление центров окраски. В работе [1] представлены первые результаты тестирования монокристаллов PWO-II со свойствами, приближенными к требуемым (табл. 1.1) для эксперимента PANDA на FAIR (Дармштадт, Германия).

Таблица 1.1. Требования к техническим характеристикам кристаллов PWO II [1].

Параметр	Граница
Продольное оптическое пропускание при 360 нм	$\geq 35\%$
Продольное оптическое пропускание при 420 нм	$\geq 60\%$
Продольное оптическое пропускание при 620 нм	$\geq 70\%$
dk (420 нм)	$< 1.1\text{м}^{-1}$
Световыход при $T=+18^\circ\text{C}$ в рамках временных ворот интегрирования 100 нс	$\geq 16\text{ф/МэВ}$
Световыход (100 нс) / световыход (1000 нс) при $T=+18^\circ\text{C}$	$> 90\%$

dk – коэффициенты наведенного поглощения, рассчитанные как $dk = [\ln(T_b/T_a)]/d$, где T_b/T_a – оптическое пропускание до и после облучения соответственно и d – толщина образца PWO.

В настоящее время обсуждаются также перспективы применения сцинтиллятора $PbWO_4$ в роли детектора для разделения сцинтилляционного и черенковского излучения [111], а также для высокочувствительного эксперимента по поиску двойного бета распада ^{116}Cd с помощью сцинтилляторов $CdWO_4$, обсуждаются в работе [112]. Кристаллы PWO могут быть использованы как в качестве световода, так и активной защиты для низкофонных сцинтилляционных детекторов $CdWO_4$. Пригодность $PbWO_4$ для детекторов редких событий впервые рассматривалась в работе [113]. Перспективы радиационно чистых кристаллов PWO в качестве материала мишени в экспериментах по поиску темной материи в криогенных условиях также обсуждались в работе [114].

Вольфрамат цинка является технологически важным материалом, перспективным как в качестве сцинтиллятора, так и активной среды для лазеров, оптических волокон, сенсоров и

оптической среды для записи с изменением фазы. В последние годы $ZnWO_4$ наряду с $MgWO_4$ рассматриваются в роли криогенных сцинтилляционных болометров для поиска редких событий [12]. Вольфрамат магния вызывает особый интерес для подобного применения из-за благоприятной комбинации тяжелых и легких элементов в своем составе. Однако фазовый переход ниже температуры плавления (1358°C [115]) в $MgWO_4$ являлся серьезным препятствием для получения объемных монокристаллов, которые требуются для сцинтилляционных детекторов. Только недавно методом роста из расплава впервые были получены объемные монокристаллы вольфрамата магния [114].

1.3. Структурные свойства вольфрамов

Оксикатионы вольфрама и молибдена образуют с двухвалентными катионами II и VIII групп периодической системы, а также с ионами Cu, Mn и Pb ряд соединений простого стехиометрического состава с общей формулой ABO_4 . В ряду вольфрамов структурный тип вольфрамита переходит к структурному типу шеелита на границе Cd–Ca, а в ряду молибдатов – на границе Mn–Cd [116]. Вольфраматы больших двухвалентных катионов (Ca, Ba, Pb и Sr) обычно кристаллизуются в тетрагональной структуре шеелита (пространственная группа: $I4_1/a$, $Z = 4$), а вольфраматы маленьких двухвалентных катионов (Cd, Zn, Mg, Mn) могут принимать вольфрамитовую структуру (пространственная группа: $P2/c$, $Z = 2$) [117]. Рассмотрим более детально особенности кристаллической структуры шеелита на примере вольфрамата свинца и вольфрамита – вольфрамов цинка и магния.

1.3.1. Кристаллическая структура шеелитов ($PbWO_4$)

Вольфрамат свинца может кристаллизоваться в двух структурных типах: шеелита β - $PbWO_4$ (штольцит) вследствие большого ионного радиуса Pb^{2+} (1.19 \AA [118]) и вольфрамита α - $PbWO_4$ (распит) на основе эффекта поляризации [116,119] (рис. 1.3). В лабораторных условиях получают кристаллы $PbWO_4$ из расплава исключительно со структурой шеелита, тогда как кристаллы со структурой распита встречаются в природе только в нескольких месторождениях (Broken Hill, Австралия, Шварцвальд, Германия и другие).

Элементарная ячейка вольфрамата свинца со структурой шеелита содержит четыре формульные единицы [120]. Комплекс WO_4^{2-} в $PbWO_4$ сохраняется вплоть до температуры плавления и даже выше, то есть многогранники WO_4^{2-} в структуре шеелита можно рассматривать как устойчивые молекулярные комплексы. Исследования диаграммы состояния системы $PbO-WO_3$ [121] позволили установить, что кристаллизация $PbWO_4$ тетрагональной симметрии (бета-фазы) происходит при температуре $1400 \pm 5 \text{ K}$. Уже небольшое отклонение от стехиометрического состава (порядка $\pm 2 \text{ мол.}\%$) значительно понижает точку плавления

компонент и вызывает также кристаллизацию фаз WO_3 и Pb_2WO_5 . Так, соединение Pb_2WO_5 конгруэнтно плавится при $(935\pm 5)^\circ\text{C}$ и формирует эвтектики с PbO и PbWO_4 при 730°C и 915°C соответственно. Конгруэнтная точка плавления для Pb_2WO_5 существует при $(1123\pm 5)^\circ\text{C}$.

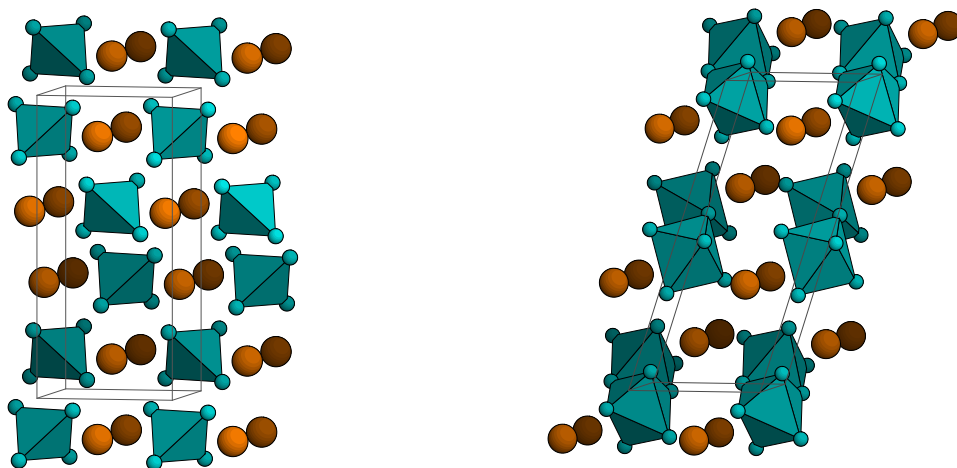


Рис. 1.3. Структуры штольцита ($I4_1/a$, $a = 5.456$, $c = 12.020$ Å; изолированные тетраэдры WO_4) и распита ($P2_1/c$, $a = 5.561$, $b = 4.976$, $c = 13.555$ Å, $\beta = 107.63^\circ$; связанные ребрами октаэдры WO_6).

Кроме тетрагонального PbWO_4 , установлено существование еще двух моноклинных модификаций: α - PbWO_4 (распит) и фаза высокого давления PbWO_4 -III, которая формируется при высоком давлении (32 кбар) и температуре (500°C) в присутствии воды, с пространственной группой $P2_1/n$, изоморфная с BaWO_4 -II [122]. При незначительном отклонении от стехиометрии по свинцу (1.5-2%) могут также существовать такие специфические структурные фазы как $\text{Pb}_7\text{W}_8\text{O}_{(32-x)}$ и $\text{Pb}_{7.5}\text{W}_8\text{O}_{32}$ [123].

Процесс спекания (твердофазного синтеза) для системы $\text{PbO}-\text{WO}_3$ мало изучен в связи со сложными элементарными взаимодействиями в данной системе. Как правило, процесс спекания проходит в атмосфере воздуха. При спекании ($950-1000^\circ\text{C}$) могут проходить либо диффузионные процессы переноса массы компонент, либо растворение окиси вольфрама в расплавленной окиси свинца с образованием химического соединения. При температурах $1125-1200^\circ\text{C}$ давления насыщенных паров PbO ($(1.9-3.3)\times 10^3$ Па) на 4 порядка больше, чем для WO_3 (1.2-5.1 Па) [124], поэтому потери на испарение PbO превышают потери WO_3 . Таким образом, в результате неравномерного испарения оксидов и взаимодействия с атмосферой кислорода в процессе роста монокристаллов PbWO_4 нарушается стехиометрия и образуются вакансии.

Известно о значительном количестве соединений и твердых растворов окиси вольфрама $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.96} \rightarrow \text{WO}_{2.8} \rightarrow \text{WO}_2$. В связи с этим, можно получить разные составы PbWO_4 , синтезированные при разных условиях. В ряде работ, в частности в [125], с целью улучшения

качества монокристаллов PbWO_4 в процессе роста в шихту добавляли $\sim 2\%$ WO_3 , хотя давления насыщенных паров окиси вольфрама ниже, чем для PbO , как упомянуто выше.

1.3.2. Кристаллическая структура вольфрамитов (ZnWO_4 и MgWO_4)

Вольфраматы магния и цинка обладают моноклинной кристаллической структурой типа вольфрамита, пространственная группа $P2/c$ ($C42h$). Кристаллическую структуру вольфрамитов ABO_4 можно представить в виде малоискаженной двухслойной плотнейшей упаковки из атомов кислорода, в которой половина октаэдрических пустот заселена атомами А на одном уровне и атомами В – на другом [116]. Октаэдры с катионами одного сорта образуют зигзагообразные цепочки по направлению $[001]$. Изолированные цепочки А–октаэдров образуют перпендикулярный слой $[100]$, чередующийся со слоем сочленяющихся также по ребрам В–октаэдров (рис. 1.4). Таким образом, два иона кислорода (положение O1) принадлежат одновременно двум анионным комплексам WO_6^{6-} , являясь так называемыми мостиковыми ионами кислорода. Остальные четыре иона кислорода (положение O2), входящие в октаэдр, расположены ближе к иону W^{6+} и связаны с ним сильнее, чем мостиковые [126,127].

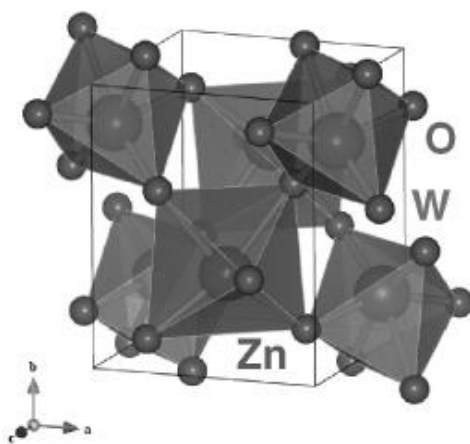


Рис. 1.4. Простая моноклинная структура вольфрамита по данным [126].

Параметры элементарной ячейки кристалла MgWO_4 и ZnWO_4 следующие: $a = 4.68 \text{ \AA}$, $b = 5.66 \text{ \AA}$, $c = 4.92 \text{ \AA}$, $\beta = 90.20^\circ$ [128] и $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 5.72 \text{ \AA}$, $c = 4.93 \text{ \AA}$, $\beta = 90.63^\circ$ [129], соответственно. В направлении кристаллографической оси b вольфрамиты имеют слоистую структуру и очень легко скалываются в плоскости, перпендикулярной этому направлению.

Химические связи вольфрам-кислород являются ковалентными вследствие переноса электронной плотности к атомам кислорода, тогда как атомы цинка демонстрируют более ионное поведение [130].

1.3.3. Зонная структура вольфрамов

На рис. 1.5 показана общая плотность электронных состояний для верхней остоной, валентной зоны (ВЗ) и зоны проводимости (ЗП) [131], а также дисперсионные кривые для PbWO_4 [132]. Нулевая энергия соответствует потолку ВЗ. Пунктирной линией приведен экспериментально полученный фотоэлектронный спектр. Как видно, верх ВЗ в вольфрамите свинца формируется $2p$ -орбиталями ионов кислорода. Состояния $6s$ ионов свинца гибридизируются с состояниями кислорода в области потолка ВЗ, а также локализируются в узкой подзоне ниже валентной зоны. Авторами [133] было подтверждено, что $6s$ -орбиталь свинца находится в верхней части ВЗ. Такое расположение $6s$ -орбитали свинца предполагает возможность локализации и обнаружение дырочных центров типа Pb^{3+} .

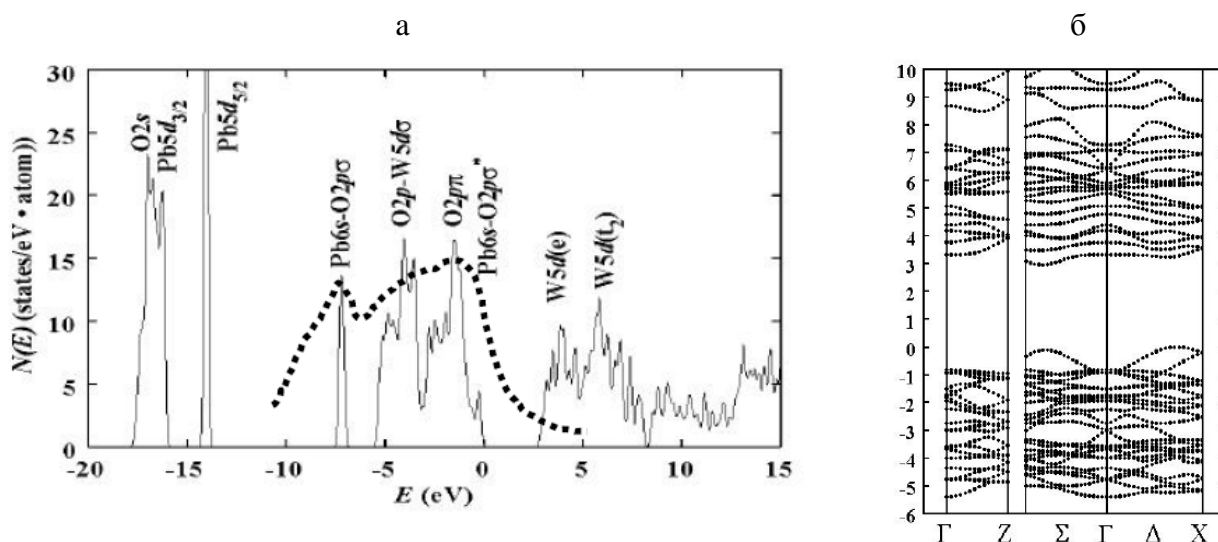


Рис. 1.5. Диаграмма плотностей электронных состояний (а [131]) и дисперсионные кривые (б [132]) для PbWO_4 .

Дно ЗП в PbWO_4 сформировано $5d$ -орбиталями ионов вольфрама, которые формируют две группы повышенной плотности, однако e -орбиталь не формирует обособленную электронную подзону [131]. Также было показано, что в формировании дна ЗП могут также принимать участие $6s$ состояния иона Pb . Ширина запрещенной зоны для PbWO_4 составляет 4.33 эВ [134].

Расчет плотности электронных состояний для моноклинных вольфрамов был проведен для кристалла ZnWO_4 в работах [130,135,136] и для MgWO_4 в работе [127]. В кристаллах вольфрамитов кристаллообразующими комплексами являются оксианионы WO_6^{6-} . Потолок ВЗ формируется в основном $2p$ состояниями кислорода с вкладом $5d$ состояний вольфрама. Этот вклад совсем незначителен на потолке ВЗ, но увеличивается к середине (рис. 1.6а,в) [130].

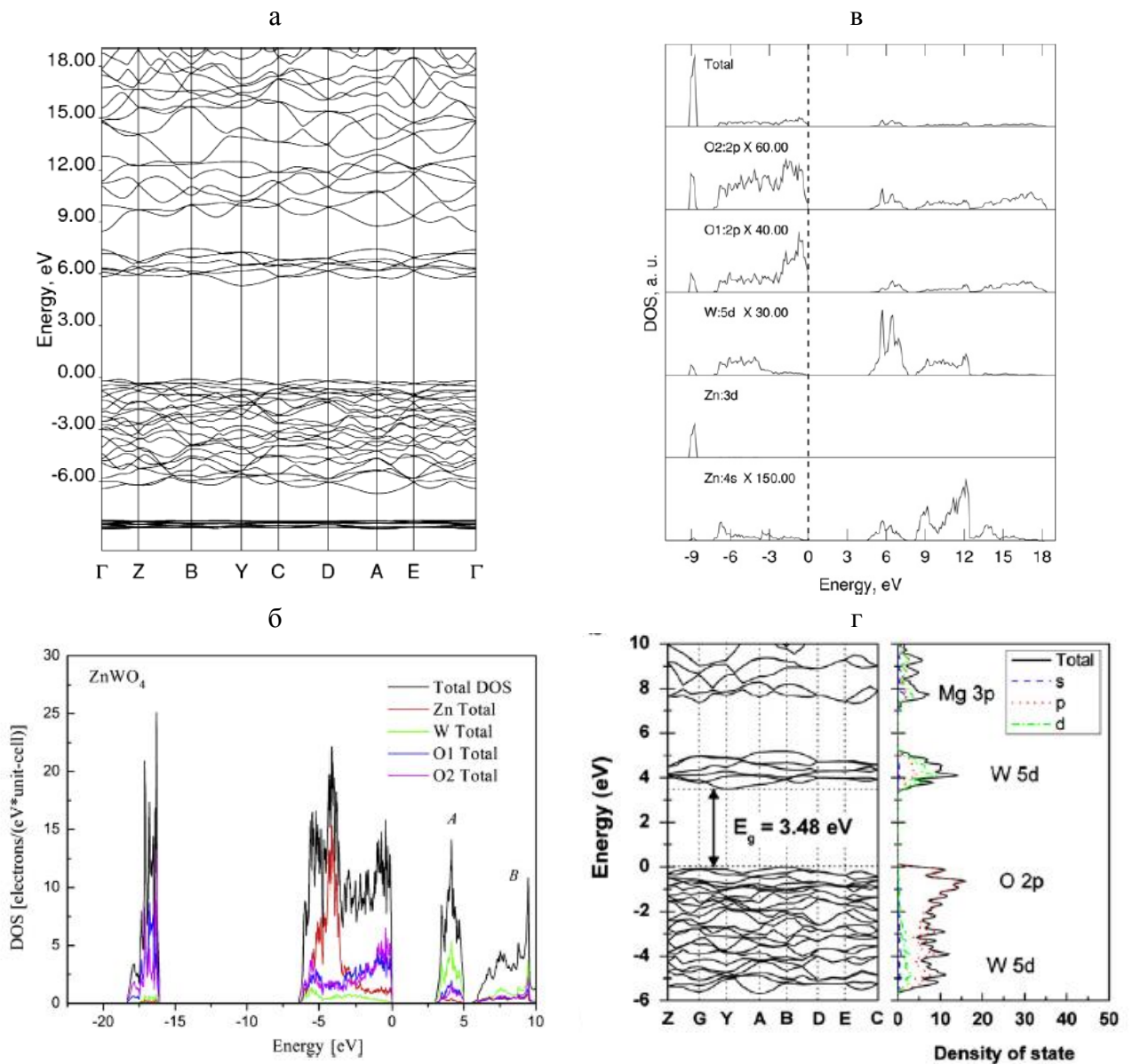


Рис. 1.6. Результаты теоретических расчетов плотности электронных состояний энергетических зон ZnWO_4 и MgWO_4 по данным работ [127,130,135].

а и в. Диаграмма зонной структуры (а) и плотность электронных состояний энергетических зон (в) кристалла ZnWO_4 по данным [130].

б. Кривые плотности состояний ZnWO_4 по данным [135].

г. Электронная зонная структура MgWO_4 [127].

На дне валентной зоны $ZnWO_4$ доминируют 3d состояния цинка, которые расщепляются в дублет вследствие спин-орбитального расщепления [135,136]. Однако, по результатам [130] 3d состояния Zn формируют узкую подзону при примерно -9 эВ ниже уровня Ферми, которая отделена от ВЗ (рис. 1.6а). Зона проводимости $ZnWO_4$ разделена на две части, каждая из которых сформирована из 5d состояний вольфрама. Подзоны разделены щелью 1.6 эВ (рис. 1.6б). Кроме того, в ЗП наблюдается вклад 2p состояний кислорода и 4s состояний Zn.

Рассчитанные значения запрещенной зоны $ZnWO_4$ составляют $E_g = 4.6$ эВ [130], что хорошо согласуется с экспериментально оцененными значениями 4.6 эВ [137] и 4.9 эВ [136].

В $MgWO_4$ подобно ZWO потолок ВЗ формируют 2p состояния O^{2-} , а дно ЗП – 5d состояния W^{6+} [127,138]. Основным отличием строения ВЗ является отсутствие d состояний катиона. Более того, вклад $3s^2$ электронных состояний катиона в формирование ЗП и ВЗ ничтожен по сравнению с другими компонентами (рис. 1.6г). Ширина ВЗ оценивается в 5.3 эВ. Расчетная величина запрещенной зоны для $MgWO_4$ $E_g = 3.48$ эВ, однако, авторы отмечают, что расчетная величина нуждается в коррекции за счет экспериментальных данных [127].

Значения ширины запрещенной зоны E_g были определены разными методами, например, в работах [137,139,140]. Значение E_g для $ZnWO_4$ составляет 4.6 эВ при его определении из начала роста отражения после экситонной структуры [137]. Также для определения E_g [139,140] использовались энергетические зависимости интенсивности фотостимулированной люминесценции (ФСЛ). Низкоэнергетический порог в спектре возбуждения ФСЛ соответствует минимальному значению энергии образования свободных электронов и дырок в $ZnWO_4$. Таким образом, порог ФСЛ соответствует ширине запрещенной зоны E_g , выше которого образуются свободные электроны и дырки и тогда они излучательно рекомбинируют друг с другом или захватываются дефектами, или вызванной деформацией решетки вокруг них. Авторами были получены противоречивые данные по энергетическому положению этого порога. В работе [140] показано, что крутой рост в спектре возбуждения ФСЛ начинается при 5.7–6.0 эВ, тогда как в работе [139] порог возбуждения определен как 4.9 ± 0.2 эВ. Это значение согласуется с результатом, полученным в работе [137] и совпадает с положением пика в спектре отражения при 4.95 эВ, возникающего вследствие межзонных переходов. Из результатов [139] также следует, что энергия связи экситонов в $ZnWO_4$ составляет 0.53 ± 0.2 эВ.

1.3.4. Рамановская спектроскопия монокристаллов $ZnWO_4$ и $MgWO_4$

Методы колебательной спектроскопии позволяют получать для каждого вещества, независимо от его агрегатного состояния, характерный колебательный спектр, поддающийся

качественной и количественной расшифровке и являющийся своеобразным «отпечатком пальцев» данного вещества.

Вольфраматы $ZnWO_4$ и $MgWO_4$, а также смешанные кристаллы на их основе, характеризуются структурой вольфрамита с точечной симметрией C_{2h} и пространственной группой $P2/C$ с двумя формульными единицами в примитивной ячейке. Согласно групповой теории $3N = 36$ степеней свободы для 12 атомов в каждой примитивной ячейке разделены на 36 колебаний $8A_g + 10B_g + 8A_u + 10B_u$, в которых все (g) вибрации рамановски - активные. Соответственно все нечетные вибрации (u) ИК - активные. Рамановский спектр вольфрамита показан на примере кристалла $MgWO_4$ (рис. 1.7).

Кристаллы вольфрамитов состоят из тесно связанных атомов в молекулярной группе, которая свободно связана с остальной частью решетки, что позволяют разделить колебания на внутренние и внешние. Внутренние колебания тесно связанных ионов WO_6^{6-} характеризуются более высокими значениями колебаний, чем внешние колебания, в которых более свободно связанные ионы катиона A^{2+} и WO_6^{6-} колеблются относительно друг друга [141,142]. Низкочастотный набор колебаний приписывается внешним модам.

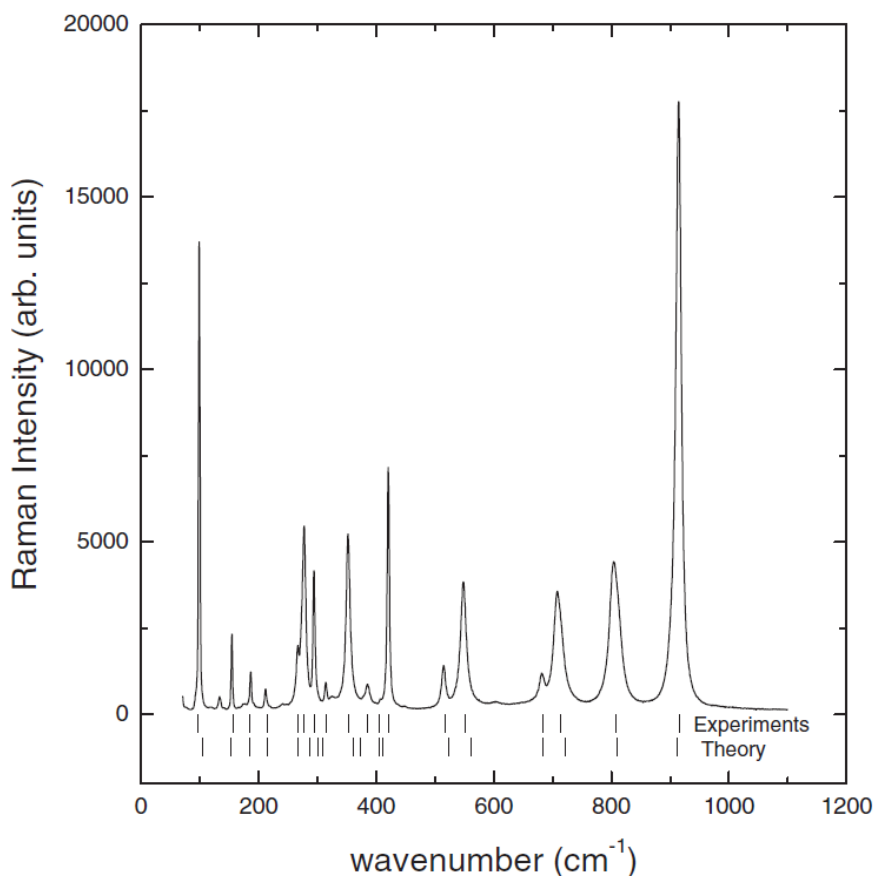


Рис. 1.7. Рамановский спектр для $MgWO_4$. Показаны теоретические и экспериментальные положения фононов [142].

1.4. Оптические и люминесцентные свойства вольфрамата свинца

Оксидные кристаллы AWO_4 ($A = Pb, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Mg$) представляют собой диэлектрические соединения, особенностью которых является наличие оксианионной молекулярной группы WO_4^{2-} или WO_6^{6-} в узлах анионной подрешетки. Именно наличию этих групп приписывают общие «черты» в оптических и люминесцентных свойствах вольфраматов, тогда как отличия связывают с влиянием разных катионов A на комплексы WO_4^{2-} или WO_6^{6-} .

1.4.1. Оптические свойства $PbWO_4$

Изучение вольфрамата свинца можно разделить на три этапа. Начатое Kröger [143] и Blasse [144] и продолженное Van Loo [145], было интенсивно возобновлено в 90-ых [146,147] и 2000-ых [2,3] в связи с выбором данного материала в качестве сцинтиллятора для проекта LHC CERN. На сегодняшний день процессы люминесценции, переноса энергии и дефектообразования в кристаллах $PbWO_4$ рассмотрены в огромном количестве работ (например, обзоры [2,3,148-151]). Основные физические и химические характеристики PWO приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Свойства сцинтилляционного материала $PbWO_4$.

Плотность (г/см ³)	8.23 [2]
Температура плавления (°C)	1123 [152]
Плоскость скола	Слабая (101) [153]
Твердость (по Моссу)	4 [152]
Свечение (нм) быстрое/медленное	420/500 [2,137,154]
Световыход (фотон/МэВ)	100-300 [2]
Время затухания медленное (мкс)/быстрое (нс)	0.1-10/2; 10 [2]
Показатель преломления	2.2 [155]

Общей проблемой для вольфраматов является желтая окраска монокристаллов. В вольфрамате свинца желтую окраску вызывают две широкие полосы поглощения с максимумами около 420 и 350 нм [35,148,149,156]. Обычно полосы поглощения наблюдаются в кристаллах PWO , выращенных на воздухе или в закрытой камере с воздушной атмосферой, и их интенсивность зависит от технологических условий, термообработок в разных средах и облучения. Изменение атмосферы роста кристалла на нейтральный газ, очищенный от кислорода и воды, эффективно подавляет окрашивание и дает возможность получить бесцветные и прозрачные кристаллы $PbWO_4$. Прогресс в получении кристаллов хорошего оптического качества показан рис. 1.8, где представлены спектры пропускания для двух типичных кристаллов производства 1995 и 1998 годов.



Рис. 1.8. Спектральная зависимость оптического пропускания в продольном направлении кристаллов PbWO_4 длиной 23 см [35].

Литературные данные по влиянию термоотжигов на полосы поглощения PbWO_4 противоречивы. Так, в работе [157] установлено, что отжиг в атмосфере аргона при 800 К практически не влияет на поглощение в области 370–500 нм, а в [124] — заметно понижает пропускание во всей видимой области (ВО). В свою очередь, отжиг на воздухе при 800°C не влияет на спектр пропускания [124], либо усиливает интенсивность полосы при 420 нм [158]. Кроме того, наблюдалось реверсивное поведение спектров пропускания PbWO_4 при чередовании высокотемпературных отжигов в воздухе и вакууме. Например, в работе [158] показано, что интенсивность полосы поглощения при 420 нм возрастает при отжиге кристаллов на воздухе в температурном диапазоне 900–1050°C, то есть вблизи точки плавления, однако резко уменьшается при их длительном отжиге в вакууме и последующем быстром охлаждении. Повторный пятичасовой отжиг на воздухе при 950°C восстанавливал желтую окраску кристаллов, отожжённых в вакууме, что указывает на очевидность отсутствия связи указанных изменений с диффузией кислорода в кристаллах при отжиге [156]. С другой стороны, в работе [159] показано, что окраску, возникающую при восстановительном отжиге, можно убрать только путем отжига в атмосфере, обогащенной кислородом. Такая особенность интерпретируется в предположении, что поглощение PbWO_4 при термоотжиге и облучении обусловлено изменением содержания кислорода в кластерах WO_{3-x} , что возможно ввиду переменной валентности вольфрама.

Существенное подавление интенсивности обеих полос поглощения наблюдается также в кристаллах, активированных трехвалентными редкоземельными (РЗ) ионами как в кристаллах, выращенных на воздухе, так и в атмосфере азота [160].

Существует несколько трактовок природы полос поглощения в вольфрамате свинца. В обзорных книгах [35,156] природу полосы при 420 нм связывают с ионами трехвалентного свинца, появляющегося при росте кристалла в окислительной атмосфере. По мнению авторов, ион Pb^{3+} приводит к расщеплению зоны проводимости и образованию относительно узкой подзоны (~ 1 эВ) вблизи ее. В итоге полоса поглощения 420 нм вызвана электронным переходом из валентной зоны в состояние, отщепленное от зоны проводимости в запрещенную зону.

Полоса при 350 нм связана с нарушением стехиометрии, ее интенсивность хорошо коррелирует с интенсивностью наведенного поглощения в сцинтилляционной области. Полоса исчезает при отжиге в воздухе при температуре, близкой к точке плавления [35]. Центр, обуславливающий полосу поглощения при 350 нм, связан с локальным дефектом типа Френкеля WO_3+O^{2-} , когда ион кислорода смещается в межузельное пространство. Действительно, в работе [161] показано, что вблизи температуры плавления в кристаллах $PbWO_4$ доминируют дефекты типа Френкеля со смещением кислорода, которые частично стабилизируются при понижении температуры. Реакции окисления в кристалле происходят за счет заполнения кислородных вакансий, то есть при отжиге в кислороде происходит подавление указанных центров. Поэтому в неактивированных кристаллах, выращенных в окислительной атмосфере, происходит диффузия ионов кислорода и заполнение кислородных вакансий, как отдельных, так и образованных при сдвиге ионов кислорода в межузельную область. Таким образом, одновременно с уменьшением концентрации дефектов типа Френкеля в кристаллах возникает избыточная концентрация ионов межузельного кислорода.

Еще одна модель природы полос поглощения $PbWO_4$ предложена в работах [20,162-164]. Было показано, что в процессе роста вольфрамата свинца модифицированным методом Бриджмена из стехиометрического сырья происходит испарение свинца из расплава, что приводит к образованию катионных вакансий V_{Pb} на позициях свинца в матрице и вызывает желтую окраску монокристаллов. Вследствие этого формируются дополнительные полосы поглощения в области 350–430 нм. Полоса поглощения при 420 нм связана с формированием центров окраски Pb^{3+} и O^- [162,163], а полоса при 350 нм – дефектных кластеров $[O_2^{3-}-V_{Pb}''-V_O^{\bullet\bullet}-V_{Pb}''-O_2^{3-}]$ или $[O_2^{3-}-V_{Pb}''-O_2^{3-}]$ [164]. При введении трехвалентных ионов положительно заряженный дефект (Re_{Pb}^{\bullet}) компенсируется свинцовой вакансией V_{Pb}'' в форме $[2(Re_{Pb}^{\bullet\bullet})-V_{Pb}'']$, что было предложено вследствие изучения диэлектрической релаксации [165] и компьютерного моделирования [166]. Формированием дипольных комплексов $[2(Re_{Pb}^{\bullet\bullet})-V_{Pb}'']$ объясняется значительное улучшение пропускания в области полос поглощения 350–430 нм.

1.4.2. Люминесцентные свойства PbWO_4

Типичные спектры люминесценции и ее возбуждения для беспримесных кристаллов PbWO_4 , выращенных как на воздухе, так в инертной атмосфере, приведены на рис. 1.9. Как правило, в фотолюминесценции беспримесных кристаллов наблюдаются три полосы свечения, соотношение интенсивностей которых меняется в зависимости от условий синтеза [156].

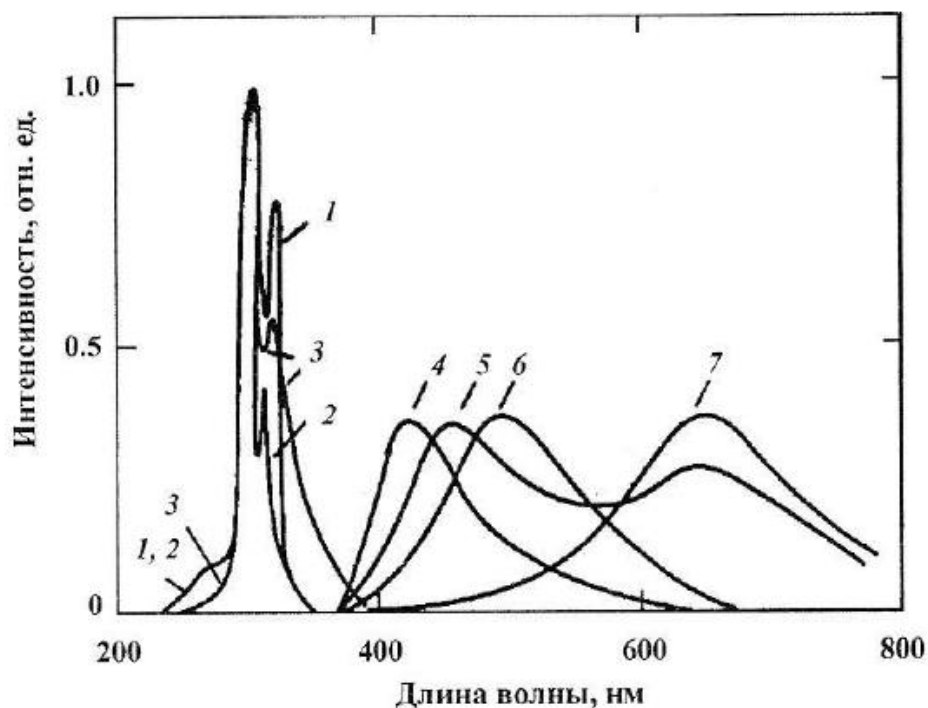


Рис. 1.9. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции в PbWO_4 : 1 – $\lambda_{\text{люм}} = 420$ нм, 2 – $\lambda_{\text{люм}} = 500$ нм, 3 – $\lambda_{\text{люм}} = 650$ нм, 4 – $\lambda_{\text{возб}} = 275$ нм, 5 – $\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм, 6 – $\lambda_{\text{возб}} = 308$ нм, 7 – $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. $T = 300$ К [156].

Систематические спектроскопические исследования многих образцов PbWO_4 дают возможность утверждать, что люминесценция вольфрамата свинца вызвана переходами с переносом заряда в анионных молекулярных комплексах [35,156]. Обе вольфрамовые группы, как регулярная WO_4^{2-} , так и нерегулярная WO_3 , являются центрами свечения. «Синяя» люминесценция (420 нм (2.95 эВ)) вызвана излучательными переходами из триплетных уровней $^3T_1, ^3T_2 \rightarrow ^1A_1$ в оксианионном комплексе WO_4^{2-} согласно теории молекулярных орбиталей [3]. Локализация кислородной вакансии в оксианионном комплексе обуславливает искажение комплекса (локальная симметрия нового WO_3 комплекса понижается до C_{3v}) и, как следствие, приводит к дополнительному расщеплению нижней штарковской компоненты d -орбитали ионов вольфрама, вызывая длинноволновое смещение максимума люминесценции и появление «зеленого» (490 нм (2.53 эВ)) свечения при комнатной температуре.

Интенсивное тушение «синей» полосы люминесценции начинается с температуры 150 К, определенной как температура термической диссоциации автолокализованных экситонов. Поэтому кинетика потушенной люминесценции является достаточно быстрой, а температурный коэффициент изменения выхода сцинтилляций равен $2\%/^{\circ}\text{C}$ [156]. Кинетика затухания сцинтилляций кристалла РВО имеет существенно неэкспоненциальный характер и содержит два основных компонента затухания 2-5 нс и 15-20 нс наряду с третьим медленным компонентом в диапазоне нескольких сотен наносекунд [149]. Около 90% импульса затухает за 100 нс. Принято считать, что при комнатной температуре регулярные комплексы WO_4^{2-} вносят вклад в наиболее быструю компоненту сцинтилляций с $\tau < 10$ нс, а комплексы на основе анионной вакансии WO_3 в компоненту с $\tau \sim 20\text{-}30$ нс. Следует отметить, что сверхмедленную компоненту затухания, достигающую миллисекунд и растущую с долей «зеленого» свечения в спектре, связывают с наличием примеси Мо и ловушек.

Еще один центр свечения в РВО связан с «красной» (650 нм (1.91 эВ)) люминесценцией, которая возбуждается при 325 и 350 нм (рис. 1.9). Полоса в спектре возбуждения с максимумом вблизи 325 нм является переходом $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1, ^3\text{T}_2$ в регулярных группах, то есть наблюдается тот же эффект, что и в случае дефектов WO_3 . Длинноволновая полоса возбуждения совпадает с полосой поглощения при 350 нм, что предполагает ее соотнесение локальным дефектам типа Френкеля $\text{WO}_3+\text{O}^{2-}$. Междоузельный кислород усиливает аксиальную компоненту кристаллического поля в области образовавшегося WO_3 центра, обуславливая еще более длинноволновой сдвиг полосы люминесценции этого центра. Центры «красной» люминесценции не вносят вклад в сцинтилляции [149].

Таким образом, в беспримесных кристаллах вольфрамата свинца при комнатной температуре наблюдаются, по крайней мере, три полосы люминесценции: 420, 500, 650 нм, которые соотносятся люминесценции экситонов, автолокализованных на WO_4^{2-} , а также излучательной рекомбинации на комплексах с анионной вакансией WO_3 и комплексах типа Френкеля $\text{WO}_3+\text{O}^{2-}$ соответственно. Однако, для кристаллов, выращенных при оптимальных условиях с определенным сырьем и соответствующим легированием, доминирует регулярный анионный комплекс «синей» люминесценции.

Выше представлены общепринятые модели, объясняющие природу полос свечения РВО. Однако существуют и другие модели, среди которых можно выделить следующие:

- «синяя» полоса люминесценции приписывается излучательным переходам $6s\text{-}6p$ на Pb^{2+} [167,168],
- «зеленая» полоса связана с наличием неконтролируемой примеси Мо и формированием центров MoO_4^{2-} [169], либо микровключениями моноклинного распита [170],

- «красная» полоса соотносится центру, который появляется при локализации Pb^{3+} центров [156].

Рассмотрим более подробно аргументацию в пользу связи «синей» полосы свечения $PbWO_4$ с излучательным переходом $6p-6s$ в ионе свинца. Стехиометрические кристаллы вольфрамата свинца характеризуются интенсивным пиком (4.17 эВ) в спектрах отражения на краю ФП, который связывают с образованием свинцовых экситонов ($Pb6s-Pb6p$). Поскольку в образцах с доминирующим «синим» свечением наблюдалось интенсивное отражение в области свинцовых экситонов, было предположено, что образование подобного экситона существенно для возбуждения флуоресценции $PbWO_4$. Легирование ионами, стабилизирующими катионный экситон при комнатной температуре (например, La, Lu, Mg), можно рассматривать как возможный путь улучшения выхода флуоресценции [168]. В свою очередь, в работе [137] предложено рассматривать связь катионных состояний свинца с формированием центров, отвечающих за «синюю» люминесценцию, поскольку электронные состояния свинца участвуют в формировании потолка ВЗ и дна ЗП.

Оптические функции кристаллов $PbWO_4$ при температуре жидкого гелия подробно исследованы в работе [171]. Для «синей» люминесценции порог в спектре возбуждения наблюдался при 295-300 нм, то есть в области края фундаментального поглощения (ФП), при этом данная полоса возбуждается только при межзонном возбуждении электронов (рис. 1.10). Минимум (или перегиб) при 290 нм авторы связывают с проявлением в спектре возбуждения первого пика поглощения. Предполагается, что «синяя» люминесценция возникает в результате рекомбинации скореллированных электронов и дырок, то есть электрон и дырка образуют связанное состояние (экситон), в котором они мигрируют по кристаллу, пока излучательно не рекомбинируют. Связанное состояние с большей вероятностью образовывается, если у электрона недостаточно энергии, чтобы отлететь далеко от дырки. Такое поведение характерно при возбуждении в области края ФП, при этом возбуждается в основном «синий» центр люминесценции, а «зеленая» люминесценция, связанная со структурными дефектами, практически не возбуждается [171].

«Зеленая» люминесценция возбуждается в полосе с максимумом при 330 нм, до порога начала межзонных переходов. В области края ФП интенсивность «зеленой» полосы падает практически до нуля, поскольку в конкуренции за возбужденные носители заряда на краю ФП доминирует центр «синей» люминесценции. Согласно [171] возбуждение «зеленого» центра происходит в результате последовательного захвата носителей заряда (электрона и дырки), когда они не образуют связанное состояние. Таким образом, «зеленая» полоса

люминесценции вызвана рекомбинацией носителей заряда, последовательно захваченных на центр свечения.

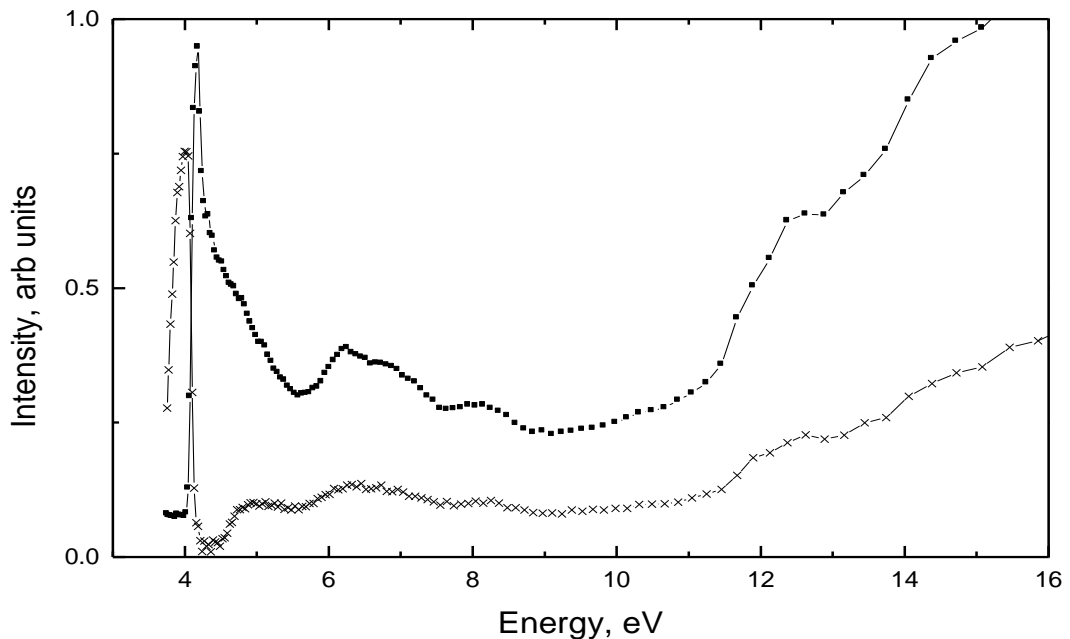


Рис. 1.10. Квантовый выход «синей» (420 нм, квадратики) и «зеленой» (500 нм, крестики, увеличено в 5 раз) люминесценции при 10 К, скорректированный на отражение [171].

Исследования температурной зависимости края поглощения в PWO [134] позволили установить, что сдвиг края поглощения при понижении температуры подчиняется правилу Урбаха. Полученный из аппроксимации параметр наклона $\sigma_0 = 0.82$ указывает на сильное экситон-фононное взаимодействие в кристалле и автолокализацию экситона, приводящую к появлению широкой полосы люминесценции при 420 нм.

Термостимулированная люминесценция PWO

Метод ТСЛ применяется для исследования природы электронных и дырочных центров на основе собственных точечных дефектов, которые образуются в процессе роста монокристаллов. Согласно обзору [156] в неактивированных кристаллах PbWO_4 пики в кривых ТСЛ можно разбить на четыре группы, локализованные в температурных интервалах 20-60, 70-120, 180-240 и 300-450 К (рис. 1.11). Интенсивности пиков первой группы слабо чувствительны к условиям получения монокристаллов, тогда как в трех других существенно зависят от состава атмосферы роста, наличия примесей и отклонения кристалла от стехиометрического состава.

Установлено, что пик вблизи 50 К неэлементарный и формируется, по крайней мере, двумя электронными центрами [172]. Он состоит из двух перекрывающихся пиков с максимумами при 47 и 50 К, которые обусловлены центрами захвата с энергией термоактивации ловушки $E_{\text{TA}} = 50$ и 70 мэВ соответственно. Центр с $E_{\text{TA}} = 50$ мэВ, который

термоактивируется вблизи 50 К, связан с освобождением электрона, автолокализованного на регулярном оксианионном комплексе $(\text{WO}_4)^{3-}$, и наблюдается во всех кристаллах. При термоактивации данного центра освобожденные электроны частично излучательно рекомбинируют, а частично захватываются более глубокими ловушками. Другой центр с $E_{\text{ТА}} = 70$ мэВ преимущественно распадается вблизи WO_3 групп с последующей рекомбинацией и является кислородной вакансией, захватившей два электрона ($\text{V}_{\text{O}}+2e^-$).

Пик ТСЛ в области 100 К также является сложным, поскольку формируется несколькими электронными центрами. Его структура достаточно хорошо проявляется в неактивированных кристаллах, выращенных в азоте, либо активированных Nb. Показано, что в нелегированных кристаллах PWO основной вклад в формирование данного пика вносят электронные центры с $E_{\text{ТА}} = 230$ и 270 мэВ, которые распадаются при температуре несколько выше 100 К [172]. В то же время в кристаллах, активированных La либо Y, где кислородные вакансии подавлены, доминирует электронный центр с $E_{\text{ТА}} = 190$ (200) мэВ. Этот центр распадается при 97 К и является $(\text{WO}_4)^{3-}$ комплексом, искаженным близлежащим примесным редкоземельным трехвалентным ионом A^{3+} . Электронные центры с $E_{\text{ТА}} = 230$ и 270 мэВ, которые термоактивируются вблизи 100 К, и рекомбинируют излучательно на WO_3 группах.

В кристаллах, выращенных в обогащенной кислородом атмосфере, пики в температурном диапазоне 70-120 К и 300-450 К практически подавлены, а пики в области 180-240 К наблюдаются на уровне фона. Активация PbWO_4 ионами La, Lu, Gd и Y с концентрацией порядка 100 ppm приводит к появлению нового пика вблизи 75 К, обусловленного центром захвата с энергией $E_{\text{ТА}} = 135$ мэВ, увеличению интенсивности пиков в области 70-120 К и полному подавлению пиков в области 300-450 К.

Термостимулированная люминесценция облученных рентгеном кристаллов PbWO_4 была также исследована в работе [150]. Пики ТСЛ, локализованные при 50 К, вблизи 100 К и при 190-200 К приписываются термическому разрушению электронных центров $(\text{WO}_4)^{3-}$, $(\text{WO}_4)^{3-}-\text{A}^{3+}$ и $\{\text{Pb}^+-\text{WO}_3\}$ соответственно. Пик при 250 К приписывается центрам $(\text{MoO}_4)^{3-}$.

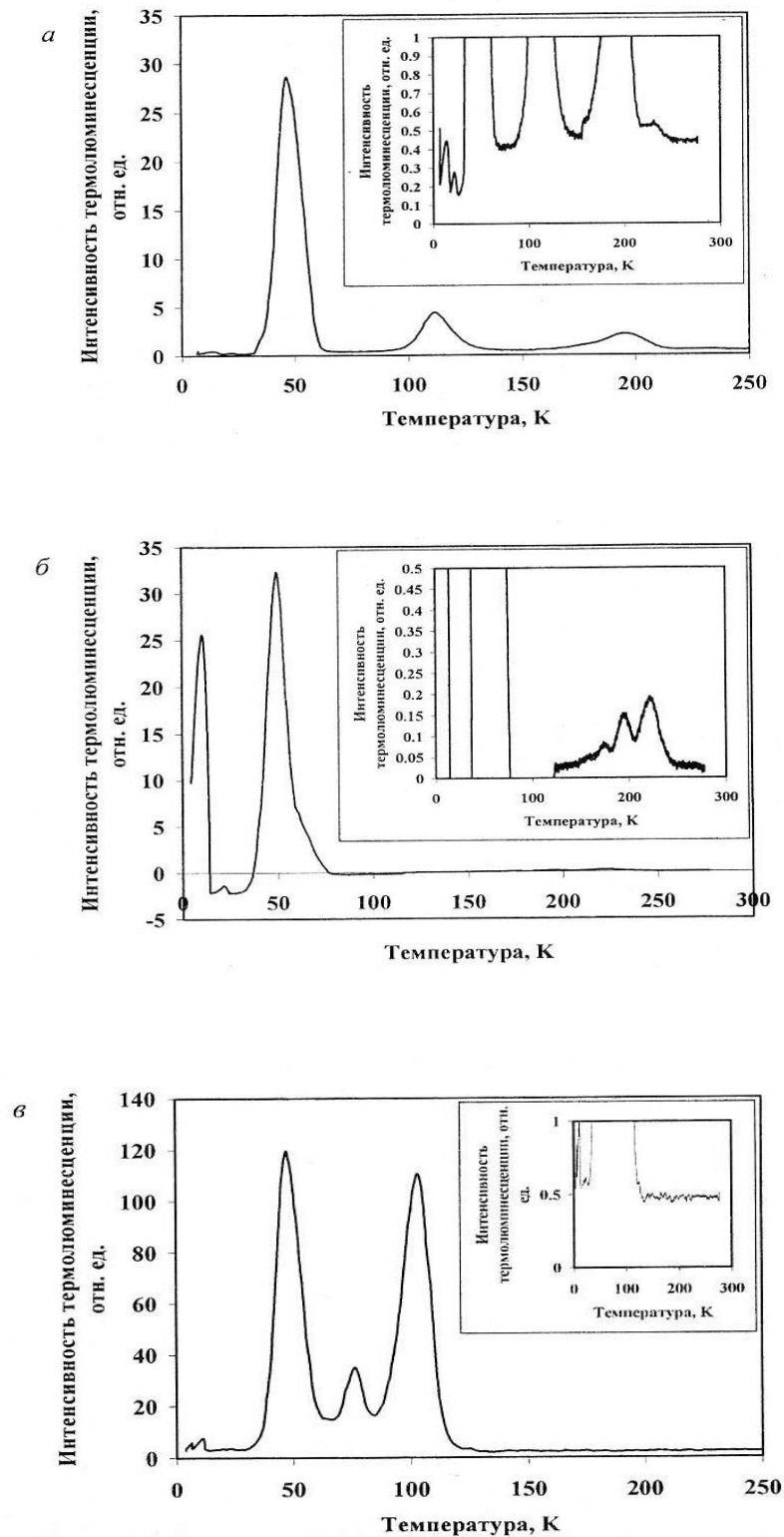


Рис. 1.11. Спектры термостимулированной люминесценции, измеренные в интегральном режиме: а) номинально чистый PbWO_4 , выращенный в атмосфере азота, б) номинально чистый PbWO_4 , выращенный в окислительной атмосфере, в) активированный Y кристалл PbWO_4 , выращенный в атмосфере азота [156].

1.4.3. Изучение центров захвата в PbWO_4 методами ЭПР и ТСЛ

Одновременное использование методов ТСЛ и ЭПР доказало свою эффективность для понимания природы ловушек и особенностей запасаения энергии в решетке РВО. Так, методом ЭПР была выявлена автолокализация электрона на анионном комплексе $(\text{WO}_4)^{2-}$ [173,174]. Соответствующий парамагнитный центр $(\text{WO}_4)^{3-}$ является стабильным вплоть до 50 К и его термическое разрушение сопровождается пиком ТСЛ [175] (рис. 1.12). В нелегированном PbWO_4 часть освобожденных электронов сохраняется на более глубоких ловушках $\text{Pb}^+-\text{V}_\text{O}$ [176], то есть на р-орбитале Pb^+ вокруг изолированной кислородной вакансии V_O , образуя F^+ центр. Этот центр стабильный до ~ 190 К и при его термическом распаде опять появляется пик ТСЛ (рис. 1.12). Аналогично процессам, происходящим при высвечивании пика ТСЛ ~ 50 К, часть освобожденных электронов снова сохраняется на более глубоких ловушках, а именно на обедненных кислородом комплексах $(\text{WO}_3)^--\text{A}^+$ (A^+ - одновалентная примесь или возможно катионная вакансия на позиции Pb). Термический распад этого центра происходит уже около 320-330 К и опять сопровождается пиком ТСЛ [177]. Следует отметить, что спектры свечения ТСЛ пиков при ~ 50 , 190 и 320 К показывают максимумы при разных энергиях (вставка рис. 1.12), указывая на существование трех разных типов дырочных ловушек.

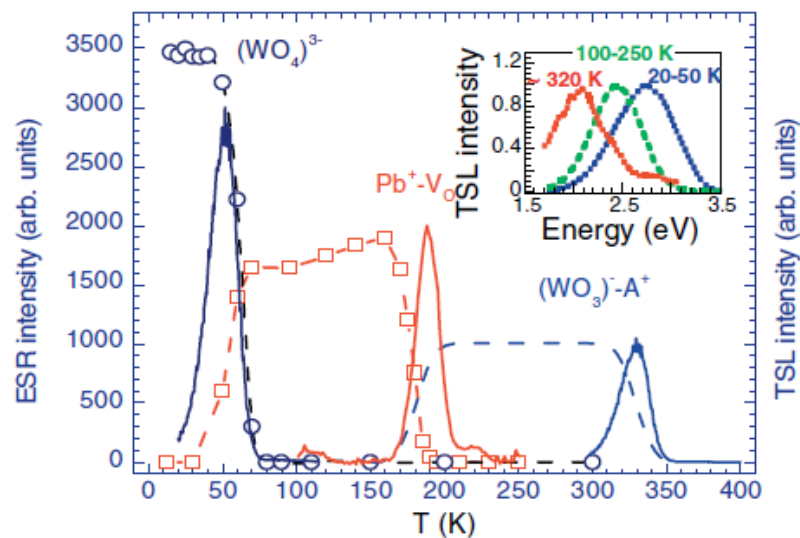


Рис. 1.12. Температурная зависимость сигналов ЭПР (пунктирная линия) и ТСЛ (сплошная линия), относящихся к $(\text{WO}_4)^{3-}$, $\text{Pb}^+-\text{V}_\text{O}$ и $(\text{WO}_3)^--\text{A}^+$ электронным центрам. На вставке спектры свечения ТСЛ в рамках данного температурного интервала [151].

Заметное изменение в концентрации ловушек, контролируемое с помощью ТСЛ, наблюдалось в образцах РВО, легированных большими и стабильными трехвалентными ионами A^{3+} ($\text{A}^{3+} = \text{La}^{3+}$, Y^{3+} , Lu^{3+} и Gd^{3+}) [178-180]. Легирование La полностью убирает электронные ловушки, связанные с кислородными вакансиями и стабилизирует

автолокализованный электрон в его окрестности вплоть до 90-100 К [181]. Новый взгляд на эффект легирования La был достигнут в изучении солегирования двумя элементами $\text{PbWO}_4:\text{Mo,La}$ [182]. Ион Mo^{6+} является эффективной электронной ловушкой и соответствующий центр $(\text{MoO}_4)^{3-}$ стабилен вплоть до 240-250 К [183]. Соегирование La проявляется в заметном росте концентрации центров $(\text{MoO}_4)^{3-}$, который регистрируется даже без предварительного облучения образцов. Более того, выше комнатной температуры появляется электрическая проводимость и имеет такую же энергию активации, какая была получена и для термически вызванного распада центра $(\text{MoO}_4)^{3-}$. Из этих измерений можно заключить, что замещение La^{3+} ионов Pb^{2+} приводит к появлению свободных электронов в зоне проводимости PbWO_4 , то есть La^{3+} ведет себя как примесь-донор в полупроводнике. В то же время, заметное уменьшение сигнала ТСЛ, относящегося к термическому распаду $(\text{MoO}_4)^{3-}$ около 240-250 К было установлено в солегированном $\text{PbWO}_4:\text{Mo,Y}$ [184]. Чтобы объяснить увеличение электронных центров, наблюдаемых методом ЭПР, и уменьшение соответственного сигнала ТСЛ в солегированном трехвалентным ионом $\text{PbWO}_4:\text{Mo}$ необходимо учитывать возможность подавления дырочных ловушек. Поэтому эффект легирования трехвалентным ионом состоит из одновременного подавления кислородных вакансий и некоторых дырочных ловушек. Более того, избыток свободных электронов, находящихся в зоне проводимости, может заполнить электронные ловушки любого типа. Подобные эффекты снижают способность решетки PWO захватывать и сохранять носители заряда, появляющиеся после рентгеновского или гамма облучения. Соответственно в этом случае были получены более быстрые времена затухания сцинтилляций и фотолюминесценции [184], а пропускание [185] и особенно радиационная стойкость [179] заметно улучшились. Теоретические расчеты оценили энергетическое положение уровней дефектов, связанных с вакансиями, в запрещенной зоне и дополнительно прояснили эффект легирования La [186].

Вопрос о природе центров излучательной рекомбинации в процессах ТСЛ, то есть дырочных ловушек, до сих пор не решен, поскольку такие дырочные центры не были зарегистрированы в ходе исследований методом ЭПР. Дырки должны быть стабилизированы другим дефектом, так как вероятность автолокализации дырки в решетке PWO низка [186]. Непарамагнитный характер дырочных состояний предполагает, что пары захваченных дырок могли бы стабилизироваться вокруг кислородной вакансии для сохранения локального баланса заряда [3]. Свидетельство о существовании таких дырочных дефектов получено для кристаллов PbWO_4 , легированных Mo и La. Возможное взаимодействие между примесью La^{3+} и вакансией Pb было предложено в [165]. В случае соотношения примесь/вакансия 1:1 на такой комплекс может быть захвачена только одна дырка и возникший парамагнитный центр может быть

зарегистрирован методом ЭПР. Соответствующий спектр характеризуется g-факторами с очень маленьким отклонением от g-фактора свободных электрона или дырки. Между дыркой и одним ядром ^{183}W существует сильное сверхтонкое взаимодействие, а более слабое взаимодействие - с двумя неэквивалентными ядрами ^{207}Pb . Это указывает на то, что дырка делокализуется между $\text{Pb}^{3+}(6s^1)$ и $\text{O}^-(2p^5)$ орбиталями в окружении свинцовой вакансии. Таким образом, дефект может быть представлен как комплекс $(\text{O}^{2-}-\text{Pb}^{2+}-\text{V}_{\text{Pb}})^-$ и существовать вплоть до 230 К. По образованию дырочных центров в других кристаллах PbWO_4 также существуют косвенные данные ЭПР. Например, термический распад дырочных центров при 200-220 К в кристаллах, выращенных методом Бриджмена, отражается в понижении концентрации электронных центров $(\text{MoO}_4)^{3-}$ и $(\text{CrO}_4)^{3-}$ [188], которые термически стабильны до значительно более высоких температур.

Сцинтилляционный механизм в PWO сложнее по сравнению с вольфраматами кальция или кадмия благодаря более низкой термической стабильности автолокализованного экситона. Локализирующим процессом после конверсии сцинтиллятора будет захват электрона, который демонстрирует при комнатной температуре неожиданно длинное время затухания благодаря низкому значению частотного фактора. Мигрирующие дырки, находящиеся в близости от автолокализованных электронов, будут создавать автолокализованные экситоны, которые, однако, будут термически распадаться [189].

1.4.4. Роль примесей в процессе люминесценции PbWO_4

Перспективы использования PbWO_4 в значительной степени ограничиваются относительно низким световым выходом при комнатной температуре (200 фот/МэВ), что приблизительно на два порядка ниже, чем для многих других вольфраматов (например, вольфраматов кальция, кадмия и цинка). При этом люминесценция PWO имеет очень быстрое для вольфраматов время затухания ($\sim 10^{-8}$ с), что связано с процессом внутрицентрового температурного тушения люминесценции. Тушение люминесценции начинается при температуре 150 К и при комнатной температуре световой выход уменьшается почти в 20 раз. Кроме того, при комнатной температуре кристаллам PWO свойственен большой температурный градиент светового выхода $\sim 2\%/^{\circ}\text{C}$. С ростом размеров кристалла световой выход еще уменьшается, что связано с усилением перепоглощения света. Наиболее высоким световым выходом, более коротким временем затухания и лучшей радиационной стойкостью характеризуются бесцветные прозрачные образцы кристаллов PWO.

Для улучшения светового выхода PWO в настоящее время работы ведутся как минимум в двух направлениях. Известно, что относительно небольшое понижение температуры (до -25°C)

позволяет поднять световой выход в несколько раз. Однако, вместе с увеличением светового выхода также заметно увеличивается время затухания люминесценции, уменьшается радиационная стойкость кристаллов, увеличивается время восстановления дефектов после облучения [190].

Другой возможностью для улучшения светового выхода является легирование кристалла PbWO_4 различными примесями. Например, легирование гетеровалентными ионами (в форме оксидов металлов типа Nb_2O_5 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 и т.п.) проводилось с целью замещения положений Pb или W и обеспечения компенсации заряда в предположении существования свинцовых вакансий в решетке выращенных кристаллов PWO [185]. Так, при введении ниобия Nb^{5+} в матрицу PWO наблюдалось ослабление собственной полосы поглощения при 350 нм, которое, однако, сопровождалось усилением полосы поглощения при 420 нм [191]. Для легированных La^{3+} и Gd^{3+} кристаллов получено существенное улучшение пропускания в коротковолновой области 320–450 нм и радиационной стойкости [192]. В кристаллах $\text{PbWO}_4:\text{A}^{3+}$ (A = La, Gd, Tb и Eu) доминирует «синяя» люминесценция с максимумом при 420 нм. По сравнению с беспримесными кристаллами PWO, легированным кристаллам свойственно уменьшение так называемого «среднего» времени затухания с 10 нс до 4.28-6.6 нс [160]. Значения времен затухания для солегированных A^{3+} и Li^+ кристаллов выше, чем в случае кристаллов без лития (например, для $\text{PWO}:\text{La},\text{Li}$ (6000 ppm) – 9.3 нс, для $\text{PWO}:\text{La}$ – 5.0 нс). В случае легирования ионами La^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} (3000 ppm) световой выход кристаллов составляет 88-117% по сравнению с соответствующим значением для нелегированного PWO.

Добавление Mo^{6+} или солегирование с ионами $\text{La}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ может заметно увеличить световой выход PbWO_4 и частично подавить медленные компоненты затухания легированных только Mo^{6+} кристаллов PWO, тем самым улучшая его кинетические характеристики [172,184]. Поскольку примесь молибдена является сопутствующей примесью вольфраматов, ее влиянию на свойства вольфрамата свинца следует уделить больше внимания.

При легировании PWO ионами Mo происходит изменение спектрального состава люминесценции, а именно появление ярко выраженного «зеленого» свечения. Наличие даже небольших концентраций Mo приводит к смещению максимума рентгенлюминесценции от 420 до ~500 нм с увеличением доли медленной компоненты в кинетике затухания [184,193,194]. При увеличении концентрации молибдена происходит дальнейшее смещение полосы люминесценции в длинноволновую область, «синяя» компонента свечения исчезает. В спектре возбуждения люминесценции появляется новая полоса при 335 нм, при этом происходит смещение края поглощения в длинноволновую область. Предполагается, что состояния молибдена формируют собственную подзону вблизи дна зоны проводимости или потолка

валентной зоны. Это объясняет появление дополнительной полосы в спектре пропускания (длинноволновое смещение края пропускания) и появление новой полосы в спектре возбуждения. При этом подзона работает как сенсibilизатор центра «зеленого» свечения, то есть эффективно поставляет туда носителей заряда, которые рекомбинируют на центре MoO_4 .

Некоторые примеси вызывают уменьшение световыхода. Исследования люминесценции кристаллов $\text{PbWO}_4:\text{Eu}$ с разной концентрацией европия ($500\text{-}5 \times 10^4$ вес.ppm) показали, что с увеличением содержания примеси укорачивает время затухания основной компоненты свечения и уменьшает интенсивность рентгенлюминесценции.

Таким образом, представленные примеры легирования вольфрамата свинца демонстрируют возможность существенно изменять сцинтилляционные свойства PbWO_4 .

При использовании легирования как метода улучшения свойств вольфрамата свинца в роли активатора, в основном, выступали химические элементы, способные замещать один из катионов (Pb или W) данного соединения. Значительный интерес в последнее время вызывает возможность легирования вольфрамата свинца ионами отрицательной валентности (фтор, хлор, йод, сера) с целью замещения аниона (O), несмотря на высокую летучесть в процессе введения в расплав PbWO_4 .

Рассмотрим более детально влияние фтора на структурные, оптические и люминесцентные свойства, а также сцинтилляционные характеристики монокристаллов PWO .

1.4.5. Влияние легирования ионами фтора на свойства PbWO_4

Первая работа по исследованию свойств легированного фтором вольфрамата свинца $\text{PbWO}_4:\text{F}$ была опубликована в 2002 году [18]. Было показано, что при таком легировании (концентрация PbF_2 в расплаве 0.04 мол%) вольфрамат свинца характеризуется увеличением интенсивности доминирующей «зеленой» люминесценции и соответственно световыхода, а также возможным уменьшением количества дефектов в кристаллической структуре (по данным анализа кривых ТСЛ). Несмотря на улучшение пропускания в коротковолновой области спектра, легирование фтором не влияет на наличие полосы дополнительного поглощения (ДП) при 420 нм. Этот факт и наличие «красной» полосы свечения при 640 нм в спектрах рентгенлюминесценции $\text{PWO}:\text{F}$ позволили авторам заключить, что такому кристаллу свойственна значительная дефектность структуры, даже несмотря на отсутствие пиков ТСЛ. Предложен механизм, аналогичный случаю легирования РЗ ионами, в частности, лантаном, который заметно улучшает пропускание в коротковолновой области и радиационную стойкость PWO [164]. Моновалентная примесь F^- , замещая дивалентное состояние кислорода O^{2-} ,

формирует дипольные комплексы $[2(F_o^{2-})^{\bullet}-V_{Pb}^{''}]$, что дезактивирует V_{Pb} и тем самым улучшает характеристики кристалла, особенно пропускание в области 350-430 нм.

Исследования оптических, люминесцентных и сцинтилляционных свойств, а также структуры $PbWO_4:F$ были продолжены в работах [17,19-24,195-198]. Поскольку в процессе роста кристаллов $PWO:F$ наблюдалось существенное испарение фтора из расплава, условия роста и послеростовой отжиг играют определяющую роль при легировании фтором. Метод Бриджмена с закрытым тиглем выглядит более подходящим для такого легирования PWO , так как уменьшает вероятность испарения фтора в процессе роста [20]. Однако для практического применения в настоящее время, в основном, используются кристаллы вольфрамата свинца, выращенные методом Чохральского. Согласно [195] получение кристаллов $PbWO_4:F$ методом Чохральского может быть затруднительным из-за низкого коэффициента сегрегации фтора (меньше 1) при данном методе роста. Кроме того, кристаллы растут в открытом тигле, а PbF_2 больше испаряется из-за более низкой температуры кипения. Результаты масс-спектрометрических исследований показали, что концентрация F^- в кристаллах PWO составляет только $0.23(\pm 0.05)$ ppm, тогда как в расплав вводилось 135 ppm. Также существует предположение, что в процессе послеростового термоотжига $PbWO_4:PbF_2$ быстро испаряющийся фтор, занявший положения кислорода, будет заново замещаться кислородом из воздуха [19]. Несмотря на трудности, связанные с вхождением фтора в решетку вольфрамата свинца, результаты изучения оптических, люминесцентных и сцинтилляционных свойств кристаллов $PWO:F$, в том числе выращенных методом Чохральского, указывают на влияние такого легирования на свойства $PbWO_4$.

Анализ структуры легированных и солегированных фтором кристаллов $PbWO_4$ методом рентгеноструктурного анализа показал, что введение F^- не меняет структуру и не вызывает образование новой фазы [17,20,22,24]. Независимо от условий роста и концентрации примесей все исследованные кристаллы $PWO:F$ характеризуются гомогенной шеелитовой структурой. Параметры решетки незначительно отличаются по сравнению с нелегированным PWO .

В работе [19] установлено, что диэлектрические потери в $PWO:F^-$ значительно меньше, чем в $PWO:PZ^{3+}$. Авторы это объясняют тем, что по электроотрицательности и электронной конфигурации F^- ближе к O , чем PZ - к иону Pb , поэтому благодаря существенной гибридизации между $2p$ состояниями F^- и O часть тетраэдров WO_4 может быть замещена WO_3F . Данный комплекс обладает такой же симметрией, что и центр «зеленого» свечения WO_3 . Также установлено, что причиной особенностей диэлектрической релаксации в $PWO:F^-$ является дипольный комплексный центр $[2(F^-)-V_{Pb}]$. Однако концентрация ионов фтора в $PWO:F^-$ слишком мала, чтобы каждая вакансия V_{Pb}^{2-} могла полностью компенсироваться двумя ионами

F⁻. В большинстве случаев, особенно при малых концентрациях фтора при легировании PbWO₄, V_{Pb}²⁻ может только частично компенсироваться ионом F⁻.

Структура решетки легированного F малых концентраций кристалла PbWO₄ была оптимизирована в рамках теории функционала плотности [196]. В предположении существования свинцовых вакансий и малой концентрации фтора в кристаллической структуре PWO:F можно выделить кластер, состоящий из 3Pb, 4W, 15O, 1F и V_{Pb} с центром на вакансии V_{Pb} (рис. 1.13а). После того, как ион в кластере замещается ионом примеси, он будет искажать локальную решетку, что приведет к увеличению общей энергии кластера. Поскольку кластер состоит из многих ионов, общая энергия кластера будет отличаться в зависимости от того, какое положение займет примесный ион. Наиболее вероятно будет занимать положение с наименьшей общей энергией кластера. В результате численного моделирования было установлено, что общая энергия кластера будет минимальной только в случае замещения ионом F⁻ ближайшего к свинцовой вакансии иона O²⁻ (рис. 1.13).

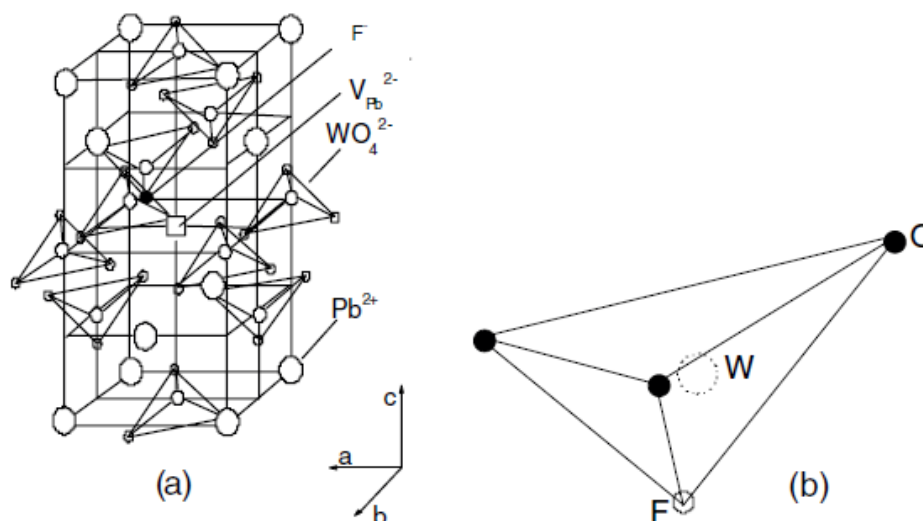


Рис. 1.13. а) Кристаллическая структура PWO, легированного F⁻ малой концентрации в присутствии катионной вакансии; б) ион фтора в тетраэдре WO₄ [196].

Результаты релаксации решетки указывают на смещение иона F⁻ и двух ионов O²⁻ с более длинной связью (2.64 Å) в направлении свинцовой вакансии V_{Pb}²⁻ и смещение других ионов O²⁻ и катионов Pb²⁺ и W⁶⁺ в направлении от свинцовой вакансии. Сравнение электронных структур PWO:F⁻, совершенного PWO и PWO-V_{Pb} позволило авторам [196] заключить, что 2p состояния F⁻, расположенные в нижней части валентной зоны, не влияют на сцинтилляционные свойства кристалла. В PWO:F два иона O²⁻ с более длинной связью разделят дырку, формируя двухатомный молекулярный ион O₂³⁻ для сохранения локальной электронейтральности. Если принять точку зрения о связи природы полосы поглощения при 420 нм с центром окраски [O₂³⁻-

$V_{Pb-O_2^{3-}}$], то ион F^- , занимая позицию кислорода, может частично компенсировать V_{Pb}^{2-} и таким образом ослабить полосу поглощения 420 нм и улучшить сцинтилляционные свойства PWO.

Спектры пропускания $PbWO_4:PbF_2$, представленные в разных работах, характеризуются улучшением в коротковолновой области и подавлением полос поглощения по сравнению с $PbWO_4$ подобно легированию P3 ионами. Однако в некоторых работах в спектрах пропускания легированных фтором кристаллов наблюдается полоса поглощения при 420 нм [18] или обе полосы при 360 и 420 нм [195]. Следует отметить, что концентрация PbF_2 в расплаве также оказывает влияние на спектры пропускания во всей видимой области (рис. 1.14). При максимальной концентрации 5000 ppm наблюдается проседание спектра относительно спектров пропускания образцов с меньшими концентрациями PbF_2 [20].

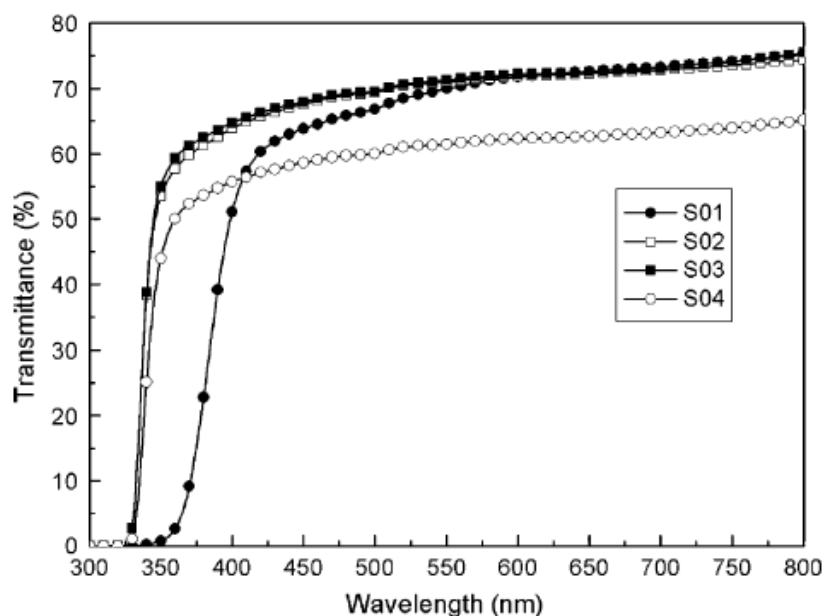
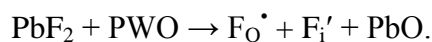
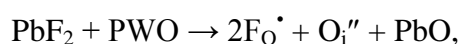
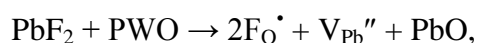


Рис. 1.14. Спектры пропускания PWO (S01) и PWO:F (S02, S03, S04 – 1000, 2000 и 5000 ppm PbF_2) [20].

С увеличением концентрации PbF_2 растет интенсивность «зеленой» полосы в спектрах рентгенлюминесценции (рис. 1.15). По мнению авторов [20] введение PbF_2 вызывает залечивание свинцовых вакансий V_{Pb}'' . Зарядовую компенсацию также может обеспечивать междоузельный кислород O_i'' или фтор F_i' , что можно выразить следующим образом:



В результате формирования O_i'' или F_i' может происходить усиление «зеленой» люминесценции, наблюдаемое в S04. Однако доминирование «зеленой» полосы свечения в легированных фтором кристаллах PWO наблюдается не всегда. Так, в работах [22,23,195] в

спектрах рентгенлюминесценции доминирует «синее» свечение, а также присутствует «красная» компонента [195].

В таблице 1.3 представлены значения световыхода нелегированного и легированного фтором PWO в пределах разной ширины временных ворот при измерениях. Установлено, что легированные фтором кристаллы отличаются более высоким световыходом, который зависит от ширины временных ворот регистрации. Тот факт, что световыход PWO:PbF₂ в пределах 1000 нс выше, чем в пределах 100 нс, указывает на то, что «зеленое» свечение дает основной вклад в медленную компоненту.

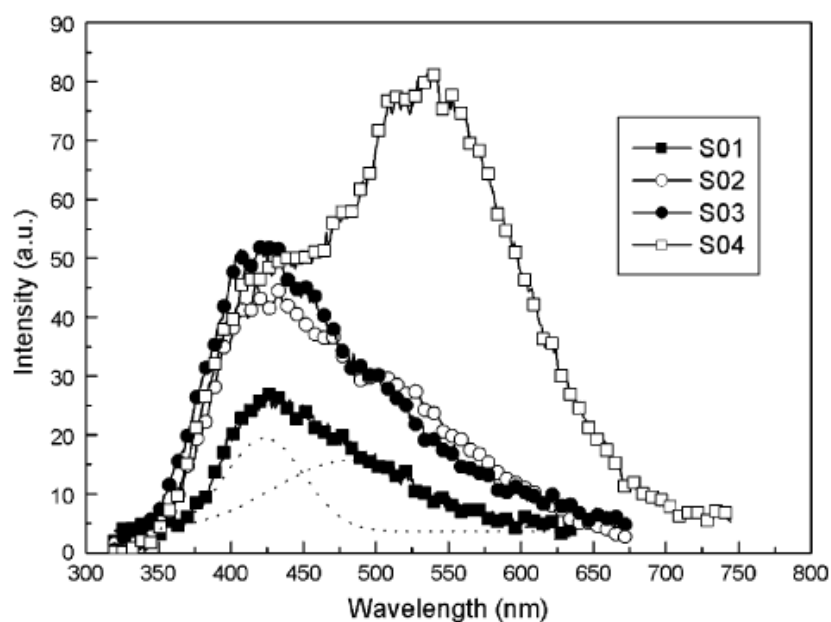


Рис. 1.15. Спектры рентгенлюминесценции кристаллов PbWO₄ (S01) и PbWO₄:F (S02, S03, S04 – 1000, 2000 и 5000 ppm PbF₂) [20] при комнатной температуре.

Таблица 1.3. Световой выход PWO:F (фэл/МэВ). В скобках указаны значения световыхода для нелегированных кристаллов.

Концентрация PbF ₂ (ppm)	Световыход (фэл/МэВ)		I _f /I _s *, %	Источник
	100 нс	1000 нс		
4.0*10 ⁻² мол%	15.8 (11.5)	36 (13.9)	44 (83)	[15]
135	-	39 (30)**	-	[195]
1000, 2000, 5000	37.6, 39.4, 36 (15.8)	55.7, 54, 52 (18.2)	73.6, 75.9, 71 (90.2)	[17]
1000	28 (17)	71 (18)	39 (94)	[21]
1000 + Y (150)	48 (17)	53 (18)	90 (94)	[21]
1000 + Y (160)	24.2 (15.4)	50 (40)	48 (38)	[197]
600 + Mo (2800)	20.6 (15.4)	-	-	[197]

* I_f/I_s – соотношение интенсивностей световыхода при 100 и 1000 нс

** Световыход во временных воротах 850 нс

Данные по относительному увеличению световыхода варьируются в разных работах. Согласно [20] легирование фтором в 2.5 раза увеличивает световыход во временных воротах 200 нс по сравнению с нелегированным кристаллом PWO. Кроме того, более 70% свечения в образцах со фтором высвечивается в первые 200 нс относительно временных ворот 1000 нс. Однако в работе [195] показано, что увеличение световыхода незначительно (39 фэл/МэВ) по сравнению с нелегированным образцом (30 фэл/МэВ). Тестирование сцинтилляционных характеристик, проведенное в работе [23], показало, что введение BaF_2 привело к увеличению светового выхода на 20% (30 фэл/МэВ), а PbF_2 к небольшому снижению (22 фэл/МэВ) относительно нелегированного кристалла PWO (25 фэл/МэВ).

Также кристаллы PWO:PbF_2 демонстрируют значительное увеличение радиационной стойкости согласно представленным коэффициентам наведенного поглощения, измеренным после облучения γ -квантами [20].

Были исследованы оптические и люминесцентные свойства PWO при солегировании F^- и Cr^{3+} [21,198], F^- и Mo^{6+} , F^- и Y^{3+} , F^- и Gd^{3+} [24,197]. По мнению авторов [198], наличие фтора способствует замещению хромом положений вольфрама, а не свинца, поэтому солегирование Cr и F эффективно улучшает оптические свойства PWO. Изучение световыхода, спектров рентгенлюминесценции и спектров возбуждения люминесценции и свечения при УФ возбуждении солегированных ($\text{Mo}^{6+}, \text{F}^-$), ($\text{Mo}^{6+}, \text{Gd}^{3+}$), ($\text{F}^-, \text{Gd}^{3+}$) и ($\text{F}^-, \text{Y}^{3+}$) кристаллов PWO продемонстрировало увеличение интенсивности свечения всех кристаллов по сравнению с нелегированным PWO [197]. Наилучший эффект наблюдался при солегировании ($\text{F}^-, \text{Y}^{3+}$). Интегральная площадь спектров рентгенлюминесценции в 2.1 раза больше по сравнению с нелегированным PWO (рис. 1.16). В свою очередь, увеличение интенсивности «синей» и «зеленой» компонент свечения характерно для солегированных Mo и Gd , а также F и Y кристаллов. Для PWO:F,Mo наблюдалось уменьшение «синей» люминесценции с заметным сдвигом (на 25 нм) края поглощения в длинноволновую область, а для PWO:F,Gd – уменьшение «зеленой» люминесценции.

Спектры поглощения солегированных PWO:F,Mo и PWO:Mo,Gd подобны и демонстрируют отсутствие полосы поглощения при 350 нм. Однако в случае PWO:F,Mo «синяя» компонента в спектре рентгенлюминесценции подавлена относительно PWO:Mo,Gd (рис. 1.16). Такую несогласованность авторы [197] связывают с сильным возмущением центров WO_4 в PWO:F,Mo одновременным захватом Mo^{6+} и F^- положений W^{6+} и O^{2-} соответственно, следовательно разупорядоченные $(\text{WO}_4)^{2-}$ центры вызывают самопоглощение или безизлучательную релаксацию и, как следствие, тушение «синего» свечения.

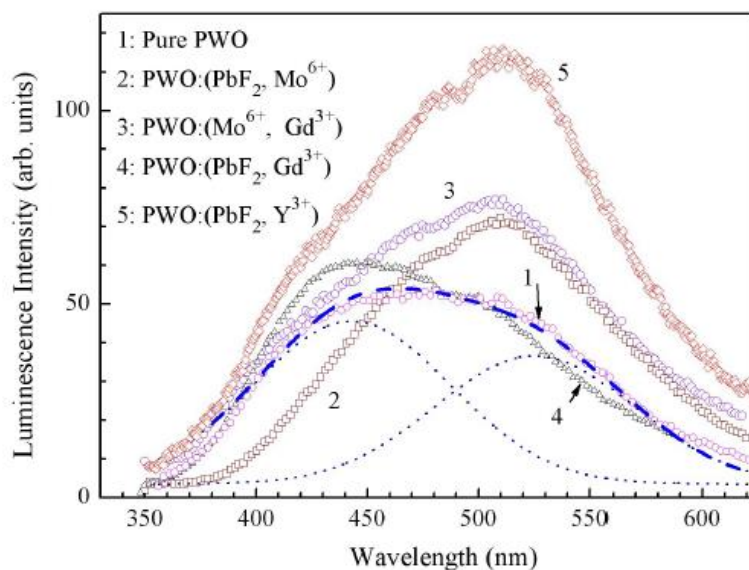


Рис. 1.16. Спектры рентгенлюминесценции нелегированного и солегированного PWO при комнатной температуре. Для спектра нелегированного PWO показано разложение на гауссовы кривые [197].

Кривые ТСЛ кристаллов PWO, PWO:F,Y и PWO:Mo,Y выше комнатной температуры представлены на рис. 1.17. Пик ТСЛ при 75°C связывают с центрами «красного» свечения, которые отсутствуют в легированных трехвалентными ионами образцах PWO [178]. Селегирование F и Y почти устраняет сигналы ТСЛ, что указывает на уменьшение концентрации собственных дефектов решетки кристалла. Подавление ТСЛ в области выше 300 К является хорошим путем для улучшения стабильности световых выходов и для решения задач в области физики высоких энергий.

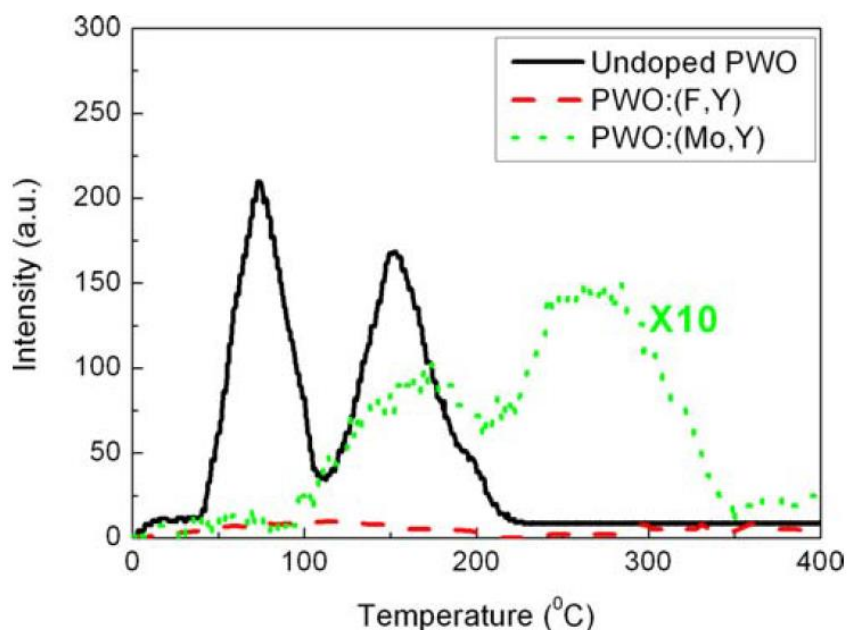


Рис. 1.17. Кривые ТСЛ кристаллов PWO, PWO:F,Y и PWO:Mo,Y при $T = 20-400^\circ\text{C}$ после УФ облучения в течение 20 мин [24].

Подводя итоги литературного обзора по исследованию легированного фтором вольфрамата свинца, можно заключить, что представленные в разных работах результаты по оптическим, люминесцентным и спектроскопическим свойствам $\text{PbWO}_4:\text{F}$ заметно отличаются. Более того, большинство результатов получены только при комнатной температуре, а кривые ТСЛ измерены при температуре выше комнатной. Тем не менее, несмотря на связанные с введением примеси фтора сложности, показано положительное влияние легирования и солегирования фтором на световыход, радиационную стойкость, оптические и люминесцентные свойства кристаллов PbWO_4 , выращенных именно методом Чохральского. Таким образом, целесообразно продолжение исследований влияния примеси фтора на свойства вольфрамата свинца, выращенного методом Чохральского, в том числе в условиях низких температур.

1.5. Оптические и люминесцентные свойства ZnWO_4 и MgWO_4

Сцинтилляционный выход зависит от прозрачности матрицы кристалла в видимой спектральной области, а дополнительное поглощение обычно вызвано дефектами решетки. Так, было показано, что оптимизация технологии получения ZnWO_4 позволяет увеличить выхода сцинтилляций на 40% благодаря четырехкратному уменьшению коэффициента поглощения в области полосы излучения [11]. Следовательно, понимание механизмов формирования центров окраски в сцинтилляционных материалах имеет важное значение.

Основные физические свойства ZnWO_4 и MgWO_4 приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Некоторые характеристики кристаллов ZnWO_4 и MgWO_4 .

Характеристики и свойства	ZnWO_4 [149]	MgWO_4 [11,12,199]
Плотность (г/см^3)	7.87	5.66
Температура плавления ($^{\circ}\text{C}$)	1473	1358
Показатель преломления	2.2	
Твердость (по Моссу)		4.5
Максимум люминесценции (нм)	490	470, 490
Время затухания (мкс)	3/21	36
Световыход (фотоны/МэВ)	10000	
Световыход (% к NaI(Tl))	28	27

Как правило, спектры поглощения вольфраматов характеризуются резким ростом коэффициента поглощения в области края ФП. Это часто сопровождается низкоэнергетическим хвостом поглощения, который связан с дефектами или примесями и служит хорошим показателем качества материала. Спектры, представленные на рис. 1.18, показывают наличие таких особенностей в поглощении некоторых вольфраматов. Как видно, MgWO_4 демонстрирует сильное поглощение ниже края фундаментального поглощения. По мнению авторов [11], это связано с наличием примесей или дефектов, поскольку измерения проводились на одном из

первых монокристаллов MgWO_4 и оптимизация процесса получения находится в самом начале. В ZnWO_4 , а также ряде других вольфраматов прикраевая полоса поглощения гораздо менее выражена, что свидетельствует о высоком качестве этих кристаллов. Как будет показано ниже, появление полос поглощения в ZnWO_4 , связано с присутствием примесей.

Люминесцентные свойства монокристаллов MgWO_4 и особенно ZnWO_4 хорошо изучены [32,137,200-202] и подобны изоструктурному вольфрамату кадмия.

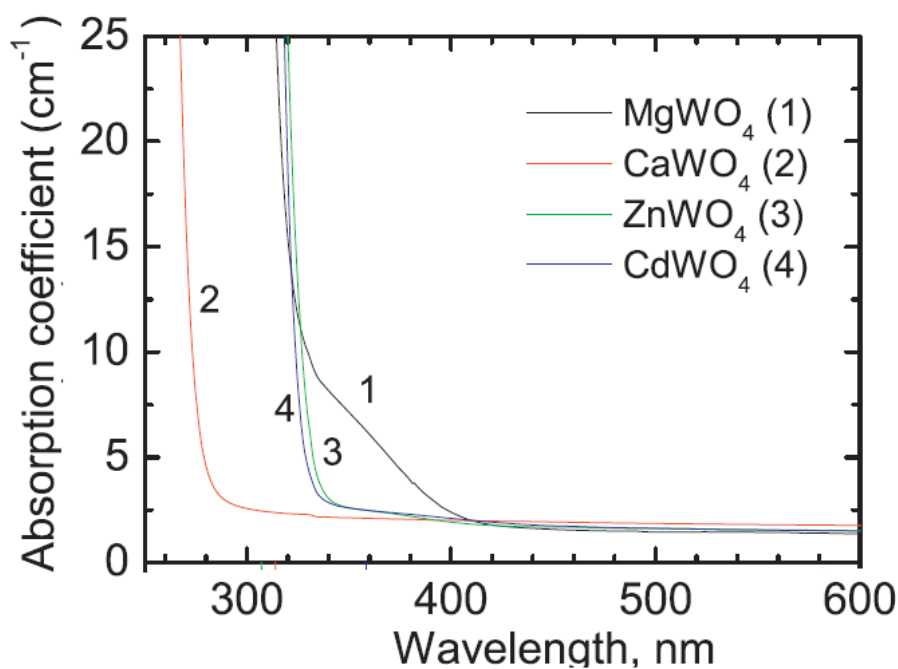


Рис. 1.18. Спектры поглощения различных вольфраматов, $T = 295 \text{ K}$ [11].

Люминесценция MgWO_4 , ZnWO_4 и CdWO_4 при 10 К характеризуется интенсивным широкополосным свечением с пиком при 480-490 нм, который смещается в коротковолновую область на 20-30 нм при росте температуры до комнатной (рис. 1.19). Сходство в поведении спектров люминесценции данных вольфраматов указывает на то, что центры свечения одной природы и не зависят от катиона. Обычно природу собственной люминесценции связывают с излучательными электронными переходами в молекулярном комплексе WO_6^{6-} [32,137,200,202]. Подобное объяснение согласуется с поведением спектров отражения данных вольфраматов в работе [137], которые также демонстрируют тот факт, что катионные электронные состояния не принимают участия в процессе люминесценции. Однако в работе [139] сделано предположение о существенном влиянии состояний цинка на формирование дна ЗП и потолка ВЗ. Именно с переходами на Zn^{2+} связывается экситонная полоса в спектре отражения при $E \geq 3.9 \text{ эВ}$. При этом предполагается, что экситоны, созданные на ионах Zn^{2+} , могут перемещаться на молекулярные ионы WO_6^{6-} , с последующим излучением фотонов с энергией 2.48 эВ.

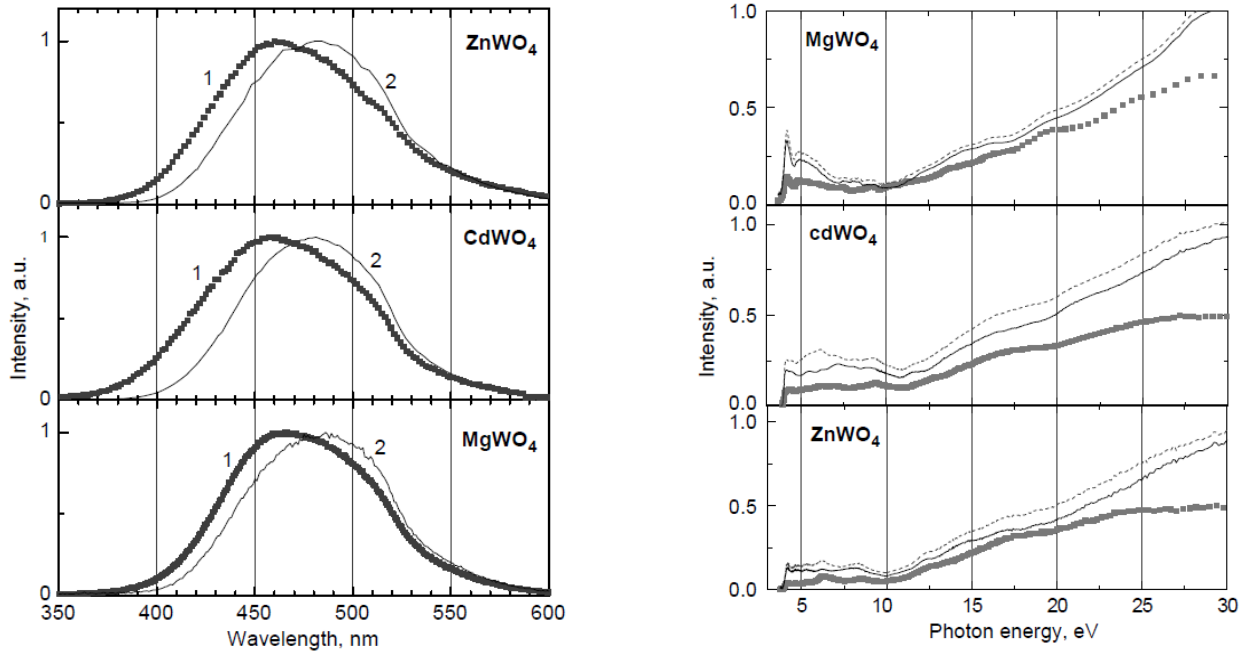


Рис. 1.19. Спектры люминесценции (левая панель) при $T = 300$ К (1) и 10 К (2) и спектры возбуждения (правая панель, линия) при 10 К для собственного свечения кристаллов типа вольфрамита [137].

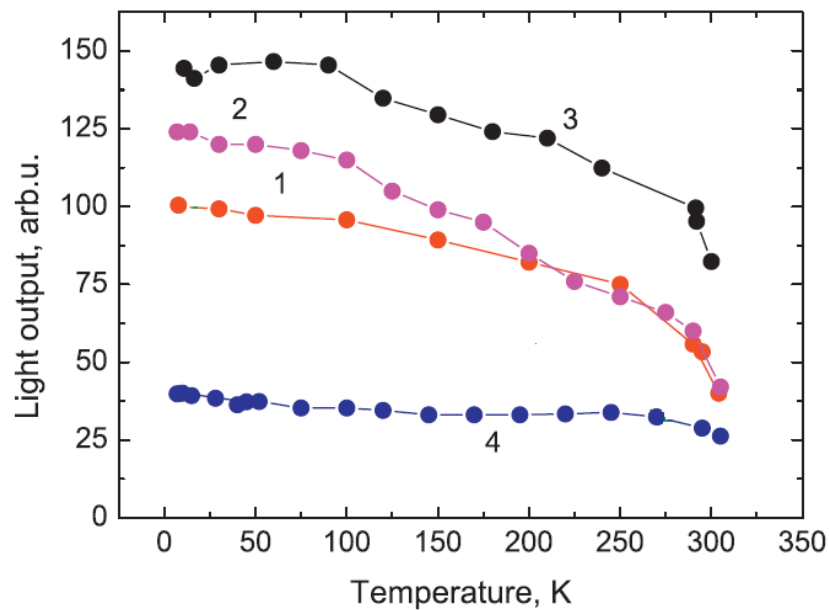


Рис. 1.20. Температурная зависимость световыхода сцинтилляций в CaWO₄ (1), ZnWO₄ (2), CdWO₄ (3) и MgWO₄ (4), измеренная при возбуждении α частицами энергией 5.5 МэВ от источника ²⁴¹Am [11].

На рис. 1.19 также представлены спектры возбуждения для MgWO₄, ZnWO₄ и CdWO₄. Представленные спектры подобны, что свидетельствует о схожести механизмов переноса энергии на центры свечения в вольфраматах. В области энергий 4-11 эВ в спектрах возбуждения вольфрамов кадмия и цинка интенсивность колеблется около постоянного

значения, что свойственно рекомбинационному типу люминесценции в случае отсутствия конкурирующих процессов.

Исследования температурной зависимости светового выхода дают возможность получить представление об особенностях сцинтилляционного процесса в данных материалах, а также определить возможные пути для улучшения. Изменение световыхода для вольфраматов, а также вольфрамата кальция в диапазоне температур 8-310 К представлено на рис. 1.20. Измеренные зависимости показывают очень похожую тенденцию для всех исследованных кристаллов: световыход быстро возрастает при понижении температуры до $T \sim 250-280$ К. Такое поведение свидетельствует о начале термоактивированного процесса тушения. Ниже этой температуры световыход проявляет умеренные изменения и при $T < 100$ К выравнивается.

1.5.1. Влияние легирования на оптические и люминесцентные свойства $ZnWO_4$

Оптические и люминесцентные свойства $ZnWO_4$ существенно зависят от качества и примесного состава материала. Наиболее общими катионными и анионными примесями в вольфрамате цинка являются железо и молибден. Из-за высокого коэффициента сегрегации (1 [203]) железо легко входит в кристалл в $ZnWO_4$ в двух валентных состояниях, Fe^{2+} и Fe^{3+} . Эти ионы вызывают появление полос дополнительного поглощения в области прозрачности и, как следствие, уменьшение световыхода материала [204]. Молибден, который замещает вольфрам в оксианионе WO_6 , вызывает дополнительную полосу свечения при 1.95 эВ и отвечает за медленные компоненты в кинетиках затухания свечения [205]. Кроме того, легирование специальными примесями (в частности F^-) может улучшать сцинтилляционные характеристики $ZnWO_4$ [27].

$ZnWO_4:Fe$

Впервые исследования примеси железа в кристаллах $ZnWO_4$ проведены авторами [206]. Методом ЭПР установлено, что атомы железа занимают позиции атомов цинка. Спустя несколько десятилетий в работе [203] показано, что окраска кристаллов $ZnWO_4$ связана с формой входящей примеси железа. В работах [204,207,208] экспериментально показано, что интенсивность полос поглощения при 350 и 460 нм зависит от термических обработок кристалла $ZnWO_4$ в окислительной и восстановительной средах, а также продемонстрирована связь окраски кристаллов с наличием полосы поглощения при 460 нм в видимой области. Авторы работ [204,207] приписывают полосы поглощения электронным переходам между термами $3d^n$ -конфигурации ионов Fe, а полосу при 460 нм связывают с ионами Fe^{2+} . В свою очередь, атомам Fe^{3+} приписана ответственность за полосу поглощения при 350 нм [204] и

показана корреляция интенсивности линии Fe^{3+} в спектре ЭПР с интенсивностью данной полосы [209]. В свою очередь, авторы работы [208] интерпретируют полосы поглощения при 350 и 460 нм как переходы между основными состояниями ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно и экстремумами зон разрешенных энергий. Следует отметить, что указанные полосы ДП также наблюдались и для номинально беспримесных кристаллов ZnWO_4 и, таким образом, влияли на сцинтилляционный процесс [33,208].

По мнению авторов работы [32] основной эффект примеси железа в ZnWO_4 состоит в уменьшении световых выходов собственного свечения (2.5 эВ) вследствие наличия дополнительной полосы люминесценции при 1.7 эВ. При увеличении концентрации Fe от 2×10^{-5} до 10^{-4} моль/моль интенсивность собственного свечения уменьшается в 10 раз при возбуждении фотонами энергией 4.1 эВ при температуре 4.2 К. Помимо непосредственного перепоглощения собственного свечения центрами Fe^{2+} , причиной такого уменьшения интенсивности, вероятно, является безизлучательная рекомбинация носителей заряда, созданных в непосредственной близости от сложных, связанных с примесью железа центров в кристалле.

ZnWO₄:Mo

Легированные Mo кристаллы вольфрамата цинка были исследованы методами спектроскопии с временным разрешением и ФСЛ в работе [210]. Для ZnWO_4 и $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ наблюдались две полосы свечения с максимумами при 2.5 и 1.75 эВ. Полоса при 2.5 эВ является собственной для вольфрамата цинка и связана с АЛЭ на оксианионном комплексе (см. раздел 1.5). Природу низкоэнергетической полосы чаще связывают с примесью молибдена [205,210]. Поскольку избавиться от молибдена в процессе роста ZnWO_4 сложно, следы низкоэнергетического свечения измеримы даже в наиболее чистых кристаллах. Более того, полоса с максимумом при 1.74 эВ наблюдалась и для легированного железом вольфрамата цинка [210]. На основе полученных результатов сделан вывод, что низкоэнергетическая полоса с пиком при ~ 1.75 эВ в кристаллах ZnWO_4 , $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$ и $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ вызвана излучательным распадом триплетных возбужденных состояний оксианионов MoO_6 . В $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$ примесные ионы молибдена и железа могут формировать близкие пары, которые влияют на спектральное положение свечения молибдена. Также установлено, что примеси молибдена и железа не влияют на спектр собственного свечения ZnWO_4 , но существенно уменьшают световой выход вследствие энергетических потерь для процессов перезарядки в примесных парах. В изоструктурном ZnWO_4 вольфрамате кадмия также наблюдалась дополнительная полоса свечения с максимумом при 1.82 эВ, которую связывают с комплексом MoO_6 , замещающим регулярный оксианион WO_6 [211].

ZnWO₄:F

Влияние легирования фтором и литием на свойства кристаллов ZnWO₄ продемонстрировано в работе [27]. Установлено, что активация одновалентными металлами обесцвечивает кристалл и, соответственно, улучшает пропускание в видимой области и сцинтилляционные параметры кристаллов ZnWO₄. Нелегированный кристалл ZnWO₄ характеризуется значением световыхода всего 11% относительно CdWO₄, тогда как легированные фтором и литием - до 60 %. Установлено, что лучшие показатели по пропусканию (~70%), световыходу (50% относительно CdWO₄) и энергетическому разрешению (8.5%) характерны кристаллу вольфрамата цинка, солегированному литием и фтором. Также такой кристалл отличался наиболее низким послесвечением – 0.002% через 20 микросекунд после возбуждения.

1.5.2. Исследование центров захвата ZnWO₄ методами ТСЛ, ЭПР и ФСЛ

Стадия переноса разделенных электронов и дырок на центры свечения зависит от присутствия ловушек в запрещенной зоне и существенно влияет на сцинтилляционный механизм. Несмотря на собственный характер центров экситонного свечения в вольфраматах, миграция носителей заряда, появившихся на начальной стадии преобразования энергии возбуждения, всегда необходима из-за пространственного разделения электронов и дырок, происходящего в процессе термализации. В случае центров свечения, связанных с дефектами кристаллической структуры, такой перенос становится даже более важным. Поэтому информация о ловушках крайне важна, особенно в случае сцинтилляционных кристаллов вольфрамата цинка, которые предполагается использовать в криогенных условиях. Природа ловушек была изучена с помощью методов ТСЛ, ЭПР, а также ФСЛ. Насколько известно автору диссертационной работы, методы ФСЛ и ТСЛ до настоящего времени не применялись для исследований центров захвата вольфрамата магния.

Природа низкотемпературных пиков ТСЛ для кристаллов ZnWO₄, ZnWO₄:Fe и ZnWO₄:Mo, облученных рентгеновскими лучами и фотонами УФ-диапазона при низких температурах, была детально исследована в работе [210]. Для ZnWO₄ наблюдались острый пик при 30 К и более слабые пики при 50-80 К (рис. 1.21а, кривая 1). Для ZnWO₄:Fe интенсивность пика при 30 К в три раза меньше (рис. 1.21а, кривая 2), тогда как для ZnWO₄:Mo он отсутствует (рис. 1.21а, кривая 3). Из-за корреляции температурных характеристик пика ТСЛ при 30 К и быстрой компоненты ФСЛ (рис. 1.21б) авторы связывают природу данного пика с термически вызванной рекомбинацией некоторых центров окраски. Относительная интенсивность пиков

ТСЛ в интервале 50-80 К зависит от легирования $ZnWO_4$. Первые два пика при 55 и 64 К находятся в области тушения ФСЛ и, вероятно, вызваны термически стимулированной рекомбинацией центров, которая отвечает за медленную компоненту ФСЛ. Общей важной особенностью пиков ТСЛ при 30, 55 и 64 К является полное обесцвечивание красным светом, используемым при изучении ФСЛ. Эти пики полностью отсутствуют в случае облучения кристаллов $ZnWO_4$ рентгеновскими лучами при 4.2 К и последующей стимуляцией в течение 20 минут фотонами энергией 1.4-2 эВ [210].

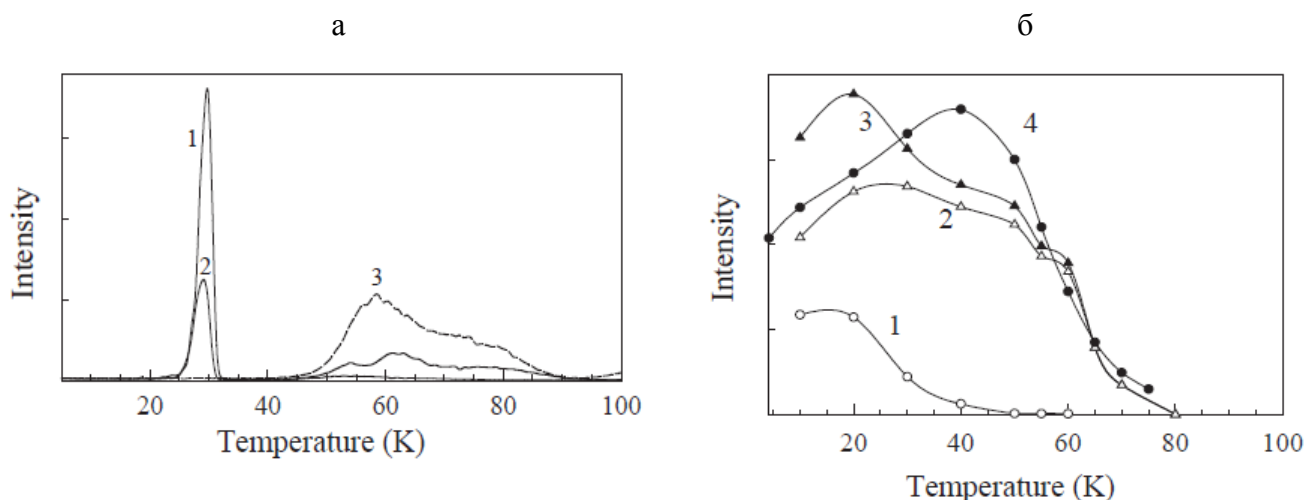


Рис. 1.21. (а) - Кривые ТСЛ для кристаллов $ZnWO_4$ (1), $ZnWO_4:Fe$ (2) и $ZnWO_4:Mo$ (3) после рентгеновского облучения при $T = 4.2$ К [210].

(б) - Температурная зависимость быстрой (1) и медленной (2) компонент ФСЛ и интегрированная ФСЛ (3, 4) для кристаллов $ZnWO_4$ (1, 2, 2) и $ZnWO_4:Mo$ (4) [210].

Изучена связь этих пиков ТСЛ с термической активацией автолокализованных дырок (АЛД). С использованием метода ЭПР было показано, что АЛД при низких температурах занимают одну из двух возможных позиций кислорода в $ZnWO_4$ [212,213]. Мостиковый ион кислорода связан с двумя соседними ионами вольфрама посредством средних и длинных связей и с ионом цинка посредством короткой связи. При температурах ниже 30 К спектры ЭПР показывают наличие термоактивированных скачков АЛД между двумя энергетически эквивалентными позициями кислорода. При температурах выше 50 К АЛД разрушается в результате скачкообразной диффузии и освобожденная дырка может быть перезахвачена на более глубокие центры. АЛД полностью исчезают при температуре приблизительно 75 К. Температурные области около 30 и 50-75 К совпадают с теми, где наблюдается уменьшение интенсивности ФСЛ, а также пики ТСЛ. Тот факт, что ФСЛ не наблюдается после нагрева облученного образца до 80 К, указывает на то, что АЛД – один из ключевых участников процесса рекомбинации. Поскольку два пика ТСЛ при 55 и 64 К наблюдаются в области

термического разрушения АЛД, можно предположить, что часть АЛД образуется в областях вблизи дефектов кристаллической решетки или ионов примеси и поэтому скачкообразная диффузия начинается при температуре слегка отличной от температуры делокализации регулярных АЛД. Природа электронного центра, с которым рекомбинирует дырка, на настоящее время неясна. Центры Fe^{2+} и центры типа кислородной вакансии исключаются как возможные партнеры рекомбинации [212]. Спектр ТСЛ в данном температурном диапазоне совпадает со спектром собственной люминесценции ZnWO_4 , так что высока вероятность того, что дырка, приближающаяся к электронному центру, вызывает переход с переносом заряда от данного электронного центра с дальнейшей рекомбинацией на позицию дырки в комплексах WO_6 . Вероятность излучательной рекомбинации в таком процессе низка, принимая во внимание, что все наблюдаемые в области 50-75 К пики ТСЛ имеют относительно низкую интенсивность. Дырка рекомбинирует безизлучательно с большинством электронных центров разных типов, что типично для процессов внешнего (примесного) тушения свечения.

Напротив, пик ТСЛ при 30 К наиболее заметен и быстро растет с дозой облучения. Авторы [210] объясняют этот пик ТСЛ существованием электронов, захваченных мелкими ловушками в ZnWO_4 , которые термически распадаются при 30 К. Высокая вероятность излучательной рекомбинации этих электронов с АЛД в регулярных позициях решетки отвечает за интенсивную ТСЛ, спектрально идентичную собственной люминесценции ZnWO_4 . Природа мелких ловушек неизвестна. Количество таких ловушек зависит от чистоты кристалла. В $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$ их меньше, чем в чистом ZnWO_4 , поскольку центры Fe^{3+} также могут захватывать электроны, формируя центры Fe^{2+} , и, следовательно, интенсивность пика ТСЛ при 30 К ниже. Наконец, в $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$, где электроны могут эффективно захватываться комплексами MoO_4 , количество мелких электронных ловушек ничтожно мало и пик ТСЛ при 30 К не наблюдается. Действительно, подобно шеелитам примесь Mo^{6+} , замещая ион W^{6+} , порождает электронную ловушку, когда легированный кристалл ZnWO_4 при низкой температуре подвергается воздействию рентгеновского излучения или возбуждения УФ-диапазона [210,212,213]. Ионы Mo^{5+} стабильны до ~ 250 К. Комплексы $(\text{MoO}_6)^{6-}$ служат эффективными рекомбинационными центрами для электронов и дырок, которые вызывают свечение при 680 нм.

Существование двух компонент во временной зависимости ФСЛ указывает на то, что имеют место, по крайней мере, два разных рекомбинационных процесса. Первая стадия может быть объяснена освобождением электрона с мелких электронных ловушек, которые также отвечают за пик ТСЛ при 30 К. Как показано на рис. 1.21б, при этом делокализуется относительно низкое количество АЛД, тогда как общая световая сумма ФСЛ незначительно уменьшается к 40 К. Медленная компонента ФСЛ может появляться из-за глубоких

электронных ловушек, которые характеризуются более низкой эффективностью фотостимулированных переходов. Однако, наиболее приемлемым объяснением может быть то, что АЛД непосредственно стимулируются красным светом при измерениях ФСЛ. Это, естественно, объясняет существование медленной компоненты ФСЛ, вследствие перезахвата оптически освобожденных АЛД. АЛД является одним из участников рекомбинационных процессов, отвечающих за ФСЛ в $ZnWO_4$, потому что ФСЛ не наблюдается в образце при его нагреве выше температуры термического разрушения АЛД. Соответственно, пики ТСЛ при 30, 55 и 64 К также связаны с термически стимулированными рекомбинационными процессами, вовлекая АЛД, так как эти пики могут быть обесцвечены тем же светом, который вызывает ФСЛ. В обоих случаях ФСЛ и ТСЛ рекомбинация имеет место на регулярных анионных позициях решетки или анионных позициях только слегка возмущенных дефектом решетки или примесным ионом, так как в обоих случаях доминирует собственное свечение при 2.5 эВ.

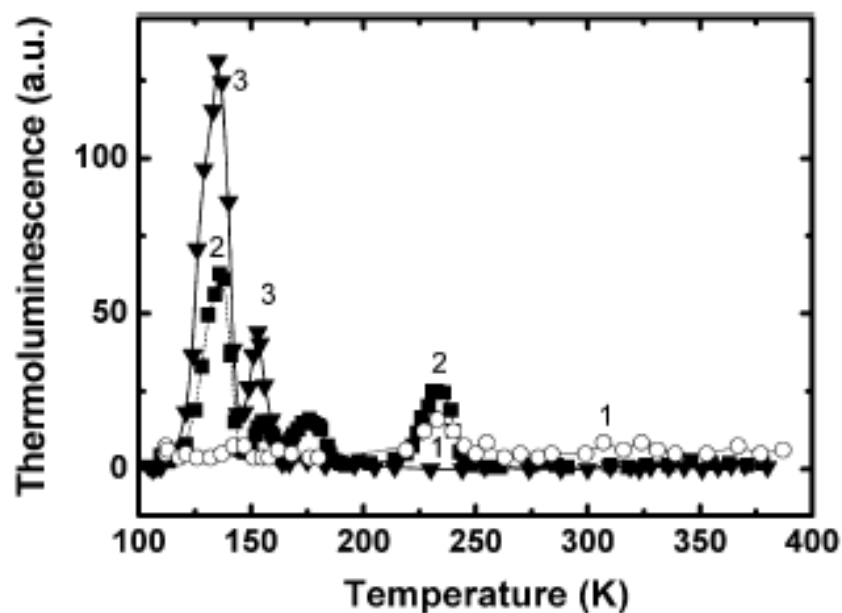


Рис. 1.22. Термостимулированная люминесценция кристаллов $ZnWO_4$ (1), $ZnWO_4:ZnF_2$ (2), $ZnWO_4:ZnF_2,Me_2O$ (3), где Me – одновалентный металл [27].

Кривые ТСЛ легированных и солегированных фтором кристаллов $ZnWO_4$ исследовались в работе [27]. Для нелегированного кристалла наблюдался только слабоинтенсивный пик при 230 К, который для солегированного фтором и литием образца практически отсутствовал (рис. 1.22). Легированные образцы характеризуются также наличием следующих пиков при 130, ~155, 175 К, интенсивность которых для $ZnWO_4: ZnF_2, Me_2O$ выше. Более того, пик ТСЛ при 175 К наблюдался только для $ZnWO_4:ZnF_2$. По мнению авторов [27], полученные результаты по ТСЛ демонстрируют корреляцию между уровнем послесвечения и амплитудой пиков при

$T \sim 230$ К. Предположительно ловушки, связанные с данным пиком ТСЛ, отвечают за запасание носителей заряда при комнатной температуре и именно с этим связано наблюдаемое послесвечение. Легирование фтором способствует образованию мелких ловушек с энергией активации настолько малой, что запасание носителей при комнатной температуре невозможно [27]. Это вызывает заметное улучшение характеристик послесвечения кристаллов: послесвечение уменьшается до 0.005% для $ZnWO_4:ZnF_2, Me_2O$ относительно $ZnWO_4$ (0.79%).

1.6. Особенности сцинтилляторов на основе смешанных кристаллов

Анализ теоретических исследований последних лет позволяет заключить, что первичные стадии релаксации (рассеяние электронов и термализация электрон-дырочных пар) играют ключевую роль для эффективности сцинтиллятора. Длина термализации e и h , превышающая радиус Онсагера, является главной причиной для уменьшения концентрации рожденных пар и, как следствие, уменьшения светового выхода. Наиболее простым путем уменьшения длины термализации является легирование сцинтилляционного кристалла или переход к смешанным кристаллам (твердым растворам замещения). В работе [36] продемонстрировано, что, независимо от типа кристалла (галоид, оксид или сульфат), смешанным кристаллам свойственен более высокий световыход, рис. 1.23. Более того, подобное поведение типично для смешанных анионных и/или катионных систем.

Таким образом, увеличения светового выхода сцинтилляций можно достичь путем перехода от чистых соединений к смешанным системам неорганических материалов. При этом зависимость световыхода от концентрации катионов замещения в таких системах является нелинейной. Наибольший объем данных по нелинейной зависимости светового выхода от концентрации катионов замещения на настоящее время собрано для сложных оксидов. Результаты получены для ряда силикатов, гранатов, боратов и перовскитов, легированных ионами редкоземельных элементов [36].

Наблюдения увеличения световыхода, как правило, носили эмпирический характер и не были подкреплены моделью с соответствующим теоретическим анализом. Однако в ряде работ сделана попытка объяснить эффект с помощью соответствующей модели [36,214]. Повышение светового выхода в твердых растворах в основном обсуждается в предположении об изменении длины пробега электронов и дырок в процессе их термализации. Изменение термализационной длины пробега может быть вызвано кластеризацией твердого раствора или изменением фононного спектра за счет увеличения количества дисперсионных кривых, формирующих энергетические зоны кристалла. Однако сама гипотеза изменения термализационной длины в твердом растворе до сих пор не нашла подтверждения. Наиболее убедительные результаты

были получены на основе анализа спектров возбуждения люминесценции лутеций-алюминиевых перовскитов, легированных церием, для которых показано увеличение эффективности переноса энергии для промежуточных концентраций лутеция и иттрия [214], а также для фторидов церия-лантана на основе анализа временных характеристик люминесценции [215]. Подавляющая часть результатов по увеличению светового выхода в твердых растворах получена на системах, легированных редкоземельными ионами. Интерес к таким кристаллам оправдан, поскольку именно они в настоящее время позволяют получить наиболее высокий выход сцинтилляции. При этом численный анализ результатов эксперимента существенно затруднен, поскольку в легированных системах на эффективность переноса энергии на центры свечения может оказывать влияние целый ряд факторов. Таким образом, исследование процессов модификации переноса энергии в твердых растворах с собственной экситонной люминесценцией позволит получить первые результаты для такого типа люминесценции и провести численное моделирование термализационной длины.

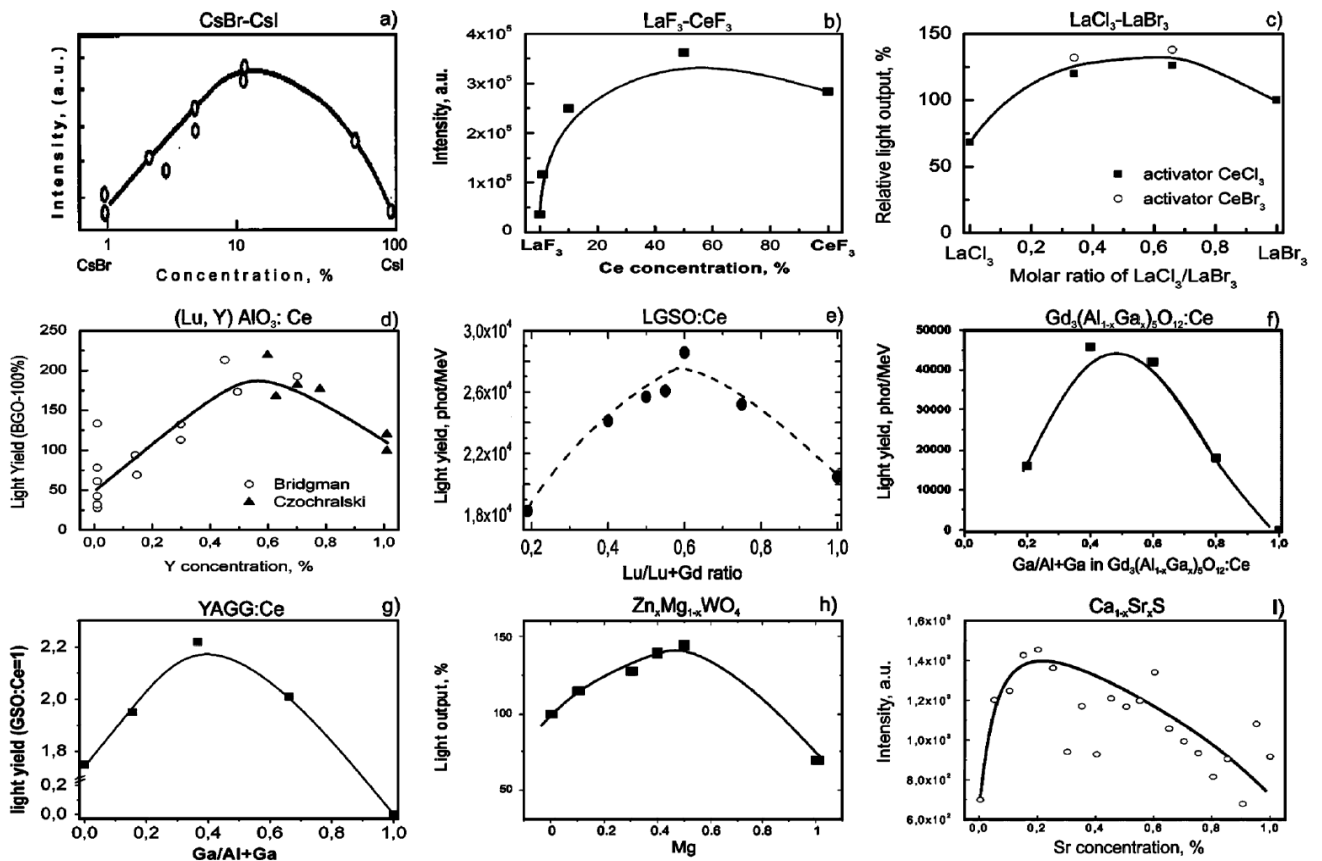


Рис. 1.23. Зависимость световых выхода от состава твердого раствора для CsI-CsBr (a); LaF₃-CeF₃ (b); LaCl₃-LaBr₃:Ce (c); (Lu,Y)AlO₃:Ce (d); LGSO:CeFi (e); Gd₃(Al_{1-x}Ga_x)₅O₁₂:Ce (f); YAGG:Ce (g); Zn_xMg_{1-x}WO₄ (h); Ca_{1-x}Sr_xS (i). По оси x – концентрация одного из замещенных катионов, по оси y – световой выход сцинтилляций или интенсивность люминесценции [36].

Более детально рассмотрим литературные данные по исследованию свойств смешанных кристаллов вольфраматов. На момент начала работы над диссертацией результатов исследования сцинтилляционных свойств твердых растворов вольфраматов в литературе не было. Данные по вольфрамату цинка-магния, представленные на рис. 1.23, получены автором в рамках выполнения настоящей диссертации. Однако в литературе приводятся данные по люминесцентным и структурным свойствам ряда вольфраматов.

Результаты исследований структурных и люминесцентных свойств смешанных кристаллов кальция-кадмия $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ опубликованы в цикле работ [216-218]. Рентгеноструктурный анализ показал наличие двух видов твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ со структурой шеелита и вольфрамита и двухфазной системой для соединений $x = 0.6$ (54% шеелитовой фазы и 46% вольфрамитовой фазы) и $x = 0.7$ (45% шеелитовой и 55% вольфрамитовой фазы). На рис. 1.24а представлены изменения объема формульных единиц $V/4$ и $V'/2$ (V и V' – объемы ячейки шеелитовой и вольфрамитовой структуры соответственно) как функции состава x . Для шеелитовых фаз ($x < 0.6$) наблюдается существенное уменьшение объемов в зависимости от значений x в соответствии с формированием разупорядоченных связей Cd-O-W, связанных с искажениями групп $[\text{MO}_8-\text{WO}_4]$ и возможным образованием локальных дефектов $[\text{CdO}_6-\text{WO}_6]$. Для вольфрамитовых фаз ($x > 0.7$) наблюдается слабое уменьшение объема, которое может быть связано либо с частичным замещением кадмия кальцием, либо с немодифицированными объемами групп $[\text{CaO}_6-\text{WO}_6]$. Квазиинвариантность (почти неизменность) объемов может быть вызвана ионным характером связей Ca-O, включая в себя компенсации в связях Ca-O-W.

На рис. 1.24б представлена зависимость волнового номера моды A_g , локализованной при 910 см^{-1} в случае шеелита CaWO_4 и A_g моды, локализованной при 895 см^{-1} для вольфрамитовой структуры от состава x . Данные колебательные моды, обозначенные как A_g (910 см^{-1}) и A_g (895 см^{-1}) обычно приписывают симметричным колебаниям WO_4 и WO_6 групп.

Для твердого раствора со структурой шеелита ($x < 0.6$) небольшой рост волнового числа (910 см^{-1}) при росте x связан с формированием связей Cd-W-O в возрастающей пропорции и локальных модификаций структурных групп $[\text{CaO}_8-\text{WO}_4]$ в результате замещения Ca ионами Cd. В дополнение, распределение структурных групп $[\text{CdO}_8-\text{WO}_4]$ неупорядоченное, то есть не наблюдалась сверхструктура при рентгеноструктурном анализе. Для составов $x > 0.7$ для твердого раствора со структурой вольфрамита волновое число соответствующей моды (895 см^{-1}) изменялось совсем мало относительно x , подобным образом менялось и значение объема формульной единицы $M\text{WO}_4$. Для такой моноклинной структуры это значит, что объем структурных групп $[\text{MO}_6-\text{WO}_6]$ и мода A_g октаэдров WO_6 несущественно возмущаются при

замещении кальция. Это может быть следствием высокого ионного характера связей Ca-O по сравнению с относительной ковалентностью связей Cd-O: общий размер связей M-O-W должен быть квазиинвариантным в группах $[MO_6-WO_6]$. Следует отметить, что линейные изменения рамановских сдвигов полностью подтверждаются разупорядоченной природой твердых растворов в области составов $x = 0.6-0.7$.

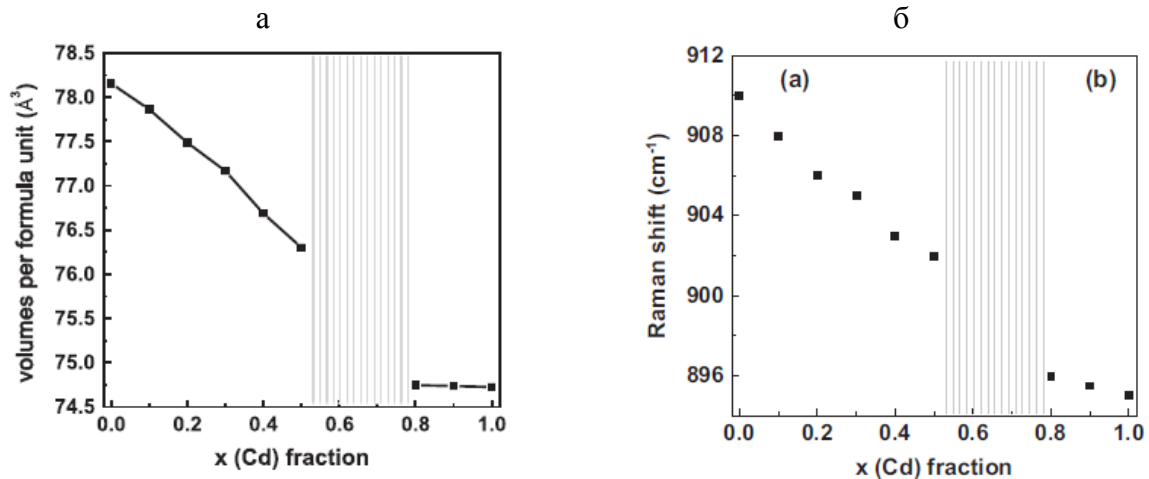


Рис. 1.24. а) Изменение объема на формульную единицу $V/4$ (шеелит) и $V/2$ (вольфрамит). б) Зависимость положения максимума A_g от x для структуры шеелита (а) и вольфрамита (б) [216].

Таким образом, полученные методом рамановской спектроскопии колебательные моды для твердых растворов $Ca_{1-x}Cd_xWO_4$ авторы работы [216] разделяют на две категории: первая категория очевидно зависит от состава x и связана со значительными взаимодействиями W-O-Cd и другая категория слабо зависит от состава x .

Спектры люминесценции смешанных кристаллов $Ca_{1-x}Cd_xWO_4$ при УФ возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 364.5$ нм) характеризуются полосой собственного свечения, максимум которой линейно зависит от значения x [216]. Линейный рост энергии полос свечения с x интерпретируется на основе постепенной модификации переноса заряда, связанного с переходом $W^*(5d) \rightarrow O(2p)$: данная модификация может быть приписана вкладу гибридных орбиталей Cd на дне зон проводимости.

Однако, наиболее интересный результат для данных смешанных кристаллов – высокая интенсивность люминесценции – наблюдался для состава с $x = 0.8$ [216]. Действительно, интенсивность люминесценции при $x = 0.8$ более, чем в сто раз выше наблюдаемой для $CaWO_4$ ($x = 0$) и почти в 30 раз выше, чем для $CdWO_4$ ($x = 1$). Такой максимум авторы связывают с возмущением групп $[CdO_6-WO_6]$ ионами Ca^{2+} , связанными со специфическими формами кристалла, полученными в области составов от 0.6 до 0.9. По нашему мнению, поскольку длина волны возбуждения 364.5 нм (3.4 эВ) меньше ширины запрещенной зоны, наблюдаемая для

$\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ люминесценция не является собственной, а связана с дефектами и наблюдаемый эффект не может быть связан с ограничением длины разлета.

Еще одним представителем вольфрамов, смешанные кристаллы которого были исследованы, является $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) [219]. Установлено, что все замещенные структуры являются шеелитовыми, а параметры кристаллической решетки демонстрируют линейное поведение в зависимости от x (рост параметров решетки и объема с ростом x по закону Vegarda). Корреляция между параметрами решетки и смещением рамановских частот четко демонстрирует, что замещение атомов стронция атомами свинца может изменять химические связи W-O вследствие взаимодействий W-O-Pb, включая модификацию в группах WO_4 из-за ковалентности связей Pb-O.

Интересная корреляция была получена для ширины на полувысоте максимума FWHM рамановской моды A_g (рис. 1.25а) и фактора Дебая-Валлера B атомов M (Sr/Pb), характеризующего влияние тепловых колебаний кристаллической решетки на процессы упругого рассеяния без отдачи излучения в кристалле (рис. 1.25б) от значения x . Как видно из рисунков, максимумы в зависимостях наблюдаются в области $0.4 < x < 0.7$. Подобные изменения связаны с тем, что замещение стронция свинцом неизбежно связано с локальными искажениями вследствие разных длин Sr-O и Pb-O и соответственно с изменением факторов локального рассеяния атомами Sr и Pb.

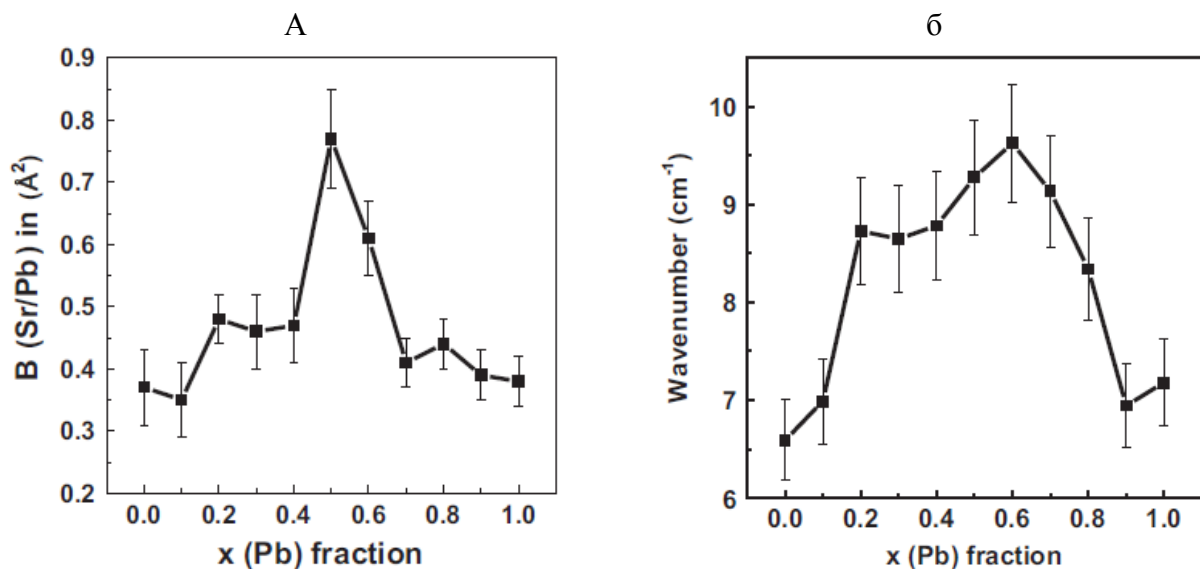


Рис. 1.25. а) Изменение фактора Дебая-Валлера B атомов M ($\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x$) от состава x в $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$. б) Изменение FWHM моды A_g (921 cm^{-1}) от состава x [219].

Структурные модификации, вызванные замещением, в свою очередь являются причиной наблюдаемых изменений в компонентах спектров свечения $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$. Изучение люминесценции при рентгеновском возбуждении показало, что всем твердым растворам

характерны четыре компонента в спектрах свечения. Только две из них с энергиями ~ 2.55 эВ и 2.92 эВ чувствительны к коэффициенту замещения, остальные две (с энергиями 2.05 и 3.2 эВ) неизменны относительно энергии и характеристики дефектов в структуре шеелита. Структурные изменения групп WO_4 в результате существования ковалентных связей Pb-O должны вызывать уменьшение переноса заряда на эти группы WO_4 . Интенсивности полос достигают максимума для соединений при $x = 0.3$. По мнению авторов [219], подобный максимум может быть связан с возрастанием разупорядочения кристаллической решётки либо увеличением размеров кристаллитов для соединений $x > 0.6$. Наблюдение четырех компонент в спектрах люминесценции было интерпретировано на основе расщепления 3T уровней на три или четыре подуровня вследствие искажения Яна-Теллера групп WO_4 .

Подводя итоги представленного обзора по смешанным системам, хочется подчеркнуть, что интерес к таким кристаллам оправдан не только возможностью получения высокого световыхода, что делает твердые растворы более перспективными для применения по сравнению с их составляющими. Исследования структурных, оптических и люминесцентных свойств смешанных кристаллов позволят понять, можно ли рассматривать такие системы как смесь составляющих компонентов или как оригинальные кристаллы с уникальным набором свойств и характеристик. Кроме того, приведенные литературные данные по смешанным кристаллам вольфрамов в основном посвящены структурным исследованиям, тогда как температурные зависимости процессов люминесценции и возбуждения свечения не изучены.

Из представленного литературного обзора можно сформулировать следующие **выводы**:

1. Противоречивые данные о влиянии атмосферы роста и послеростового отжига на полосы поглощения PWO привели к появлению ряда несогласующихся моделей центров окраски в этом кристалле.

2. Легирование широко используется для улучшения сцинтилляционных свойств PWO. Как правило, вводимые элементы замещают позиции катионов Pb и W. По влиянию на свойства PWO замещения позиции аниона ионами фтора в литературе приводятся противоречивые данные и этот вопрос требует дополнительных исследований.

3. Согласно литературным данным в вольфрамите цинка легирование фтором позволяет оптимизировать его сцинтилляционные характеристики при комнатной температуре. Влияние фтора и других примесей на процессы переноса энергии на центры свечения в условиях низких температур изучены недостаточно, при том, что использование этого кристалла предполагается в криогенных сцинтилляционных болометрах, то есть в условиях низких температур.

4. Люминесцентные свойства вольфрамата магния мало изучены. Для изучения ловушек, существенно влияющих на сцинтилляционные свойства, до настоящего времени не применялся метод ТСЛ, который является наиболее информативным для этих целей. Процессы переноса энергии на центры свечения могут отличаться от таковых в вольфрамате цинка за счет разного строения энергетических зон.

5. Эффект увеличения светового выхода в твердых растворах до настоящего времени наблюдался, в подавляющем большинстве случаев, на системах, легированных редкоземельными ионами. Исследование процессов модификации переноса энергии в твердых растворах с собственной экситонной люминесценцией позволит получить первые результаты для такого типа люминесценции, а также провести численное моделирование изменения термализационной длины.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Во второй главе приведены описания объектов исследования, методик их получения, а также экспериментальных установок, на которых были выполнены основные измерения.

2.1. Методика выращивания монокристаллов

Монокристаллы сложных оксидов, в частности вольфраматов, получают методом вытягивания растущего кристалла из собственного расплава (метод Чохральского) либо перемещением температурного градиента через расплав в вертикальном направлении (метод Бриджмена-Стокбаргера).

Метод Чохральского, разработанный еще в 1918 г., является одним из наиболее широко используемых промышленных методов получения монокристаллов. У данной технологии есть как достоинства (например, получение бездислокационного монокристалла заданной ориентации, возможность визуального контроля процесса роста), так и недостатки (например, загрязнение кристалла материалом тигля). Несмотря на то, что в каждой ростовой лаборатории существуют свои особенности получения качественных кристаллов методом Чохральского, можно выделить основные задачи, стоящие перед ростовиками:

- 1) определение оптимальных условий и режимов роста монокристаллов с совершенной структурой и определенными свойствами и характеристиками;
- 2) целенаправленное изменение свойств кристаллов, выращенных при оптимальных условиях, путем легирования расплава специальными примесями для обеспечения заданных характеристик. Например, для проекта ALICE сцинтилляторы на основе PbWO_4 должны были удовлетворять следующим требованиям: геометрические размеры - $22 \times 22 \times 180 \text{ мм}^3$; световыход - более 8.5 фот.эл./МэВ; неоднородность световыхода вдоль оси кристалла $< 5\%$; пропускание вдоль оси кристалла - 10%, 55% и 70% при длине волны 350, 420 и 600 нм [220].

Первую задачу решают подбором технологических параметров, а именно: а) оптимальной температуры синтеза шихты оксидного кристалла из исходных компонентов необходимой чистоты; б) состава газовой среды синтеза; в) оптимальной области температур расплава и области давления газовой среды; г) состава среды в процессе роста и послеростового отжига кристаллов. Так, для получения крупногабаритных монокристаллов PbWO_4 (диаметром 32-33 мм и длиной 250 мм) скорость вытягивания кристалла составляла 4-6 мм/час, а скорость вращения - 15 об./мин [221].

В процессе роста монокристаллов также важно избежать состояния, когда образуются области, где температура расплава превышает некоторую границу максимально допустимой температуры или становится ниже границы минимально допустимой

температуры для расплава [222]. Установлено, что превышение температуры расплава выше 90 °С относительно температуры плавления вызывает интенсивное испарение и нарушение стехиометрии $PbWO_4$ из-за высокого парциального давления субоксидов свинца [221].

Значительная часть исследованных в данной работе монокристаллов вольфраматов была получена методом Чохральского из расплава по технологии, разработанной в ростовой лаборатории кафедры физики полупроводников факультета электроники Львовского национального университета (ЛНУ) им. И. Франко. Рост кристаллов проводился на установке «Донец-1» с высокочастотным нагревом с использованием платинового тигля диаметром 30 мм и высотой 30 мм. Для получения высококачественных монокристаллов $PbWO_4$ обеспечивались следующие требования:

1. стехиометрический состав исходного расплава и постоянство состава в течение всего процесса;
2. постоянные тепловые условия на протяжении всего процесса роста и незначительные температурные градиенты в расплаве и над ним;
3. плоскость формы фронта кристаллизации, а также параллельность к поверхности расплава.

Стехиометрические составы монокристаллов получали, применяя метод твердофазного синтеза. Исходные реактивы окислов проходили предварительную сушку при температуре 200 °С в вакуумном шкафу в течение 2-3 часов. Осушенные исходные реактивы в стехиометрическом соотношении перемешивались в полиэтиленовой банке с тефлоновыми слоями в течение 12 часов и отжигались в шахтной печи при температуре 950 °С в течение 3-5 часов. Полнота протекания реакции контролировалась по потере массы после отжига и отсутствием газовой выделения при наплавлении. Из-за возможности перегрева расплава время наплавления должно быть коротким – 20-30 минут.

Ростовые параметры влияют на качество кристалла. Скорость вытягивания не должна быть большой, поскольку выращивание проходит из достаточно вязкого расплава. Хорошие результаты получены для скоростей вытягивания 7-9 мм/час. Энергичное перемешивание расплава необходимо для понижения температурных колебаний вблизи поверхности роста и улучшает миграцию газовых пузырьков с поверхности расплава. Так, при скорости вращения 35 об/мин были получены кристаллы $PbWO_4$ практически без газовых включений. Кроме того, для получения высококачественных кристаллов также важно подобрать атмосферу роста – кислород, воздух, смесь аргон-кислород, азот-кислород. Например, для роста монокристаллов вольфрамата свинца в атмосфере воздуха нами выбрана температура ~1000 °С, причем нагрев до данной температуры быстрый.

Важным преимуществом метода Чохральского является возможность наращивания на затравку в строго контролируемых условиях - как затравку, так и выращенный кристалл можно визуально наблюдать в процессе роста. Обеспечение таких соотношений между скоростью вытягивания кристалла и тепловыми условиями, при которых происходит непрерывный рост без отрыва затравки от расплава - одна из задач данного метода роста монокристаллов.

Учет всех особенностей кристаллизации PbWO_4 позволил вырастить монокристаллы высокого оптического качества диаметром 12-16 мм, длиной 30-50 мм и массой 10-30 г из сырья класса «о.с.ч.» (рис. 2.1). Исходные материалы, PbO и WO_3 , чистотой 99.99 % смешивались в пропорции 1:1. Выращенные монокристаллы, в том числе и нестехиометрические с избытком (0.5 вес.%) PbO и WO_3 , отличались высокой прозрачностью без включений сторонней фазы. Кристаллы были получены в разных атмосферах – кислород, воздух, аргон.

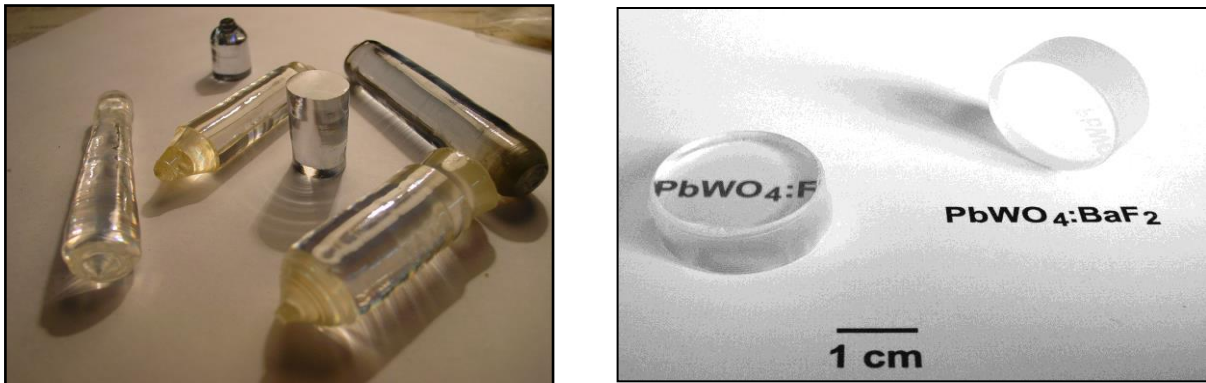


Рис. 2.1. Монокристаллы PbWO_4 , выращенные методом Чохральского в ЛНУ имени И. Франко (слева) и Институте монокристаллов НАН Украины (справа).

Образцы для исследований в виде шайб одинаковой толщины (3 мм) и качества поверхности вырезали из монокристаллической були, затем обрабатывали шлифованием (на алмазном порошке с размером зерен 2 мкм) и полированием (на алмазном порошке с размером зерен не более 5 мкм).

Кроме монокристаллов PbWO_4 и ZnWO_4 , выращенных в ЛНУ, в работе также исследованы образцы номинально беспримесного PbWO_4 из крупногабаритных кристаллов, полученных традиционным методом Чохральского в промышленных условиях (НПО «Карат», Львов, Украина; ОАО «Северные кристаллы», Апатиты, Россия). Рост крупногабаритных кристаллов позволяет существенно уменьшить затраты на сырье за счет сокращения количества циклов загрузки и понизить затраты энергии и человеческих ресурсов в масштабах промышленного изготовления данной продукции (например, сцинтилляционных элементов

калориметра CMS). Для сравнения получения монокристаллов $PbWO_4$ одним методом, но в разных лабораториях, в таблице 2.1 приведены характеристики роста.

Таблица 2.1. Условия роста монокристаллов вольфрамата свинца.

Характеристики роста	ЛНУ	НПО «Карат»
Размеры монокристаллов	Ø10-16 мм, l=30-50 мм	Ø85 мм, l=240 мм
Скорость вытягивания кристалла	7-9 мм/ч	5 мм/ч
Скорость вращения кристалла	35 об/мин	9 об./хв
Размеры платинового тигля	Ø30x30x2 мм	Ø175x175x2 мм

В работе также представлены результаты исследований кристаллов со структурным типом вольфрамита, а именно вольфраматов цинка, магния и кадмия. Эти кристаллы были выращены в четырех организациях: ЛНУ им. И. Франко (г. Львов, Украина), Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины (г. Харьков, Украина), ВНИИСИМС (г. Александров, Россия) и Институт неорганической химии СО РАН (г. Новосибирск, Россия). В первых двух учреждениях монокристаллы $ZnWO_4$ получены традиционным методом Чохральского, а в Институте неорганической химии номинально беспримесный монокристалл $ZnWO_4$ выращен низкоградиентной модификацией метода Чохральского (рис. 2.2). Особенности роста кристаллов низкоградиентным способом описаны в работах [223,224]. Конструкция ростовой ячейки в модернизированных установках НХ-620 позволяет существенно подавить улетучивание компонентов расплава (потери в течение всего процесса роста не более 0.2 вес. %) и обеспечивать температурные градиенты в расплаве не более 1 К/см. Изменяя ростовые условия удалось добиться полностью гранного фронта кристаллизации, что исключило риск появления включений и неоднородностей в кристаллах.

Исследования также проводились для кристаллов вольфрамата магния. Фазовый переход ниже температуры плавления (1358°C [115]) в $MgWO_4$ является серьезным препятствием для выращивания объемных монокристаллов. Только недавно методом выращивания из расплава и вытягиванием на вращающуюся затравку впервые были получены объемные монокристаллы вольфрамата магния в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков, Украина) [114]. При этом Na_2WO_4 использовался в качестве растворителя для снижения температуры плавления. Результаты исследований этих кристаллов представлены в данной работе. Также проводились исследования на кристалле вольфрамата магния, выращенного методом спонтанной кристаллизации во ВНИИСИМС (г. Александров, Россия). Для измерений использовалась поверхность свежего скола, соответствующая плоскости [010].



Рис. 2.2. Монокристаллы $ZnWO_4$, выращенные методом Чохральского в Институте монокристаллов НАН Украины (слева) и Институте неорганической химии СО РАН (справа).

2.1.1. Рост легированных монокристаллов $PbWO_4$ и $ZnWO_4$

Одной из задач диссертационной работы являлось изучение влияния примеси фтора на оптические и люминесцентные свойства и сцинтилляционные характеристики вольфраматов. С этой целью методом Чохральского по описанной выше методике была выращена серия монокристаллов $PbWO_4$, легированных F и солегированных F, Mo, Eu, Gd и S в ростовой лаборатории ЛНУ им. И. Франко (Львов, Украина).

Все легированные кристаллы $PbWO_4$, за исключением образцов с концентрацией фтора 3700 и 13700 ppm, выращены в инертной среде аргона. Следует отметить, что кристалл с максимальной концентрацией фтора (17/01) вырос некачественным, но был использован для рентгеноструктурных исследований $PWO:F$ (см. табл. 2.2). Примесь фтора вводилась в расплав в виде PbF_2 , европия – Eu_2O_3 , гадолиния – Gd_2O_3 , молибдена – MoO_3 , серы – $PbSO_4$. Кристаллы получены с дошихтовкой. Например, для получения первого кристалла 6/03 на 120 г сырья $PbWO_4$ брали 0.026 г PbF_2 , что равно 0.022 вес.% = 0.04 мол.% = 400 ppm. Потом к остаткам после роста добавили 52 г $PbWO_4$, 0.0113 г PbF_2 , 0.00928 г Eu_2O_3 , чтобы в итоге получить опять 120 г $PbWO_4 + 0.026$ г PbF_2 . Концентрация активаторов подбиралась, принимая во внимание работы [18,193,225,226]. Все полученные кристаллы (диаметром до 15 мм и длиной до 50 мм) были прозрачными и бесцветными, за исключением одного (6/03), который имел легкую желтую окраску. Некоторые образцы имели видимые точечные дефекты.

В работе также представлены результаты исследований монокристаллов $PbWO_4:F$, выращенных методом Чохральского на автоматизированной установке «Аналог» в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков, Украина) (см. рис. 2.1). Шихта кристаллов PWO синтезировалась твердофазным способом с использованием PbO (о.с.ч.) и WO_3 (о.с.ч.). Активаторы вводились в шихту в виде PbF_2 (о.с.ч.) и BaF_2 (о.с.ч.), их концентрация в расплаве варьировалась до 28000 и 20000 ppm соответственно. Кристаллы PWO выращены в инертной

атмосфере из платиновых тиглей вдоль направления [001]. Для исключения перегрева расплава и уменьшения интенсивности испарения, над расплавом помещали Pt и керамические экраны, которые обеспечивали плавное изменение температуры по высоте кристаллизационного узла. Скорости вытягивания и вращения составляли 4-10 мм/ч и 25-40 об/мин, соответственно, градиент - 60-70 град/см. Испарение расплава PWO с примесью PbF₂ находилось на том же уровне, что и при выращивании нелегированных кристаллов PWO в аналогичных условиях. Полученные кристаллы (диаметром до 25 мм и длиной до 50 мм) были прозрачными и не содержали макровключений.

Серия монокристаллов ZnWO₄:Fe и ZnWO₄:Fe,Li (с введением железа в разной форме) была выращена в атмосфере кислорода стандартным методом Чохральского в платиновом тигле из сырья класса «о.с.ч.» в ЛНУ им. И. Франко. Трехвалентное железо Fe³⁺ добавляли в сырье в концентрации 10⁻³ вес.% в форме оксидов Fe₂O₃ и FeO и металлического железа. Металлическую форму железа Fe⁰ получали из карбоксильного железа Fe(CO)₅, окись FeO – в результате процесса окисления металлического железа при температуре выше 600 °С. Ионы Li⁺ добавляли для зарядовой компенсации.

Исследуемые образцы ZnWO₄, легированные фтором, были выращены в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины методом Чохральского из платинового тигля в атмосфере 70% аргона и 30% воздуха. Подобная атмосфера была выбрана для обеспечения вхождения фтора (в форме ZnF₂) в матрицу ZnWO₄. Также были получены легированные LiCO₃ и солегированные ZnF₂ и LiCO₃ кристаллы. Концентрация каждого активатора в шихте составляла 0.4 вес. %. Условия роста и методика получения исследованных монокристаллов ZnWO₄ описана в работе [27].

Также в диссертационной работе были исследованы монокристаллы легированного молибденом вольфрамата цинка ZnWO₄:Mo, выращенные в Институте сцинтилляционных материалов НАН Украины. Они также характеризовались прозрачностью и отсутствием макровключений. Рост проводился традиционным методом Чохральского в атмосфере воздуха на затравку в направлении [010] с использованием индукционного нагрева. Шихта была получена методом твердофазного синтеза из исходных оксидов чистотой 99.95%.

2.1.2. Получение смешанных кристаллов Zn_xMg_{1-x}WO₄

Серия смешанных кристаллов Zn_xMg_{1-x}WO₄ выращена методом Чохральского в платиновых тиглях с использованием высокочастотного нагрева в Институте монокристаллов НАН Украины (Харьков, Украина). Для подготовки шихты для роста кристаллов использовался метод твердофазного синтеза. Начальными оксидами для шихты были ZnO (99.995 %), MgO (99.95 %) и WO₃ (99.995 %). Рост проводился от затравки кристалла ZnWO₄ ориентированного

вдоль направления [010]. Условия роста были следующие: ΔT_z (температурный градиент) ≤ 10 – 20 градусов/см, скорость вытягивания $v = 1.2$ – 1.4 мм/час, увеличение веса $dm/dt = 2.0$ – 2.5 г/час. В результате был выращен ряд кристаллов с общей формулой $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, где $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95, 1$. Фазовый состав контролировался с использованием рентгенофазового анализа, и во всех выращенных кристаллах наблюдалась лишь одна фаза вольфрамита. Относительная концентрация катионов замещения в смешанных кристаллах контролировалась с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. Кристалл $MgWO_4$ (образец №1) для этой серии был выращен из расплавленного раствора путем вытягивания на вращающуюся затравку из платинового тигля (см. подробнее выше) [12].

2.1.3. Перечень исследованных образцов

В работе были исследованы как нелегированные, так и легированные/солегированные разными примесями кристаллы $PbWO_4$ (табл. 2.2), а также вольфрамата цинка (табл. 2.3). Также изучалась серия смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ ($x = 0$ – 1).

Таблица 2.2. Перечень исследованных образцов $PbWO_4$.

Образец	Атмосфера роста	Примеси	Концентрация в расплаве, ppm (%)	Примечания
1/01	Кислород	-	-	Львовский национальный университет имени И. Франко, г. Львов, Украина
4/01	Кислород	Eu_2O_3	(0.005%)	
8/01	Воздух	-	-	
9/01	Кислород	Gd_2O_3	(0.005%)	
13/01	Кислород	PbO	(0.5%)	
14/01	Кислород	WO_3	(0.5%)	
19/01	Аргон	-	-	
20/01	Аргон	-	-	
16/01	Воздух	F	3700	
17/01	Воздух	F	13700	
6/03	Аргон	F	400	
7/03	Аргон	F, Eu	400, 100	
8/03	Аргон	F	4000	
9/03	Аргон	F, Gd	2000, 1000	
10/03	Аргон	F, Gd, Mo	1700, 90, 15800	
11/03	Аргон	F, Gd, Mo	1000, 50, 30000	
12/03	Аргон	F, Gd, Mo	870, 40, 78800	
13/03	Аргон	F, Eu	2000, 20	
14/03	Аргон	F, Eu, Mo	1000, 6, 30000	
15/03	Аргон	F, Eu, Mo, S	820, 5, 24500, 1000	
p-9-94	Кислород	MoO_3	(1%)	
C1	Воздух	-	-	НПО «Карат», г. Львов, Украина
10-01	Воздух	-	-	«Северные кристаллы», г. Апатиты, Россия
01/06	Аргон	-	-	НТК «Институт монокристаллов», г. Харьков, Украина
02/06	Аргон	PbF_2	28000	

Таблица 2.3. Перечень исследованных образцов $ZnWO_4$.

Образец	Атмосфера роста	Примеси	Концентрация в расплаве (вес.%)	Примечания
44/98	Кислород	-	-	Львовский национальный университет имени И. Франко, г. Львов, Украина
49/98	Кислород	Fe_2O_3	0.001	
53/98	Кислород	Fe_2O_3, Li	0.001, 0.001	
58/98	Кислород	FeO	0.001	
62/99	Кислород	FeO, Li	0.001, 0.001	
79/99	-//-	Fe	0.001	
81/99	-//-	Fe, Li	0.001, 0.001	
N	Воздух	-	-	Институт неорганической химии, г. Новосибирск, Россия
01-09	70% аргона и 30% воздуха	F	0.4	Институт сцинтилляционных материалов, г. Харьков, Украина
02-09		Li	0.4	
03-09		F, Li	0.4, 0.4	
ВЦ-2		-	-	
ВЦ-3		Li	0.4	
ВЦ-4		F, Li	0.4, 0.4	

Были исследованы два образца $CdWO_4$, выращенные в НТК «Институт монокристаллов» (г. Харьков, Украина): №1 – номинально беспримесный, №2 – легированный LiF (1 мас%). Также в работе представлены результаты изучения двух нелегированных образцов $MgWO_4$: №1 выращен во ВНИИСИМС (г. Александров, Россия) и №2 – в Институте сцинтилляционных материалов (г. Харьков, Украина).

2.2. Исследование примесного состава образцов методом масс-спектропии

Концентрация примесных элементов Mo , Eu , Gd в выращенных кристаллах вольфрамата свинца была проверена с помощью Масс-Спектропии Вторичных Ионов (МСВИ, Cameca, IMS-4F). Прибор был настроен на такой режим работы, в котором детектировались только положительно заряженные ионы, поэтому не было возможности оценить концентрацию ионов F и S в образцах. Результаты масс-спектрометрии для серии легированных образцов $PbWO_4$ представлены в табл. 2.4 и качественно подтверждают концентрацию примесных элементов, введенных в шихту.

Примесный состав легированных фтором монокристаллов $PbWO_4$ (образцы 02/06 и 08/03) был также определен методом искровой масс-спектропии. Результаты анализа представлены в массовых частях на миллион (1 ppm = 0.0001%) в табл. 2.5 и 2.6. По результатам анализа концентрация фтора в легированных образцах составляет менее 10 ppm. Таким образом, данные результаты подтверждают предположение [195] о низком (значительно меньше единицы) коэффициенте сегрегации фтора в кристаллическую структуру PWO . Также в

образце 02/06 обнаружено присутствие неконтролируемой примеси иттрия (240 ppm), в образце 08/03 концентрация этой примеси составляла 0.15 ppm. Кроме того, в образце 08/03 зарегистрированы примеси Ca (~10 ppm) и Mo (0.9 ppm). Концентрация других примесей (в ряду от Li до U) в исследованных образцах не превышала 0.4 ppm (типично меньше 0.1 ppm).

Таблица 2.4. Концентрации примесей в легированных образцах $PbWO_4$.

Образец	Примеси	Концентрация в расплаве (ppm)	Концентрация, определенная МСВИ (ppm)
20/01	-	-	35 (Mo), ≤ 3 (Eu), ≤ 1 (Gd)
6/03	F	400	35 (Mo), ≤ 3 (Eu), ≤ 1 (Gd)
8/03	F	4000	10 (Mo), ≤ 3 (Eu), ≤ 1 (Gd)
9/03	F, Gd	2000, 1000	35 (Mo), ≤ 3 (Eu), 100 (Gd)
7/03	F, Eu	400, 100	35 (Mo), 25 (Eu), ≤ 1 (Gd)
13/03	F, Eu	2000, 20	40 (Mo), 33 (Eu), ≤ 1 (Gd)
10/03	F, Gd, Mo	1700, 90, 15800	12000 (Mo), ≤ 3 (Eu), 40 (Gd)
11/03	F, Gd, Mo	1000, 50, 30000	26000 (Mo), ≤ 3 (Eu), 15 (Gd)
12/03	F, Gd, Mo	870, 40, 78800	55000 (Mo), ≤ 3 (Eu), 27 (Gd)
14/03	F, Eu, Mo	1000, 6, 30000	18000 (Mo), 5 (Eu), ≤ 1 (Gd)
15/03	F, Eu, Mo, S	820, 5, 24500, 1000	15000 (Mo), 10 (Eu), ≤ 1 (Gd)

Согласно элементному анализу солегированного образца $ZnWO_4:F,Li$ (ВЦ-4), проведенному методом искровой масс-спектрографии, концентрация фтора в вольфрамате цинка равна 0.6 ppm (табл. 2.7). Таким образом, данный элемент практически не входит в структуру кристалла. Этот результат согласуется с полученным в случае легирования фтором вольфрамата свинца, где также показано слабое вхождение F в кристаллическую структуру. В свою очередь, концентрация примеси Li в $ZnWO_4$ составляла 25 ppm. Следует отметить, что неконтролируемая примесь железа, обычно сопутствующая цинку, практически отсутствует (3 ppm), а молибден присутствует в большом количестве (400 ppm). Таким образом, именно кристалл ВЦ-4 был выбран для исследования влияния примеси молибдена на люминесцентные свойства и процессы переноса энергии в вольфрамате цинка.

Методом искровой масс-спектрометрии также определен примесный состав нелегированного образца $ZnWO_4$ (N), полученного в Новосибирске (табл. 2.8). Из неконтролируемых примесей с концентрацией больше 10 ppm можно выделить только хлор (80 ppm), что говорит о высоком качестве данного образца.

Таблица 2.5. Примесный состав PbWO₄:F (02/06).

Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс
H	ND	Zn	< 0.05	Pr	< 0.1
Li	0.2	Ga	< 0.05	Nd	< 0.1
Be	< 0.007	Ge	< 0.05	Sm	< 0.1
B	< 0.007	As	< 0.05	Eu	< 0.1
C	ND	Se	< 0.05	Gd	< 0.1
N	ND	Br	< 0.05	Tb	< 0.1
O	ОСНОВА	Rb	< 0.1	Dy	< 0.1
F	1	Sr	< 0.1	Ho	< 0.1
Na	1	<u>Y</u>	<u>240</u>	Er	< 0.1
Mg	< 0.01	Zr	< 0.1	Tm	< 0.1
Al	0.03	Nb*	ND	Yb	< 0.1
Si	0.1	Mo	0.4	Lu	< 0.1
P	< 0.02	Ru	< 0.1	Hf	< 0.1
S	0.1	Rh	< 0.1	Ta*	ND
Cl	0.4	Pd	< 0.1	W	ОСНОВА
K	0.4	Ag	< 0.1	Re	< 0.1
Ca	6	Cd	< 0.1	Os	< 0.1
Sc	< 0.01	In	< 0.1	Ir	< 0.1
Ti	< 0.01	Sn	< 0.1	Pt	< 0.1
V	< 0.01	Sb	< 0.1	Au	< 0.1
Cr	< 0.01	Te	< 0.1	Hg	< 0.2
Mn	< 0.01	I	< 0.1	Tl	< 0.1
Fe	0.13	Cs	< 0.1	Pb	ОСНОВА
Co	< 0.02	Ba	< 0.1	Bi	< 0.2
Ni	< 0.02	La	< 0.1	Th	< 0.2
Cu	< 0.02	Ce	< 0.1	U	< 0.2

Таблица 2.6. Примесный состав PbWO₄:F (8/03).

Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс
H	ND	Zn	< 0.05	Pr	< 0.1
Li	0.1	Ga	< 0.05	Nd	< 0.1
Be	< 0.007	Ge	< 0.05	Sm	< 0.1
B	< 0.007	As	< 0.05	Eu	< 0.1
C	ND	Se	< 0.05	Gd	< 0.1
N	ND	Br	< 0.05	Tb	< 0.1
O	ОСНОВА	Rb	< 0.1	Dy	< 0.1
F	7	Sr	< 0.1	Ho	< 0.1
Na	0.9	Y	0.15	Er	< 0.1
Mg	< 0.01	Zr	< 0.1	Tm	< 0.1
Al	0.03	Nb*	ND	Yb	< 0.1
Si	< 0.02	Mo	0.9	Lu	< 0.1
P	< 0.02	Ru	< 0.1	Hf	< 0.1
S	< 0.02	Rh	< 0.1	Ta*	ND
Cl	0.4	Pd	< 0.1	W	ОСНОВА
K	0.3	Ag	< 0.1	Re	< 0.1
Ca	15	Cd	< 0.1	Os	< 0.1
Sc	< 0.01	In	< 0.1	Ir	< 0.1
Ti	< 0.01	Sn	< 0.1	Pt	< 0.1
V	< 0.01	Sb	< 0.1	Au	< 0.1
Cr	< 0.01	Te	< 0.1	Hg	< 0.2
Mn	< 0.01	I	< 0.1	Tl	< 0.1
Fe	0.06	Cs	< 0.1	Pb	ОСНОВА
Co	< 0.02	Ba	< 0.1	Bi	< 0.2
Ni	< 0.02	La	0.2	Th	< 0.2
Cu	< 0.02	Ce	< 0.1	U	< 0.2

*- Nb и Ta является конструкционным материалом ионного источника.

Таблица 2.7. Примесный состав $ZnWO_4:F, Li$ (ВЦ-4).

Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс
H	ND	Zn	ОСНОВА	Pr	< 0.1
<u>Li</u>	<u>25</u>	Ga	< 0.05	Nd	< 0.1
Be	< 0.005	Ge	< 0.05	Sm	< 0.1
B	0.01	As	< 0.05	Eu	< 0.1
C	ND	Se	< 0.05	Gd	< 0.1
N	ND	Br	< 0.05	Tb	< 0.1
O	ОСНОВА	Rb	< 0.05	Dy	< 0.1
<u>F</u>	<u>0.6</u>	Sr	< 0.05	Ho	< 0.1
Na	< 0.01	Y	0.1	Er	< 0.1
<u>Mg</u>	<u>40</u>	Zr	< 0.05	Tm	< 0.1
Al	7	Nb*	ND	Yb	< 0.1
Si	1	<u>Mo</u>	<u>400</u>	Lu	< 0.1
P	< 0.1	Ru	< 0.1	Hf	< 0.1
S	ND	Rh	< 0.1	Ta*	ND
Cl	4	Pd	< 0.1	W	ОСНОВА
K	< 0.01	Ag	< 0.1	Re	< 0.1
Ca	2	Cd	< 0.1	Os	< 0.1
Sc	< 0.01	In	< 0.1	Ir	< 0.1
Ti	< 10	Sn	< 0.1	Pt	< 0.1
V	< 0.01	Sb	< 0.1	Au	< 0.1
Cr	0.7	Te	< 0.1	Hg	< 0.2
Mn	0.04	I	< 0.1	Tl	< 0.1
<u>Fe</u>	<u>3</u>	Cs	< 0.1	Pb	< 0.1
Co	0.5	Ba	< 0.1	Bi	< 0.2
Ni	0.7	La	< 0.1	Th	< 0.2
Cu	1	Ce	< 0.1	U	< 0.2

Таблица 2.8. Примесный состав $ZnWO_4$ (N).

Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс
H	ND	Zn	ОСНОВА	Pr	< 0.1
Li	< 0.007	Ga	< 0.05	Nd	< 0.1
Be	< 0.007	Ge	< 0.05	Sm	< 0.1
B	0.1	As	< 0.05	Eu	< 0.1
C	ND	Se	< 0.05	Gd	< 0.1
N	ND	Br	< 0.05	Tb	< 0.1
O	ОСНОВА	Rb	< 0.05	Dy	< 0.1
F	1	Sr	< 0.05	Ho	< 0.1
Na	0.5	Y	< 0.05	Er	< 0.1
Mg	2	Zr	< 0.05	Tm	< 0.1
Al	2	Nb*	ND	Yb	< 0.1
Si	2	Mo	< 0.05	Lu	< 0.1
P	6	Ru	< 0.05	Hf	< 0.1
S	ND	Rh	< 0.05	Ta*	ND
<u>Cl</u>	<u>80</u>	Pd	< 0.05	W	ОСНОВА
K	4	Ag	8	Re	< 0.1
Ca	5	Cd	9	Os	< 0.1
Sc	< 0.01	In	< 0.05	Ir	< 0.1
Ti	< 0.01	Sn	< 0.05	Pt	< 0.1
V	< 0.01	Sb	< 0.05	Au	< 0.1
Cr	0.05	Te	< 0.05	Hg	< 0.2
Mn	0.6	I	< 0.05	Tl	< 0.2
Fe	1	Cs	< 0.05	Pb	< 0.2
Co	< 0.02	Ba	< 0.05	Bi	< 0.2
Ni	< 0.02	La	< 0.1	Th	< 0.2
Cu	0.7	Ce	< 0.1	U	< 0.2

*- Nb и Ta является конструкционным материалом ионного источника.

Концентрации примесей, вошедших в структуру смешанных кристаллов цинка-магния в процессе роста, также были определены с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа. Данные по концентрациям зарегистрированных примесей в исследованных образцах приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9. Концентрация некоторых неконтролируемых примесей в $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ согласно данным атомно-эмиссионного спектрального анализа в весовых ppm.

x	Концентрация примесей (ppm)							
	Fe	Si	Cr	Sn	Ni	Mo	Pb	Al
1	2	5	2	< 2	1	10	1	2
0.9	2	5	2.5	< 2	1	5	10	2
0.8	2	5	2	< 2	< 1	10	< 1	4
0.7	1.5	10	2	< 2	< 1	10	10	5
0.6	0.8	5	2	< 2	< 1	5	< 1	2
0.5	1	5	2.5	< 2	< 1	5	< 1	2
0.4	1	10	< 2	< 2	2	< 2	< 1	2
0.3	1	10	< 2	< 2	2	< 2	< 1	1
0	10	10	< 2	< 2	2	< 2	< 1	< 1

2.3. Методика термических обработок образцов и измерения оптического пропускания

Подготовленные образцы $PbWO_4$ были подвергнуты термическим обработкам (ТО) в разных средах (воздух, проточные пары воды, вакуум, насыщенные пары металлического свинца) при температуре $1000^\circ C$ в течение 6 часов. На рис. 2.3 показана схема установки для проведения термообработки в парах воды.

При высокотемпературной обработке в динамическом вакууме проводилась непрерывная откачка в кварцевой ампуле (10^{-2} Торр), а при отжиге в статическом вакууме образец находился в закрытой ампуле при давлении 10^{-3} Торр и 10^{-7} Торр.

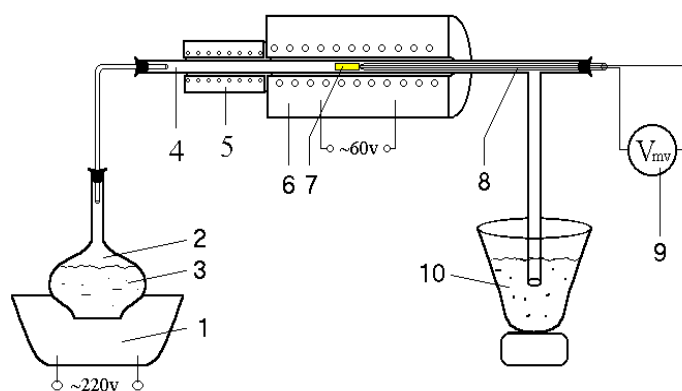


Рис. 2.3. Установка для термоотжига образцов $PbWO_4$ в проточной атмосфере водяного пара.

1 – устройство для подогрева колбы, 2 – колба, 3 – вода в состоянии кипения, 4 – кварцевая трубка, 5 – печь предварительного подогрева паров воды, 6 – печь для термообработки образца, 7 – образец, 8 – термопара, 9 – вольтметр, 10 – стакан с водой.

Спектры пропускания исследованных образцов при комнатной температуре регистрировали с помощью спектрофотометра SPECORD–M40, спектральный диапазон которого составляет $11000\text{--}54000\text{ см}^{-1}$ ($\approx 185\text{--}900\text{ нм}$). Это двухлучевой прибор для измерения поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, с цифровой индикацией и печатью. Спектрофотометр SPECORD–M40 определяет коэффициент пропускания, экстинкцию или концентрации пробы как функцию волнового числа или длины волны и управляется микро–ЭВМ. Точность волнового числа $\pm 10\text{ см}^{-1}$ (0.03 нм) при 54000 см^{-1} и $\pm 3\text{ см}^{-1}$ (0.25 нм) при 11000 см^{-1} .

Для измерений оптического пропускания образцы подбирались одинаковой толщины (2.5–2.6 мм, \varnothing 12–16 мм) и степени обработки поверхности.

2.4. Методика рентгеноструктурного анализа

Рентгеновский структурный анализ (рентгеноструктурный анализ) – это совокупность методов исследования атомной структуры вещества с помощью дифракции рентгеновских лучей. В данной работе представлены результаты рентгеноструктурных исследований образцов PbWO_4 , которые проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, расположенном в лаборатории кафедры металлов Львовского национального университета. Данный дифрактометр (источник $\text{Co K}\alpha$) оснащен камерой-приставкой, позволяющей получать дифрактограммы в условиях инертной атмосферы в широком температурном диапазоне. Монохроматизация рентгеновского излучения $\text{FeK}\alpha$ осуществлялась с помощью монокристалла LiF , размещенного перед входной щелью камеры дифрактометра. Фокусировка дифрактометра соответствовала схеме Брэгга-Брентано. Дифрактограммы получали в режиме сканирования сцинтилляционного счетчика с шагом 0.1° при экспозиции 40 с, что давало возможность получить высокую точность кривых интенсивности дифрагированного излучения в диапазоне $16.0 \leq 2\theta \leq 125.8^\circ$. Кристаллическая структура была уточнена с использованием программы DBWS-9807 [227].

Для структурных исследований образцы монокристаллов PbWO_4 (одинаковых толщины и диаметра, а также степени обработки поверхности) растирались в порошок и отжигались на воздухе при температуре 500°C в течении 2 часов с последующим спонтанным охлаждением.

Структурные исследования легированного $\text{PbWO}_4:\text{F}$ (образец 17/01) методом монокристалла (шарики радиусом 24 мкм) проведены профессором Р.Е. Гладышевским с помощью автоматического дифрактометра CAD-4 в Женевском университете. Для структурного уточнения была применена программа SHELX-97 [228,229].

Рентгеновские исследования структуры легированных фтором кристаллов PWO , выращенных в Харькове, проводились при комнатной температуре с использованием автоматизированного дифрактометра (Oxford diffraction Ltd.), оснащенного графитовым монохроматором и детектором Sapphire-3 CCD. Детали и результаты данных исследований опубликованы в работе [23]. Параметры элементарной ячейки уточнялись по методу Ритвельда (FullProf program by J.Rodriquez-Carvajal) по полнопрофильной порошковой дифрактограмме, полученной при помощи дифрактометра Siemens D500 ($\lambda=1.54063\text{\AA}$).

2.5. Методики измерений спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, а также сцинтилляционных параметров

В диссертационной работе изучались спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, температурные зависимости свечения и кривые термостимулированной люминесценции, кинетики затухания люминесценции и световой выход монокристаллов вольфрамата свинца PbWO_4 и вольфраматов цинка ZnWO_4 , магния MgWO_4 и кадмия CdWO_4 , в том числе и легированных разными примесями, а также смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$. Исследования проводились в температурном диапазоне 10-400 К на разных установках в широкой спектральной области: при УФ- и ВУФ-возбуждении, при рентгеновском возбуждении. В данном разделе представлено краткое описание экспериментального оборудования и методик измерения спектров.

2.5.1. Исследования люминесцентных свойств с использованием СИ

В настоящее время значительная часть исследований взаимодействия излучения с веществом в вакуумной ультрафиолетовой и рентгеновской областях спектра проводится с применением синхротронного излучения (СИ) ускорителей и накопителей электронов. СИ является практически единственным доступным источником, обладающим значительной интенсивностью и непрерывным спектром в вакуумной ультрафиолетовой и рентгеновской областях спектра. При регистрации результатов взаимодействия излучения с веществом измеряются спектры действия СИ – это спектры возбуждения люминесценции и флюоресценции, термолюминесценции и др. [230].

Измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, спектров отражения при УФ и ВУФ-возбуждении, а также кривых термостимулированной люминесценции, кинетик затухания люминесценции проводились на станции SUPERLUMI в HASYLAB, расположенной в канале синхротронного излучения накопителя DORIS III (DESY, г. Гамбург) [231,232]. Сама установка Superlumi, а также особенности ее использования для спектроскопического

исследования вольфрамовых хорошо описана в работе [233]. Здесь кратко приведем детали наших экспериментов на данной установке.

Спектральное разрешение первичного монохроматора было 0.4 нм, то есть 0.05 эВ при энергии возбуждения 4 эВ. Угол между нормалью к поверхности образца и бомбардирующим пучком фотонов для измерений отражения равнялся 17.5. Отраженный свет возбуждал люминесценцию саллицилата натрия на кварцевое окно, и эта люминесценция регистрировалась фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). Первичный двухметровый монохроматор нормального падения фирмы McPherson позволял изменять энергию падающего на образец излучения в интервале 3.7–40 эВ. Входная щель монохроматора 0.5 мм обеспечивает спектральное разрешение 0.32 нм при регистрации спектров возбуждения люминесценции. Спектры люминесценции были измерены с использованием монохроматора ARC SpectraPro SP-308, работавшем в режиме спектрографа, и нормированы на функцию спектральной чувствительности регистрирующего комплекса. Образец устанавливался в проточный гелиевый криостат, что позволило проводить измерения в температурном диапазоне от 5 до 300 К. Все измерения проводились от поверхности свежего скола кристаллов.

Для ряда образцов серии $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ спектры возбуждения люминесценции были измерены с использованием синхротронного излучения УФ и ВУФ спектрального диапазонов как на установке SUPERLUMI (диапазон энергий 3.7–20 эВ) и на установке в канале синхротронного излучения FINEST (диапазон энергий 15–45 эВ) в центре MAX-lab, Лунд [234]. Все спектры, полученные на установках в каналах СИ, были исправлены на аппаратную функцию, измеренную с использованием саллицилата натрия и сшиты для получения непрерывного спектра в области 3.7–45 эВ. Все измерения были проведены при комнатной температуре от поверхностей свежего скола, которые соответствовали кристаллографической плоскости $\{0\ 1\ 0\}$.

Спектры возбуждения люминесценции в энергетическом диапазоне 4–20 эВ при $T = 300$ К также измерялись на станции «Локус», расположенной в канале вывода СИ 4.3 малого накопительного кольца «Сибирь-1» на 450 МэВ в НИЦ «Курчатовский Институт». Станция предназначена для спектрально-люминесцентных исследований УФ- и ВУФ-области спектра (энергия фотонов от 3.5 до 25 эВ). Оптическая часть станции представляет собой монохроматор нормального падения без входной щели, собранной по модифицированной схеме Водсворта. Источником света является излучающая часть орбиты электронов малого накопительного кольца, расположенного на расстоянии 6.5 м от сферической дифракционной решетки. Монохроматизованное излучение фокусируется на выходной щели, за которой установлено фокусирующее зеркало для сбора излучения на образец, расположенный в экспериментальной

камере. Регистрация излучения от образца производится фотоумножителем R928 Hamamatsu. Перед фотоумножителем устанавливаются сменные оптические фильтры для выделения нужной части спектра люминесценции. Измерение опорного спектра, отображающего спектральную зависимость потока квантов на образец, проводилось путем измерения спектра возбуждения салициллата натрия, обладающего постоянным квантовым выходом в широком спектральном диапазоне, и применяемого для нормировки спектров исследуемых материалов.

2.5.2. Измерение спектров люминесценции в УФ– и рентгеновской области

Описание установки по люминесцентной спектроскопии Гданьского университета

Измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции вольфрамов свинца и цинка в широком температурном диапазоне были также проведены на лабораторных установках для люминесцентной спектроскопии твердых тел лаборатории CMSD Института экспериментальной физики Гданьского университета (г. Гданьск, Польша). Для измерений использовались образцы с поверхностью свежего скола [010].

Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции получены с использованием системы, состоящей из ксеноновой лампы высокого давления (1000 Вт), двух призматических монохроматоров SPM-2 (Karl Zeiss, Jena) и фотоумножителя Hamamatsu R928 (Япония). Температурные зависимости люминесценции в интервале 10-300 К были измерены с применением монохроматора PGS с оптической длиной 2 м и охлаждаемым фотоумножителем Hamamatsu R943-02. Образцы отрезались от кристаллов в форме пластин диаметром 10 мм и толщиной 2.5 мм с последующей полировкой. Для получения спектров фотолюминесценции образцы возбуждали излучением He-Cd лазера с длиной волны 325 нм. Низкой температуры 10 К достигали с помощью гелиевого криостата закрытого цикла DE-202. Все спектры корректировались в соответствии с чувствительностью экспериментальной установки.

Линии ЭПР были измерены при комнатной температуре, используя стандартный рентгеновский (9 ГГц) спектрометр типа SE/X-2543 (Radiopan, Польша) с модуляцией магнитным полем с частотой 100 кГц в лаборатории Института экспериментальной физики Гданьского университета. Для измерений ЭПР образцы $ZnWO_4$ размером 2x2x5 мм ориентировались вдоль оси $\langle 100 \rangle$ длинной стороной.

Описание установки по люминесцентной спектроскопии Института Света и Материи, г. Лион

Рентгенлюминесценция, термостимулированная люминесценция и спектральный состав в пиках ТСЛ исследованных вольфрамов были измерены в лаборатории PCML Института Света и Материи (г. Лион, Франция). Фотография установки представлена на рис. 2.4.

Рентгеновское излучение генерируется рентгеновской трубкой INEL XRG 3000 с вольфрамовым анодом, работающей при 35 кВ и 30 мА. При таких условиях доза излучения, попадающая на образец, может быть оценена как $\sim 1 \text{ мГр/сек}$.

Спектры регистрировались с использованием спектрографа Shamrock 500i (дифракционная решетка 150/300), оснащенного детектором ANDOR Newton CCD DU970P. Кривые высвечивания ТСЛ регистрировались после облучения образцов в течении 600 сек в температурной области 80-470 К с использованием термопластины LINKAM THMS600 Stage или в температурной области 10-310 К при использовании гелиевого криостата замкнутого цикла.

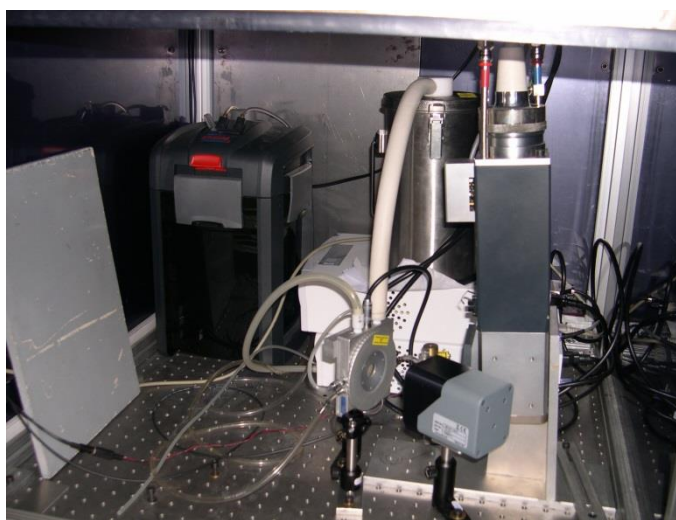


Рис. 2.4. Фотография установки по люминесцентной спектроскопии в лаборатории РСМЛ.

Температурные зависимости рентгенлюминесценции были измерены при непрерывном облучении во время охлаждения. Скорость охлаждения составляла 10 К/мин в случае гелиевого криостата и 30 К/мин в случае термопластины. В дополнение, измерение рентгенлюминесценции как временной функции позволяет исследовать стабильность люминесцентных свойств монокристаллов. Измерения роста свечения и послесвечения проведены с помощью программ-контролируемой заслонки рентгеновской трубки. Эти измерения проверяют наличие стабильных ловушек, которые важны для сцинтилляторов.

Описание установки по люминесцентной спектроскопии отдела ФПКЭ НИИЯФ МГУ

На лабораторной установке ОФПКЭ НИИЯФ МГУ были измерены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции в УФ спектральной области при комнатной температуре. Данная установка на основе спектрографа LOT-Oriel MS-257, работающего в режиме спектрографа и CCD-детектора Marconi, предназначена для исследования спектрально-кинетических характеристик люминесценции кристаллофосфоров

при возбуждении УФ-излучением. Она позволяет регистрировать спектры люминесценции и возбуждения люминесценции в диапазоне температур 80-350 К, получать кинетики затухания свечения от микросекундного диапазона, а также обладает возможностью регистрации спектров пропускания и кривых ТСЛ. Блок-схема установки показана на рис. 2.5.

Источником возбуждения служила ксеноновая лампа (150 Вт), рабочий диапазон измерений от 2.5 до 6 эВ. Все полученные спектры люминесценции нормировались на аппаратную функцию системы регистрации.

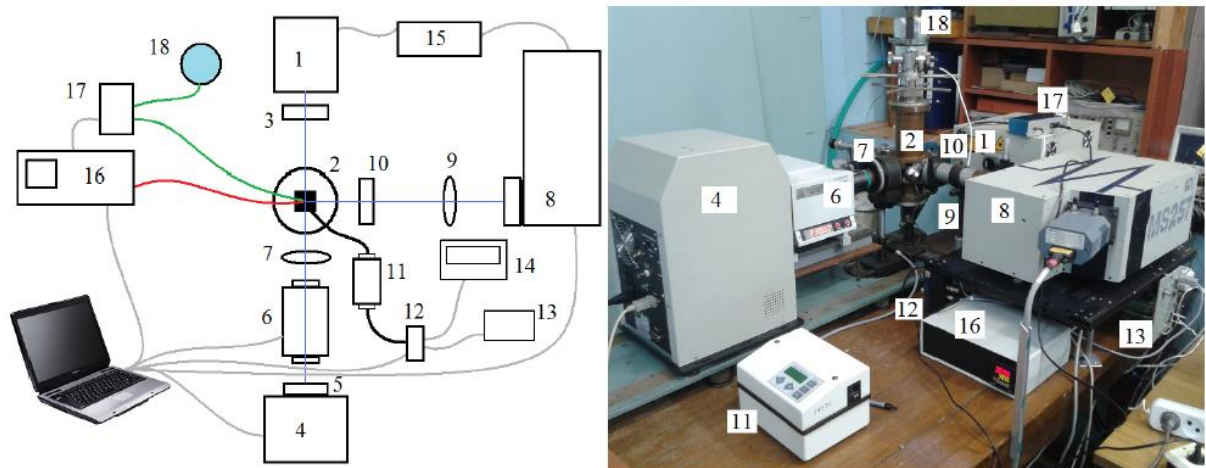


Рис. 2.5. Схема установки на основе спектрографа LOT-Oriel MS-257 [235].

1 – азотный лазер АИЛ-3, 2 – азотный криостат с образцом, 3 – фильтр УФС 2, 4 – люминатор Oriel Instr., 5 – блок фильтров люминатора, 6 – первичный монохроматор МДР-206, 7 – фокусирующая линза, 8 – спектрограф LOT-Oriel MS-257, 9 – фокусирующая линза, 10 – блок фильтров, 11 – вторичный монохроматор Люмэкс ЛМ-3, 12 – сборка Hamamatsu 7732-11P (ФЭУ + высоковольтный блок питания), 13 – блок питания ФЭУ (5В), 14 – осциллограф Tektronix TDS 2022B, 15 – генератор импульсов, 16 – термоконтроллер Omron E5СК, 17 – блок усиления термопары, 18 – термостат с температурой 0 °С, хромель-алюмелевая термопара нарисована зеленым цветом, управляющий выход термоконтроллера нарисован красным цветом.

Описание установки по люминесцентной спектроскопии лаборатории ионных кристаллов Тартуского университета

Эксперименты по люминесцентной спектроскопии в ВУФ области проводились в энергетическом диапазоне 2.5-8 эВ с использованием лабораторной установки в Институте физики Тартуского университета (Эстония). Фотография установки представлена на рис. 2.6.

В качестве источника возбуждения использовалась дейтериевая лампа D 200 VUV (Scientific Instr). Для выбора длины волны возбуждения применялся первичный монохроматор McPherson Model 234/302. Образцы помещались в оптический вакуумный криостат, который позволяет проводить измерения в температурном диапазоне 4.2-400 К. В качестве вторичного монохроматора использовался Shamrock 303i (Andor Technology). Спектры люминесценции регистрировались с помощью головки счета фотонов Hamamatsu H8259.

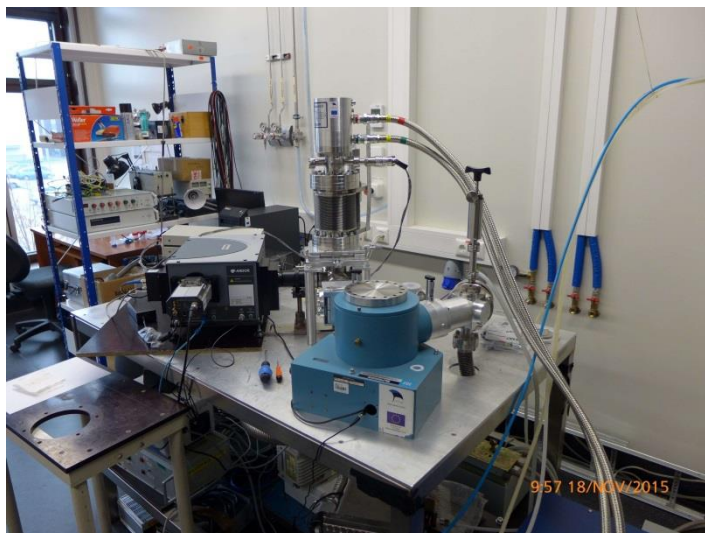


Рис. 2.6. Фотография ВУФ установки по люминесцентной спектроскопии.

Измерения рамановских спектров проведены с использованием микрорамановского спектрографа Renishaw inVia на длине волны 514 нм.

2.5.3. Измерение световыхода

Для измерений относительного световыхода образцы PbWO_4 , легированные/солегированные ионами фтора, были вырезаны из кристаллических буль и отполированы в форме пластин диаметром 10-15 мм и толщиной ~ 5 мм. Для измерения световыхода образцы PbWO_4 в обертке из отражающей ленты помещали в камеру с контролируемой температурой (с точностью ± 1 °C). Время формирования импульса усилителя ORTEC (Модель 572) было установлено на 0.5 мкс. Относительный световыход детекторов PbWO_4 измерялся при -25 °C с использованием γ источников ^{60}Co и ^{137}Cs .

Температурные изменения сцинтилляционных свойств кристаллов были изучены с использованием методики многократного счета фотонов, описанной в [236]. Образцы кристалла размерами $5 \times 5 \times 1$ мм³ были помещены в гелиевый криостат и возбуждались альфа частицами от ^{241}Am (5.5 МэВ). Свет от сцинтилляций регистрировался с использованием ФЭУ, наиболее чувствительного в зеленой области спектра. Для сравнения светового выхода с реперным образцом, сцинтиллятором CaWO_4 , измеренный световой выход корректировался на спектральную чувствительность системы регистрации в областях спектров свечения этих кристаллов при температуре жидкого гелия (~ 10 К). Общая ошибка таких измерений относительного светового выхода оценивается в 30%.

Относительный световой выход серии $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ был измерен на специальном стенде в Институте сцинтилляционных материалов (г. Харьков) под воздействием рентгеновского возбуждения (напряжение на аноде 200 кВ, ток 1 мА) для образцов толщиной 2 мм.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСИ ФТОРА НА СВОЙСТВА $PbWO_4$

В настоящей главе представлены результаты комплексных исследований вольфрамата свинца, которые включают в себя как подбор оптимальных условий роста высококачественных монокристаллов, так и проведение экспериментальных измерений и теоретического моделирования для изучения структурных, оптических и люминесцентных свойств и сцинтилляционных параметров $PbWO_4$. Исследования проведены для серии кристаллов, как беспримесных, так и легированных и солегированных ионами фтора F. Проведены исследования зависимости оптического качества монокристаллов вольфрамата свинца от технологических условий роста методом Чохральского, а также влияния термоотжигов в разных средах на стабильность кристаллической решетки PWO . На последующих этапах получены результаты, демонстрирующие влияние примеси фтора на формирование центров люминесценции, процессы переноса энергии на центры люминесценции, а также на сцинтилляционные свойства вольфрамата свинца.

3.1. Стабильность кристаллической решетки $PbWO_4$

Технологические условия роста, а также послеростовые обработки монокристаллов $PbWO_4$ существенно влияют на их физические свойства. Так, с помощью термического отжига в определенных средах можно улучшить сцинтилляционные характеристики кристалла. Поскольку важное место в поиске закономерностей формирования свойств занимает структура материала, одним из критериев изучения характеристик $PbWO_4$ было возможное изменение его структурного состояния.

В данной части главы пойдет речь об условиях стабильности кристаллической структуры вольфрамата свинца. Будут представлены результаты исследования влияния термоотжигов в разных средах на полосы дополнительного поглощения в видимой области спектра PWO .

3.1.1. Температурная зависимость параметров структуры $PbWO_4$

В природе вольфрамат свинца $PbWO_4$ встречается в форме штольцита (тетрагональная структура) и распита (моноклинная структура). Кристаллическая структура модификации распита моноклинной симметрии существенно отличается от структуры штольцита, в частности, атомы W характеризуются октаэдрической координацией и октаэдры WO_6 образуют бесконечные цепочки за счет общего ребра (рис. 1.3 главы 1).

Нами были проведены исследования температурной зависимости структуры PWO с целью выявления возможного фазового перехода распит-штольцит в области $877^\circ C$, о котором

сообщалось ранее [119], и определения структурного типа синтезированных методом Чохральского монокристаллов вольфрамата свинца.

Для монокристаллического образца PbWO_4 (C1), растертого в порошок и нагретого до температуры плавления с последующим охлаждением, получены рентгеновские диффрактограммы. Порошковые рентгенограммы, записанные в температурном диапазоне 293-1273 К, исключили наличие моноклинной структуры и фазового перехода “моноклинный \leftrightarrow тетрагональный”. Таким образом, в процессе синтеза PWO кристаллизуется в тетрагональной структуре типа шеелита.

Также были проведены dilatометрические измерения и получена температурная зависимость коэффициента термического расширения PbWO_4 . На рис. 3.1 представлены температурные зависимости коэффициента изменения длины образца PbWO_4 (C1) вдоль разных направлений. Анализ $\Delta L/L$ при разных температурах выявил, что изменения параметра c более существенны с температурой по сравнению с параметром a . Линейная температурная зависимость расширения PbWO_4 не подтвердила существование фазового перехода в области 600-1000 $^{\circ}\text{C}$.

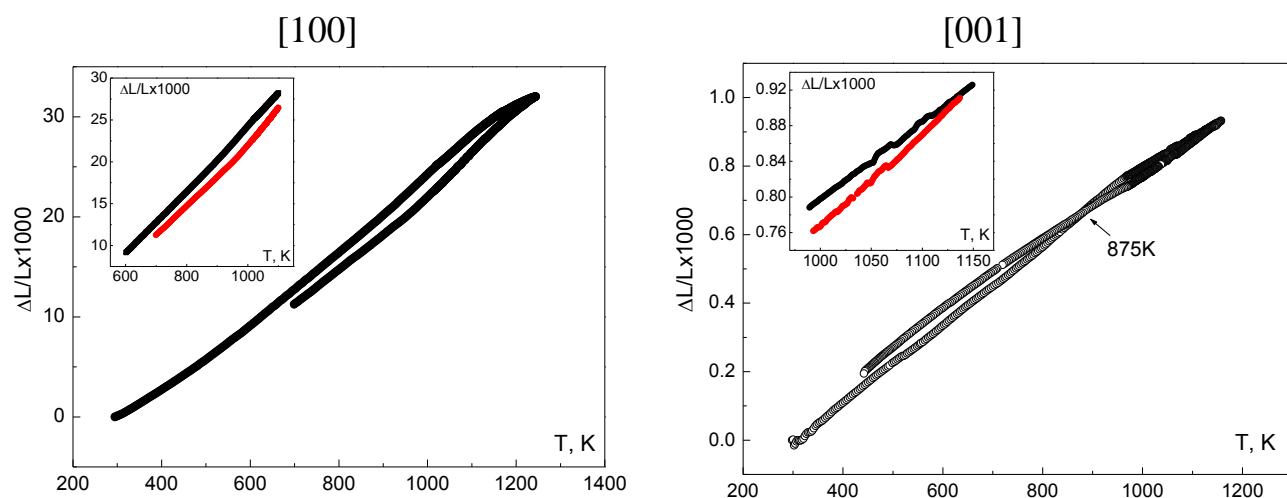


Рис. 3.1. Линейное удлинение PbWO_4 вдоль направлений [100] и [001]. На вставках представлена часть зависимостей в увеличенном масштабе.

О фазовом переходе при 877 $^{\circ}\text{C}$ упоминается и в работе [148]. Предполагается, что образование низкотемпературной фазы $\alpha\text{-PbWO}_4$ возможно только при специальном режиме охлаждения, в процессе которого расплав длительное время выдерживается в переохлажденном состоянии. При этом в расплаве происходят структурные преобразования, которые сопровождаются увеличением координации вольфрама, образованием его октаэдрических комплексов. Это делает расплав структуроподобным моноклинному $\alpha\text{-PbWO}_4$.

Чтобы подтвердить или опровергнуть данное предположение, нами были проведены рентгенографические исследования при разных скоростях охлаждения, которые также не показали следов существования моноклинной структуры вольфрамата свинца. Кроме того, был проведен эксперимент по росту PbWO_4 на затравку моноклинного вольфрамата кадмия. Рост кристалла проходил стабильно, визуальную структурную однородность монокристалла сохранялась приблизительно до 800°C . Однако при понижении температуры верхняя часть кристалла (~ 5 мм) превратилась в мелкий порошок, который, как и монокристаллический остаток кристалла, обладал шеелитовой структурой.

Подводя итоги проведенных исследований, мы можем утверждать, что в отличие от работ [119,148,237], где указывается наличие структурного фазового перехода тетрагонального шеелита в моноклинный распит при 877°C , наши результаты данный факт не подтвердили.

Кроме условий выращивания, на оптические свойства вольфрамата свинца также оказывают влияние послеростовые термообработки. Уделим больше внимания вопросу влияния послеростовых термоотжигов на монокристаллы PWO , поскольку известно о зависимости оптических свойств, в частности пропускания в ВО, от подобных обработок [3,124,159,238,239].

3.1.2. Влияние термообработок на оптическое пропускание PbWO_4

В вольфрамите свинца известно о существовании двух полос поглощения в области прозрачности кристалла при 350 и 420 нм [148,149,156]. На наличие и интенсивность дополнительных полос поглощения влияют не только технологические аспекты выращивания, но и внешние факторы (температура, облучение и т.п.). Полоса при 420 нм характерна для кристаллов, выращенных в атмосфере воздуха, и сопровождается желтоватой окраской. Особенностью наших кристаллов PbWO_4 , полученных в инертной среде аргона, является полное отсутствие полосы поглощения при 420 нм и наличие слабовыраженной полосы при 350 нм. Кроме того, установлено, что исследованные нами образцы отличаются существенной радиационно-оптической стойкостью, поскольку спектры пропускания до и после облучения рентгеновскими лучами с энергией ~ 100 кэВ в течение 6 часов не менялись.

Кристаллы PWO , выращенные из одинакового сырья при одинаковых условиях, но в разных атмосферах, характеризуются разными спектрами пропускания. Следует отметить, что для измерения спектров пропускания были подобраны образцы одинаковой толщины (2.5-2.6 мм, \varnothing 12-16 мм) и степени обработки поверхности. На рис. 3.2 представлены спектры поглощения монокристаллов PbWO_4 , выращенных в разных условиях, в том числе и большого диаметра по технологии НПО «Карат». Наилучшие показатели прозрачности свойственны кристаллу, выращенному в обогащенной аргоном среде (19/01) (кривая 4, рис. 3.2). В связи с

этим, для исследований влияния термообработок в разных средах на полосы поглощения PbWO_4 были отобраны образцы из этого кристалла.

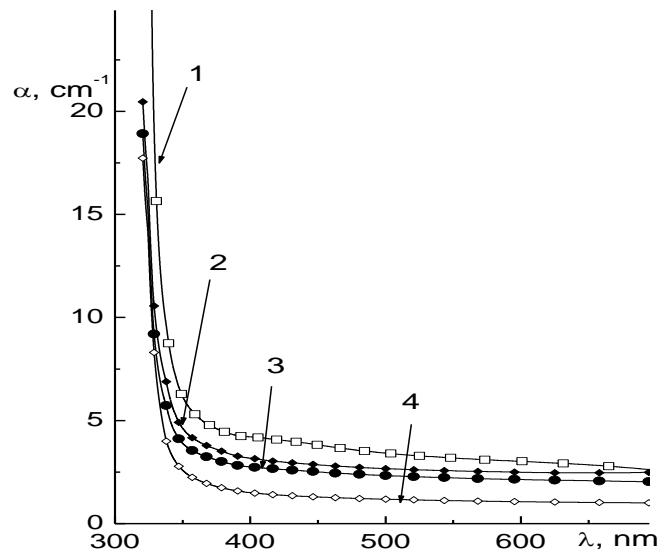


Рис. 3.2. Спектры поглощения монокристаллов PbWO_4 , выращенных в атмосфере: 1) воздуха (образец С1); 2) обогащенной кислородом (1/01); 3) воздуха (8/01); 4) обогащенной аргоном (19/01).

С целью исследования зависимости оптического пропускания монокристаллов PbWO_4 от разной термической обработки проведен термический отжиг образцов 19/01 и С1 в следующих средах: 1) воздух; 2) пары воды; 3) динамический вакуум (непрерывная откачка в кварцевой ампуле, 10^{-2} Торр); 4) статический вакуум (запаянная кварцевая ампула, 10^{-3} Торр и 10^{-7} Торр); 5) насыщенные пары металлического свинца.

Термообработка в атмосфере воздуха и парах воды при 1000°C в течение 6 часов привела к увеличению прозрачности образцов 19/01 и С1 в области 350 нм. Следовательно, полоса исчезает при отжиге на воздухе или парах воды при температуре, близкой к температуре плавления вольфрамата свинца (1123°C), что хорошо согласуется с результатами работы [35]. Подобное увеличение пропускания может быть связано с залечиванием кислородных вакансий или других дефектов, связанных с нерегулярным оксианнионным комплексом.

Более детально рассмотрим результаты отжигов в вакуумах.

Динамический вакуум (10^{-2} Торр)

Данный вид термообработки кристаллов проводился в режиме постоянной откачки ампулы с образцом. Отжиг при 1000°C в течение 6 часов сопровождался потерей веса (1.6%), что по-видимому связано с испарением всех составляющих соединения PbWO_4 . Конденсация на стенках ампулы компонент кристалла в зависимости от температуры представлена на рис. 3.3. По мере понижения температуры (500-300 С) конденсируются составляющие РВО с четко разделенными “цветовыми” границами, а именно:

- а) зеленого – WO_3 ;
- б) желто-оранжевого - WO_{3-x} ;
- в) черно-коричневого – WO_2 .

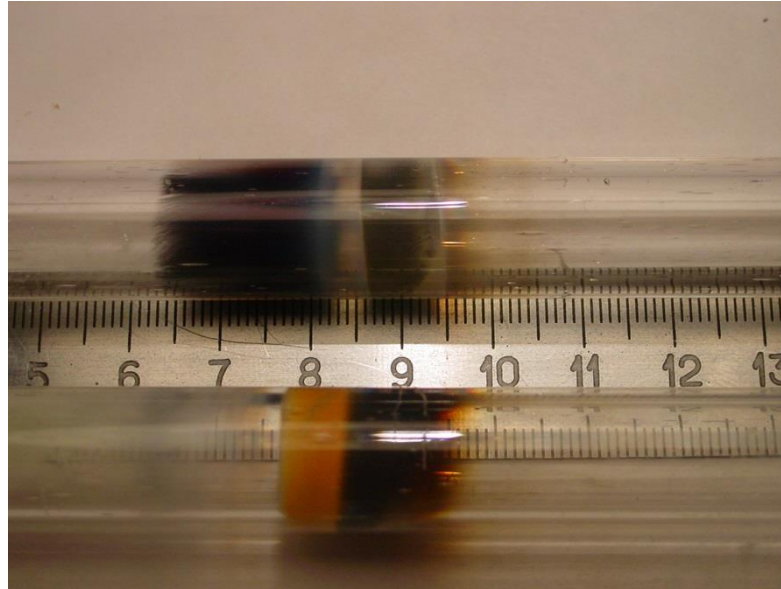


Рис. 3.3. Фотография ампул после отжига образца PbWO_4 в динамическом вакууме.

На рис. 3.4 представлены спектры оптического пропускания образцов, выращенных на воздухе (С1) и в атмосфере аргона (19/01). В спектре пропускания первого образца наблюдается выраженная полоса поглощения при 420 нм. После отжига интенсивность полосы увеличилась, но это связано, видимо, с тем, что прозрачность образца ухудшилась во всей области. При этом новых полос поглощения не появилось. Возможно, в процессе высокотемпературного отжига имеет место интенсивное испарение кислорода из объема образца, что приводит к понижению степени окисления вольфрама и потемнению образца.

Для образца, выращенного в аргоновой атмосфере (рис. 3.4б), полосы при 420 нм не наблюдается, но есть слабовыраженная полоса при 350 нм. Отжиг в динамическом вакууме позволяет эффективно влиять на интенсивность полосы 350 нм. Высокотемпературный отжиг (1000 С) повысил пропускание в области края ФП, что связано с уменьшением интенсивности полосы при 350 нм, тогда как при отжиге при 600 С такого эффекта достичь не удалось.

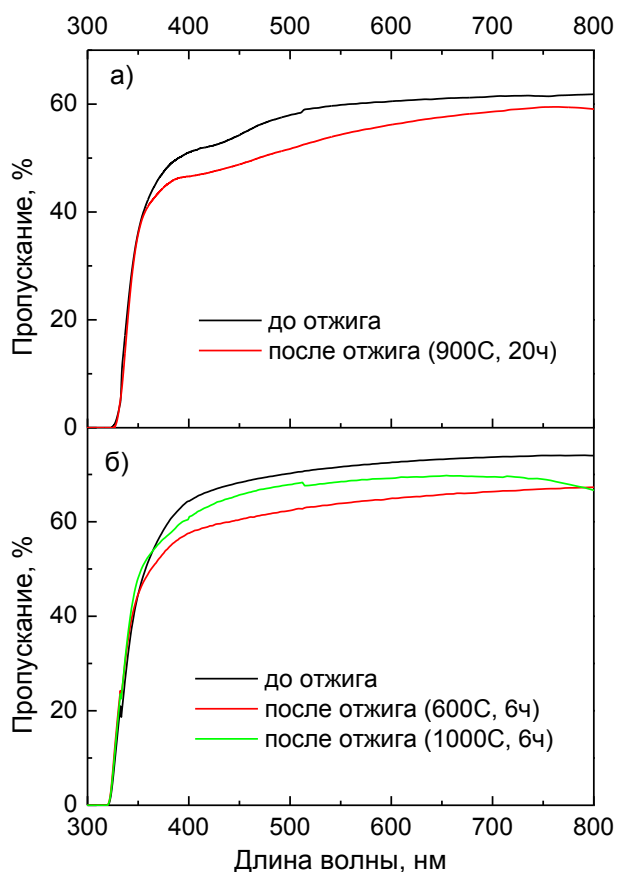


Рис. 3.4. Оптическое пропускание образцов PbWO_4 до и после отжига в динамическом вакууме для: а) С1 (воздух); б) 19/01 (аргон).

Статический вакуум (10^{-3} Торр)

Авторами работы [240] установлено, что отжиг кристаллов PbWO_4 в вакууме приводит к заметному обесцвечиванию, а отжиг на воздухе возобновляет окраску и полоса при 420 нм опять появляется. В нашем случае отжиг при 900°C в вакууме вызывает обратный эффект, а именно потемнение образцов, независимо от условий их роста (таблица 3.1). Более того, последовательная (двустадийная) обработка одного образца в вакууме, а потом на воздухе демонстрирует не только эффект реверсивности, но и улучшения коэффициента пропускания образца по сравнению с исходными значениями (рис. 3.5а).

Таблица 3.1. Зависимость прозрачности кристаллов PbWO_4 от термообработки в статическом вакууме 10^{-3} Торр.

Номер кристалла	Атмосфера роста	Условия отжига	Оптическое пропускание (%) на λ (нм) до/после отжига		
			350	420	600
С1	воздух	900°C , 20 ч	36.3/4.3	53/6.8	65.3/15.7
8/01	воздух	900°C , 20 ч	61.2/7.2	71.4/8.3	76/12.3
1/01	кислород	900°C , 20 ч	55.3/11.2	67.7/14.5	72.3/18.3
19/01	аргон	1000°C , 6 ч	52.1/33.9	73.1/41.6	81.8/45

Следует отметить, что в случае образца 19/01, полученного в инертной среде и тигле малого диаметра, наблюдается менее выраженное потемнение, которое можно связать и с уменьшением времени отжига (рис. 3.5б). Последующий отжиг на воздухе заметно улучшал пропускание кристаллов, а в случае образца С1 пропускание увеличивалось по сравнению со спектром до обработок (рис. 3.5а), что может быть связано с компенсацией кислородных вакансий в кристаллах. Интересно отметить, что для кристалла, выращенного в аргоне, даже отжиг на воздухе не привел к возникновению полосы при 420 нм.

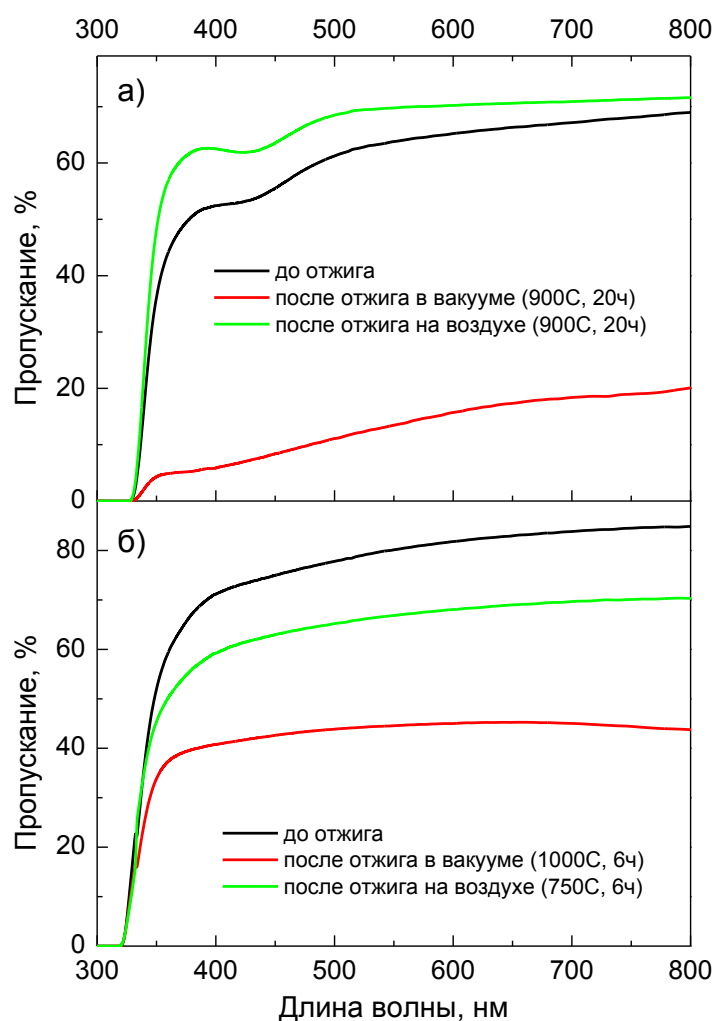


Рис. 3.5. Спектры оптического пропускания образцов PbWO_4 , подверженных двойной обработке для: а) С1 (воздух); б) 19/01 (аргон).

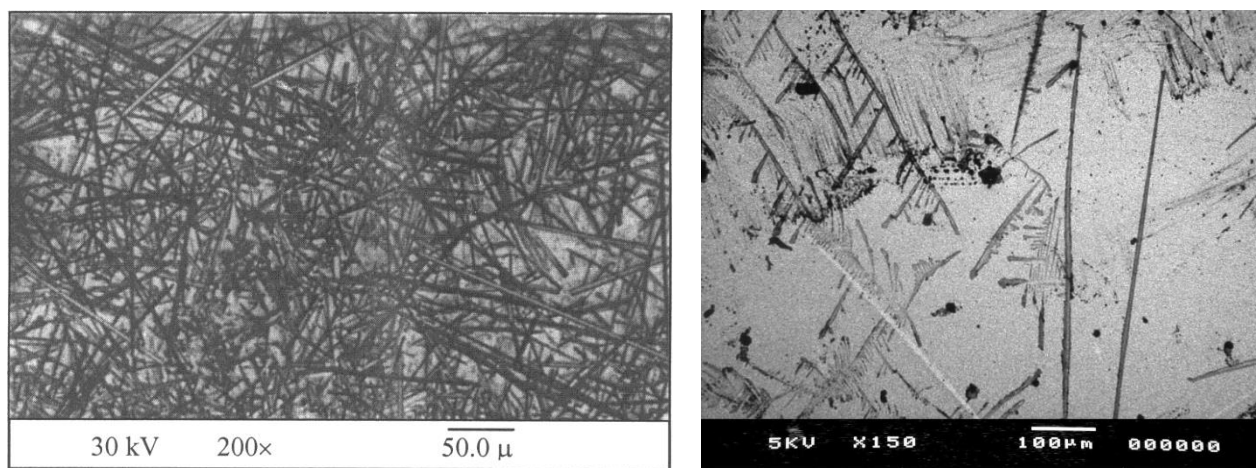
Статический вакуум (10^{-7} Торр)

При отжиге в статическом вакууме (10^{-7} Торр) наблюдается значительное ухудшение прозрачности вплоть до полного потемнения образцов. Термообработка в высоком вакууме для исследованных образцов проводилась в несколько этапов: 1 - непрерывная вакуумная откачка

образцов при нагревании до 450°C; 2 - образец в ампуле отжигался на протяжении 20 часов при температуре 900°C.

Необходимо отметить, что процесс отжига в данных условиях сопровождался образованием на поверхности образца нитевидных кристаллов (или дендритной структуры) с четкой огранкой, природу которых выяснить не удалось (рис. 3.6). По нашему мнению, как и в случае термообработки в динамическом вакууме при 10^{-3} Торр, это свидетельствует об испарении составляющих $PbWO_4$ при отжиге. При медленном охлаждении происходит рост иголок, характерный для роста из газовой фазы.

Потемнение образца РВО (19/01) происходит и в случае отжига в атмосфере, насыщенной парами металлического свинца, вследствие чего пропускание уменьшается на ~40 % (рис. 3.7, кривая 4). Заметных полос поглощения, в том числе и в области 350 нм, не наблюдается. Повторный отжиг в атмосфере воздуха приводит к восстановлению прозрачности.



Образец С1 (воздух)

Образец 19/01 (аргон)

Рис. 3.6. Поверхность кристалла $PbWO_4$ после отжига в вакууме 10^{-7} Торр (900°C, 20ч).

Наиболее примечательным фактом, на наш взгляд, является отсутствие полос поглощения в видимой области в результате термообработок как в вакуумах, так и в парах свинца (рис. 3.7). Согласно работе [161] существует пять возможных типов структурных разупорядочений (по Френкелю и Шотки), которые могут влиять на свойства вольфрамата свинца. Нейтронографические исследования структуры кристаллов $PbWO_4$, проведенные авторами [123], указывают на существование свинцовых вакансий (V_{Pb}). Другой экспериментальный факт, в частности исследования EXAFS [149], подтверждает наличие в кристалле кислородных вакансий (V_O). Таким образом, можно предположить, что в нелегированном кристалле РВО существуют два типа точечных дефектов V_O и V_{Pb} в разных соотношениях в зависимости от технологических условий роста. Вакансии могут группироваться, образуя нейтральные

пары $[V_{Pb}-V_O]$ или кластеры типа $[V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]$. По мнению авторов [241] комплексу $[V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]$ можно приписать полосу поглощения при 350 нм. Концентрация кластеров $[V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]^{2-}$ может уменьшаться за счет образования кислородных пар Френкеля $O_O^x = V_O^{2+} + O_i^{2-}$, а именно:

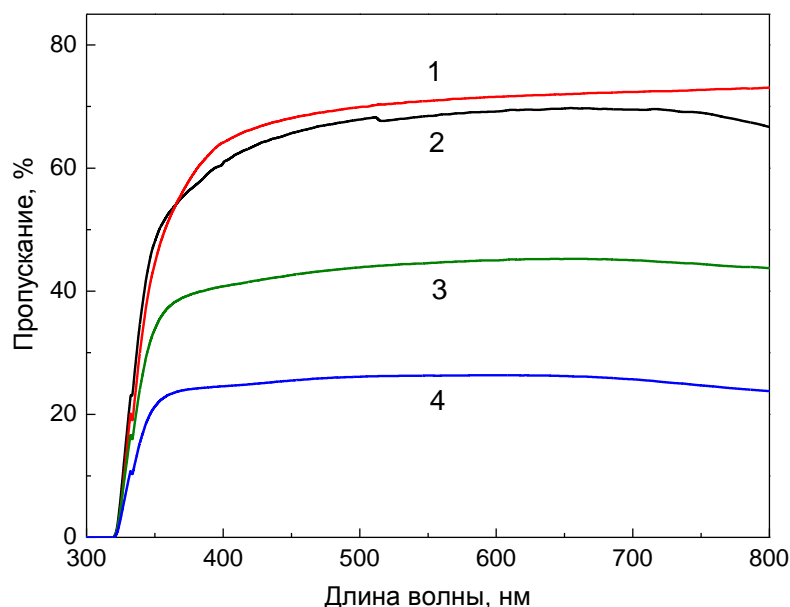
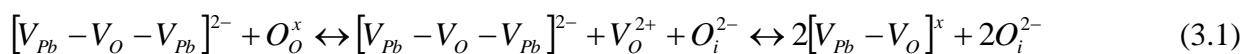


Рис. 3.7. Спектры пропускания кристаллов $PbWO_4$ до (1) и после отжига в течение 6 часов при $1000^\circ C$ в динамическом вакууме (2), в статистическом вакууме (3) и в парах металлического свинца (4).

Термическая обработка образцов при $1000^\circ C$ в вакууме и насыщенных парах свинца приводит к уменьшению пропускания в ВО спектра без заметного структурирования на отдельные селективные полосы, которые бы соответствовали образованию тех или иных оптико-активных центров. Однако обратим внимание на следующие экспериментальные особенности. При термообработке в коротких запаянных ампулах происходит потемнение образцов, хотя выделений на стенках ампулы не наблюдается. При отжиге в длинных запаянных ампулах, а также в ампулах при непрерывной откачке (динамический вакуум) в температурной области $300-400^\circ C$ выделяются компоненты диссоциации вольфрамата свинца:



В обоих случаях окраска стенок ампул была разной. Мы предполагаем, что на стенках оседают нестехиометрические соединения PbO и WO_3 . Кроме того, вес исследованного образца в результате отжига в динамическом вакууме уменьшился на 1.6%. Нагрев кристалла в ампуле, в которой начальное давление составляло $\sim 10^{-7}$ Торр при $T = 1000^\circ C$, вызвал его потемнение в объеме, причем поверхность была покрыта большим количеством нитевидных кристаллов. Поскольку окись свинца при такой температуре находится в паровой фазе ($T_{пл} = 886^\circ C$), мы

предполагаем, что нитевидные кристаллы соответствуют одной из модификаций окиси вольфрама.

Подобные зависимости при указанных условиях отжига дают возможность утверждать, что изменения в объеме образцов обусловлены одинаковыми перестройками кристаллической решетки. При нагреве образца до 1000°C в вакууме, кроме поверхностной диссоциации, происходит диффузионное испарение кислорода из объема. При такой температуре захват электронов на кислородных вакансиях маловероятен. В результате свинцовые вакансии V_{Pb} образуют нейтральные пары с кислородными вакансиями V_{O} . Подобный дефект может привести к существенному рассеиванию света и соответственному потемнению образца.

Более интересной является термообработка образцов в насыщенных парах свинца. Параметры кристаллической решетки образца 19/01 после термоотжига ($a = 5.4627 \text{ \AA}$, $c = 12.048 \text{ \AA}$), полученные из порошковых рентгенограмм, демонстрируют увеличение по сравнению с необработанным образцом ($a = 5.4619 \text{ \AA}$, $c = 12.045 \text{ \AA}$). Следует ожидать, что атомарный свинец будет входить в кристаллическую решетку, уменьшая тем самым количество свинцовых вакансий. Однако большой размер иона Pb^{2+} (1.26 \AA) препятствует данному процессу. С другой стороны, локализуясь на поверхности образца, ионы свинца благоприятствуют выходу кислорода из объема. В таком случае кислородная вакансия опять образует нейтральный комплекс со свинцовой вакансией. Концентрация таких дефектов [$V_{\text{Pb}}-V_{\text{O}}$] значительна, что существенно увеличивает рассеивание света и соответственно потемнение образца PbWO_4 . Можно предположить, что в результате обработки вольфрамата свинца в парах свинца формируются «металлические кластеры», которые могут быть центрами рассеяния.

Таким образом, показано, что кристаллы PbWO_4 , выращенные в среде, обогащенной аргоном, характеризуются наиболее высокой прозрачностью и незначительным поглощением в области 350 нм. Высокотемпературный отжиг при 1000°C в разных атмосферах вызывает существенные изменения оптических свойств. Дифрактограммы, полученные при температурах до 1000°C , не обнаружили изменения кристаллической структуры PbWO_4 и наличия фазового перехода «моноклинный-тетрагональный».

3.2. Влияние легирования и солегирования фтором на свойства PbWO_4

Следующим этапом нашего исследования кристаллов PbWO_4 стало введение специальных примесей в структуру данного вольфрамата с целью модификации его свойств. Легирование проводилось из расчета возможного замещения лигандами как позиций катионов, так и кислорода. Проведены и комплексные замещения, так называемое солегирование. Например, добавление РЗ металлов в форме оксидов имело целью заместить атомы Pb, тогда как молибдена – позиции атомов W. Следует отметить, что замещение катионов в соединении PbWO_4 хорошо исследовано, тогда как основательные исследования возможности замещения в позициях кислорода практически не проводились. Таким образом, традиционным методом Чохральского была выращена серия легированных фтором и солегированных F, Mo и РЗ ионами высококачественных монокристаллов PWO . Ниже будут приведены результаты исследования влияния разных примесей, которые могут вызывать образование дефектов или компенсировать их эффект. В частности, будет показано, что даже небольшое количество примесей (особенно ионов F) приводит к существенному перераспределению точечных дефектов и меняет свойства кристаллов.

3.2.1. Структурные особенности $\text{PbWO}_4:\text{F}$

С помощью анализа Ритвельда по данным рентгеновских дифрактограмм были исследованы как нелегированные, так и легированные образцы вольфрамата свинца. Кристаллическая структура уточнялась с использованием программы DBWS-9807 [227]. Не было обнаружено примесных фаз, а наблюдаемые интенсивности были подобны дифрактограммам, рассчитанным для структуры шеелита CaWO_4 . Более того, анализ дифрактограмм показал отсутствие каких-либо сверхструктур. Таким образом, для структурных уточнений была принята тетрагональная ячейка в пространственной группе $I4_1/a$, а исходная модель взята из работы [242].

На стадии уточнений варьировались 14 параметров, в том числе масштабный множитель, параметры решетки, координаты атомов, параметры изотропного размещения, параметры профиля формы, асимметрия, текстура и коэффициенты смешивания. Фон выбирался вручную с использованием профильной функции псевдо-Войта. Рентгеновские дифрактограммы для легированного фтором и нелегированного PbWO_4 представлены на рис. 3.8, а уточненные параметры структуры нелегированного образца приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Координаты атомов и параметры изотропного размещения для PbWO_4 (структура типа шеелита, пространственная группа $I4_1/a$).

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	$B [\text{Å}^2]$
Pb	4(b)	0	1/4	5/8	0.6(1)
W	4(a)	0	1/4	1/8	1.2(1)
O	16(f)	0.2388(9)	0.1141(9)	0.0418(8)	2.0(5)

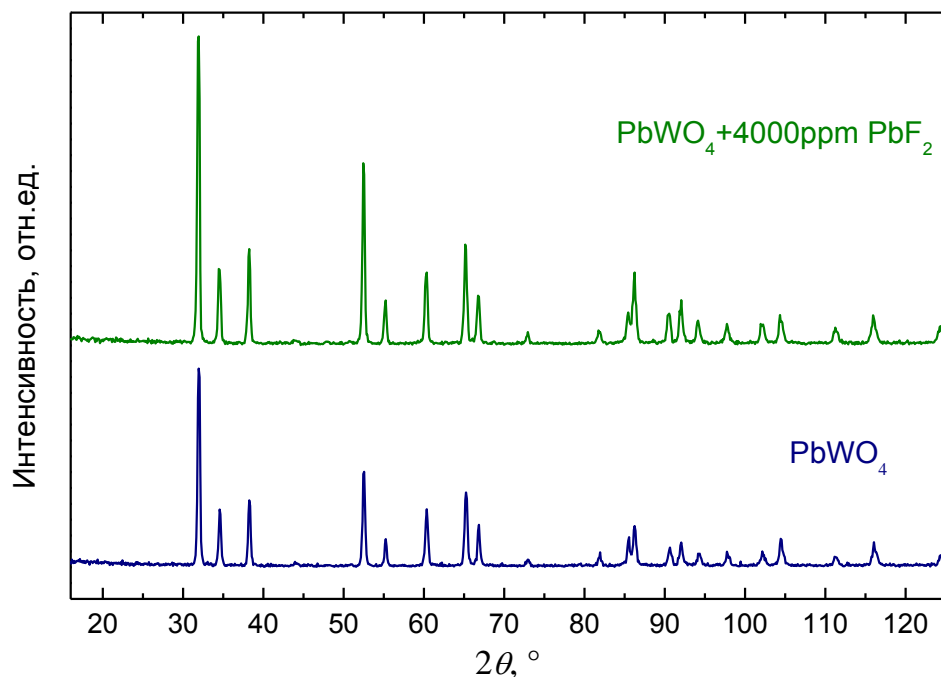


Рис. 3.8. Дифрактограммы номинально беспримесного и легированного фтором PbWO_4 .

Параметры решетки для серии исследованных образцов представлены в таблице 3.3. Уточненные параметры решетки для нелегированного кристалла PbWO_4 ($a = 5.4619 \text{ Å}$ и $c = 12.045 \text{ Å}$) хорошо согласуются с литературными данными, где $a = 5.462 \text{ Å}$ и $c = 12.046 \text{ Å}$ [116]. Значения параметров решетки для легированных фтором кристаллов несколько больше по сравнению с таковыми для нелегированных образцов, что свидетельствует об определенной модификации структуры. Вероятно, нелегированные кристаллы содержат свинцовые вакансии в положениях Pb, которые компенсируются более высокой степенью окисления части катионов свинца [123]. Если предположить, что в нелегированном и фтор-содержащем кристаллах PbWO_4 находится одинаковое количество свинцовых вакансий V_{Pb} , замещение кислорода (атомный радиус 1.38 Å) фтором (1.31 Å) в соотношении 1:1 может уменьшить среднюю валентность свинца ($\text{Pb}^{3+(4+)}$ к Pb^{2+} ; ионные радиусы $\text{Pb}^{2+} - 1.19 \text{ Å}$ и $\text{Pb}^{4+} - 0.775 \text{ Å}$). Также возможно наличие вакансий в положениях кислорода O. В этом случае разумно предположить, что кислородные вакансии залечиваются атомами фтора. В обоих случаях объем элементарной ячейки должен возрастать, что мы и наблюдаем.

Как видно из табл. 3.3, частичное замещение W на Mo сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки по сравнению с нелегированным образцом PWO. Введение европия Eu и гадолиния Gd, которые наиболее вероятно занимают позиции свинца, тоже приводит к уменьшению параметров ячейки. Данная закономерность хорошо согласуется со значениями ионных радиусов (например, радиус иона Mo (0.41 Å) < W (0.42 Å)) соответствующих элементов и свидетельствует о замещении.

Таблица 3.3. Параметры решетки серии образцов PbWO₄.

Образец	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]
PbWO ₄ (19/01)	5.4619(6)	12.045(2)
+4000 ppm PbF ₂	5.4652(5)	12.051(1)
+1% MoO ₃	5.4598(6)	12.044(1)
+0.005% Gd ₂ O ₃	5.4601(5)	12.041(1)
+0.008% Gd ₂ O ₃ + 0.11% PbF ₂	5.4636(6)	12.050(2)
+0.95% MoO ₃ + 0.04% Gd ₂ O ₃ + 0.055% PbF ₂	5.4600(7)	12.041(2)
+ 0.005% Eu ₂ O ₃	5.4616(6)	12.043(2)
+ 0.008% Eu ₂ O ₃ + 0.022% PbF ₂	5.4609(5)	12.043(1)
+ 0.95% MoO ₃ + 0.004% Eu ₂ O ₃ + 0.055% PbF ₂	5.4603(6)	12.043(2)
+ 0.77% MoO ₃ + 0.0003% Eu ₂ O ₃ + 0.067% PbSO ₄ + 0.045% PbF ₂	5.4587(5)	12.040(1)

Для прецизионных структурных исследований методом анализа рентгеновских дифрактограмм монокристаллов из серии образцов PbWO₄, легированных разной концентрацией примеси PbF₂, был выбран кристалл с максимальным содержанием фтора в расплаве (13700 ppm = 1.37%).

Таблица 3.4. Координаты и параметры смещения атомов для структуры типа шеелита (CaWO₄), пространственная группа *I*4₁/*a*.

		PbWO ₄ (13700 ppm PbF ₂) <i>a</i> = 5.4587(3), <i>c</i> = 12.036(2) Å, <i>V</i> = 358.64(7) Å ³				PbWO ₄ [242] <i>a</i> = 5.456, <i>c</i> = 12.020 Å, <i>V</i> = 357.8 Å ³		
Атом	Положение	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв.} [Å ²]	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Pb	4 <i>b</i>	0	1/4	5/8	0.0145(5)	0	1/4	5/8
W	4 <i>a</i>	0	1/4	1/8	0.0121(5)	0	1/4	1/8
O	16 <i>f</i>	0.2327(9)	0.1127(10)	0.0453(5)	0.019(2)	0.2388	0.1141	0.0429

Плотность $D_x = 8.43$ г/см³, коэффициент поглощения $\mu = 78.78$ см⁻¹

Дифрактометр: CAD-4 (Mo K α излучение)

Количество отражений: общее - 1188, независимых - 258 ($R_{\text{int}} = 0.0475$)

Число уточняемых параметров: 15; экстинкция $G = 0.0137(13)$

Факторы достоверности: $R = 0.0265$, $wR = 0.0612$, $S = 1.003$

Остаточная плотность: $\Delta\rho_{\text{макс.}} = 1.76$, $\Delta\rho_{\text{мин.}} = -1.71$ е/Å³

Сильные отражения (рефлексы) проиндексировались в тетрагональной решетке, которая отвечает типу шеелита. Как видно из таблицы 3.4, уточненные координаты атомов согласуются с координатами, установленными группой французских ученых, исследовавших нелегированный PbWO_4 [242]. Следует отметить, что объем элементарной ячейки нашего кристалла несколько больше, что может быть результатом отсутствия свинцовых вакансий, имеющих место в случае Могоау, и/или кратного замещения кислорода на фтор (1:2). Приведены значения отдельных параметров структурного уточнения, в частности, фактор расхождения равен 2.65%.

Однако были зафиксированы дополнительные рефлексы с интенсивностью не больше 5 % от интенсивности основных рефлексов, которые удалось проиндексировать, увеличив элементарную ячейку в два раза (табл. 3.5). Векторы этой сверхструктуры отвечают диагоналям структуры шеелита в плоскости (AB), а вектор c совпадает с вектором c шеелита. В сверхструктуре атомы Pb и W разделены по 4 правильным системам точек (позиции Вайкоффа): 4-кратная, 2-кратная и две одинарные позиции. Таким образом, элементарная

Таблица 3.5. Координаты и параметры смещения атомов для двукратной сверхструктуры, пространственная группа P-4.

		$\text{Pb}_{0.98}\text{WO}_4$ (13700 ppm PbF_2) 7.7198(5), $c = 12.036(2)$ Å, $V = 717.29(14)$ Å ³				Полученные из пространственной группы $I4_1/a$ 7.720, $c = 12.036$ Å, $V = 717.3$ Å ³		
Атом	Положение	x	y	z	$U_{\text{экв.}} [\text{Å}^2]$	x	y	z
Pb1	4h	0.2520(5)	0.2509(7)	0.7488(2)	0.0145(5)	0.25	0.25	0.75
Pb2	2g	0	1/2	0.5005(8)	0.0162(6)	0	1/2	0.50
Pb3*	1c	1/2	1/2	0	0.015	1/2	1/2	0
Pb4	1a	0	0	0	0.0124(7)	0	0	0
W1	4h	0.2476(5)	0.2490(7)	0.2486(2)	0.0117(4)	0.25	0.25	0.25
W2	2g	0	1/2	0.0001(8)	0.0118(6)	0	1/2	0.00
W3	1d	1/2	1/2	1/2	0.0179(11)	1/2	1/2	1/2
W4	1b	0	0	1/2	0.0208(14)	0	0	1/2
O1	4h	0.049(4)	0.195(4)	0.583(3)	0.021(7)	0.0477	0.1850	0.5797
O2	4h	0.052(3)	0.678(3)	0.084(2)	0.021(6)	0.0477	0.6850	0.0797
O3	4h	0.074(4)	0.302(4)	0.325(3)	0.026(8)	0.0650	0.2977	0.3297
O4	4h	0.204(4)	0.076(4)	0.171(3)	0.028(8)	0.2023	0.0650	0.1703
O5	4h	0.290(3)	0.431(3)	0.168(2)	0.023(6)	0.2977	0.4350	0.1703
O6	4h	0.312(4)	0.543(4)	0.426(2)	0.020(7)	0.3150	0.5477	0.4203
O7	4h	0.437(4)	0.205(4)	0.332(3)	0.026(8)	0.4350	0.2023	0.3297
O8	4h	0.550(3)	0.189(3)	0.084(2)	0.024(5)	0.5477	0.1850	0.0797

* заполнение 0.809(10)

Количество отражений: общее - 4713, независимых - 2083 ($R_{\text{int}} = 0.0545$)

Количество уточняемых параметров: 69; экстинкция $G = 0.0038(2)$

Факторы достоверности: $R = 0.0454$, $wR = 0.0963$, $S = 0.714$

Остаточная плотность: $\Delta\rho_{\text{макс.}} = 2.51$, $\Delta\rho_{\text{мин.}} = -3.18$ e/Å³

ячейка состоит из 8 атомов Pb и W. Атомы кислорода занимают восемь 4-кратных позиций. Справа представлены идеальные координаты, выведенные из малой объёмно-центрированной ячейки, а слева – уточненные координаты. Фактор расхождения равен 4.54%. В структуре однозначно присутствуют смещения атомов из идеальных положений; более того, одно из положений атомов свинца Pb3 оказалось частично вакантным. Вероятность нахождения вакансий в этом положении составляет 19%. Такая концентрация вакансий отвечает формуле $Pb_{0.98}WO_4$. Рентгеновские дифракционные данные не дают возможности различить O и F. Исходная концентрация фтора (13700 ppm) мала для подобных структурных уточнений, тем более реальная концентрация фтора в выращенном кристалле должна быть еще ниже. Параметры тепловых колебаний всех положений атомов кислорода приблизительно одинаковы, что указывает на вероятное отсутствие кислородных вакансий Vo .

На рис. 3.9 представлены слои изолированных комплексов WO_4 и атомов Pb в проекции вдоль оси z. Как видно, только один слой из четырех характеризуется присутствием вакансий, что отмечено зеленым цветом. Аналогичная сверхструктура была уточнена группой французских ученых [123] для нелегированного кристалла $PbWO_4$ с желто-коричневой окраской. В этом случае заполнение положения Pb3 было вакантным на 50%.

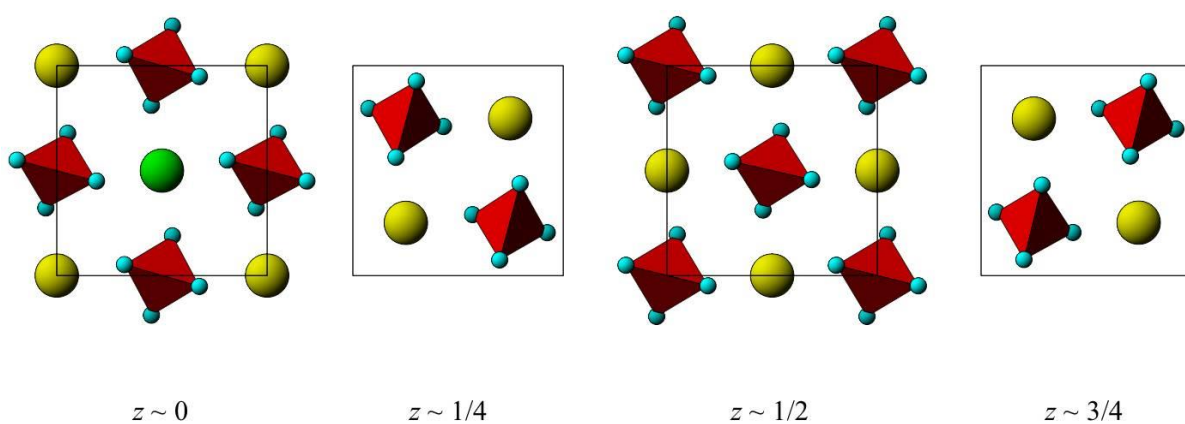


Рис. 3.9. Структура $Pb_{0.98}WO_4$ (13700 ppm PbF_2). Pb – большие сферы, W – внутри тетраэдров, O – маленькие сферы.

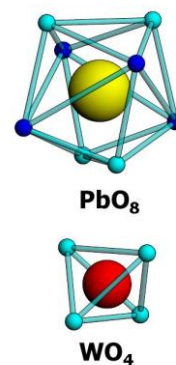
Сравним междуатомные расстояния анион-катион для исследованного нами кристалла $PbWO_4:PbF_2$ и беспримесного кристалла $PbWO_4$, описанного в работах Moreau [123,242] (табл. 3.6). Вокруг атомов Pb находятся восемь атомов O, которые можно разделить на два отдельных тетраэдра. В нашем случае расстояния от центрального атома к вершине обоих тетраэдров почти одинаковы, а в кристалле Moreau разделение тетраэдров более очевидно. Это касается описания структуры в подячейке шеелита. Для сверхячеек нами приведены усредненные расстояния. Для кристалла Moreau положение Pb, вакантное на 50%, закономерно

имеет укороченные расстояния к соседним положениям атомов О. В нашем случае такой тенденции не наблюдается. Относительно тетраэдров WO_4 – в нашем кристалле имеет место меньший разброс расстояний.

Таким образом, частичным замещением в положениях анионов можно также влиять на свойства монокристаллов $PbWO_4$. Введением фтора можно изменять степень окисления Pb и компенсировать эффект свинцовых вакансий V_{Pb} , которые на наш взгляд часто образуются в процессе роста. Наши исследования продемонстрировали вхождение фтора в кристаллическую решетку. Перейдем к изучению взаимосвязи наличия фтора в кристаллической структуре и оптико-люминесцентных свойств легированного фтором вольфрамата свинца.

Таблица 3.6. Межуатомные расстояния (Å).

Структура типа шеелита		Двойная сверхструктура	
$PbWO_4$ (13700 ppm PbF_2)	$PbWO_4$ [242]	$Pb_{0.98}WO_4$ (13700 ppm PbF_2)	$Pb_{0.94}WO_4$ [123]
Pb - 4O 2.63 Pb - 4O 2.64	Pb - 4O 2.58 Pb - 4O 2.64	Pb1 - 8O 2.64 Pb2 - 8O 2.61 Pb3 - 8O 2.64 Pb4 - 8O 2.69	Pb1 - 8O 2.64 Pb2 - 8O 2.63 Pb3 - 8O 2.54 Pb4 - 8O 2.65
W - O 1.76	W - O 1.79	W1 - 4O 1.72 W2 - 4O 1.78 W3 - 4O 1.74 W4 - 4O 1.85	W1 - 4O 1.88 W2 - 4O 1.68 W3 - 4O 1.68 W4 - 4O 1.67



3.2.2. Оптические и люминесцентные свойства $PbWO_4:F$

Спектры пропускания нелегированного и легированных ионами фтора разной концентрации кристаллов $PbWO_4$ представлены на рис. 3.10. Во всех спектрах отсутствует полоса поглощения при 420 нм. При легировании фтором существенно улучшается пропускание кристаллов в ближней УФ области (330-400 нм), что может быть связано с подавлением полосы поглощения при 350 нм. Действительно, пропускание при 350 нм составляет 52.6, 59.3, 64.8 % для $PbWO_4$, $PbWO_4:F$ (400ppm), $PbWO_4:F$ (4000ppm) соответственно. Таким образом, увеличение концентрации фтора от 400 до 4000 ppm еще больше улучшает пропускание в данной области.

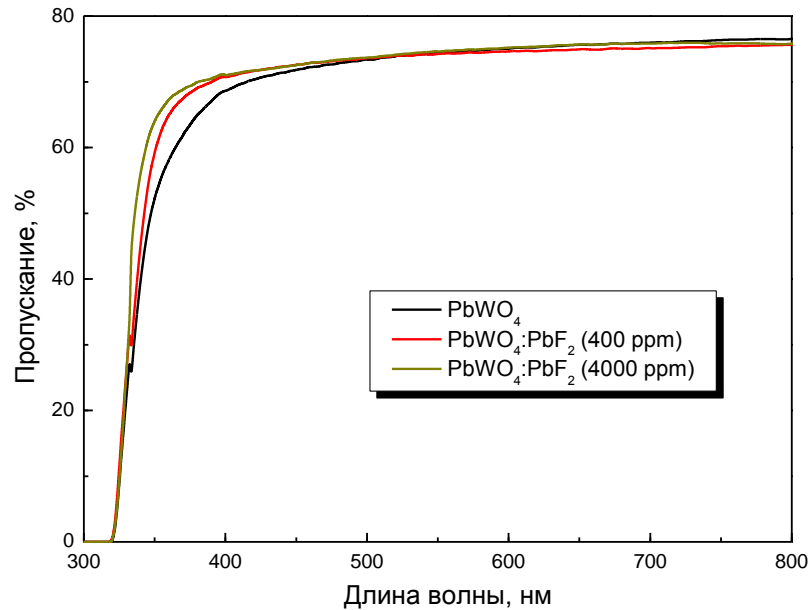


Рис. 3.10. Спектры пропускания легированных фтором кристаллов PbWO_4 .

Хорошо известно, что спектр люминесценции PbWO_4 состоит, по крайней мере, из двух компонент – “синей” и “зеленой” с максимумами около 420–450 и 480–520 нм. В многочисленных работах (раздел 1.4.2) было показано, что «синяя» полоса в спектрах люминесценции PWO является собственной и вызвана излучательной релаксацией экситонов, автолокализованных на WO_4^{2-} комплексах. «Зеленая» полоса, в свою очередь, связана со свечением на дефектах структуры типа WO_3 (наличие кислородной вакансии) [2,171].

Спектры фотолюминесценции при возбуждении $\lambda = 325$ нм и спектры пропускания для кристаллов, легированных ионами фтора разной концентрации представлены на рис. 3.11. Примесь вводилась в расплав в виде PbF_2 и вся серия легированных и солегированных кристаллов были выращены в атмосфере аргона, за исключением кристалла с содержанием 3700 ppm PbF_2 , который был получен на воздухе (детали в главе 2). Разные условия роста стали причиной различия спектров пропускания – для кристалла, выращенного в атмосфере воздуха, пропускание во всей области существенно ниже (рис. 3.11, вставка). Небольшой сдвиг максимума полосы люминесценции от 490 до 530 нм (рис. 3.11б) при комнатной температуре может быть вызван замещением атомов кислорода фтором. Как видно из рисунка, наблюдается четкая корреляция между сдвигом максимума полосы свечения в длинноволновую область и увеличением примеси фтора в PWO . Кислород играет важную роль в процессе люминесценции PbWO_4 . При замещении атомами фтора кислорода в регулярных узлах создаются центры (WO_3F) , которые и отвечают за «зеленую» полосу люминесценции. Следует отметить, что при низких температурах как нелегированный, так легированные кристаллы PbWO_4 характеризуются исключительно «зеленой» полосой люминесценции (рис. 3.11а), что связано с

длиной волны возбуждения фотолюминесценции, которая соответствует области до края области ФП.

На рис. 3.12 показаны спектры фотолюминесценции при возбуждении $\lambda = 325$ нм и спектры пропускания для кристаллов, легированных и солегированных ионами F, Gd и Mo. При низких температурах положение максимума полосы люминесценции для легированных образцов не менялось по сравнению с нелегированным образцом (рис. 3.12а). При комнатной температуре наблюдается подобная ситуация, что и для легированных только фтором кристаллов PWO. Для солегированного ионами фтора и гадолиния образца положение полосы свечения смещается в длинноволновую область (рис. 3.12б) примерно на 20 нм. Данное смещение можно приписать скорее влиянию фтора, поскольку аналогичный эффект наблюдается и в кристаллах без примеси гадолиния.

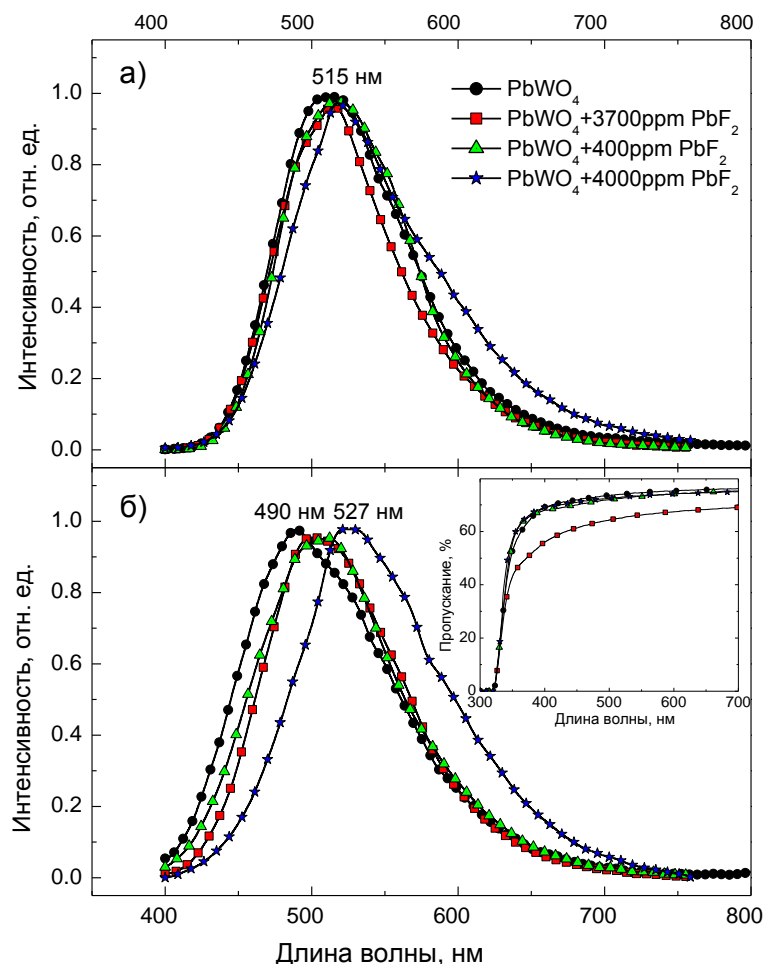


Рис. 3.11. Спектры фотолюминесценции нелегированных и легированных фтором кристаллов PbWO₄ при: а) 10 К, б) 290 К. Вставка: спектры оптического пропускания данных кристаллов.

Спектры пропускания легированных и солегированных кристаллов PbWO₄ характеризуются улучшением пропускания в области 350 нм, край оптического поглощения

стал более резким (рис. 3.12, вставка). Это согласуется с результатами, полученными в работе [160] по легированию РЗ ионами вольфрамата свинца. В случае кристалла, солегированного молибденом, край поглощения смещается в длинноволновую область. Очевидно, этот сдвиг связан с наличием Мо, который обладает способностью смещать как максимум полосы люминесценции, так и положение края фундаментального поглощения [193,194]. Поскольку электронные конфигурации и ионный радиус W и Мо подобны, атомы Мо замещают часть атомов W и формируют ловушки для электронов. Эти ловушки отрицательно влияют на сцинтилляционные свойства PbWO_4 . Тем не менее, легирование кристаллов Мо не увеличивает параметров решетки (табл. 3.3). Данный факт подтверждает, что замещение имеет место в узлах W внутри WO_4 тетраэдров.

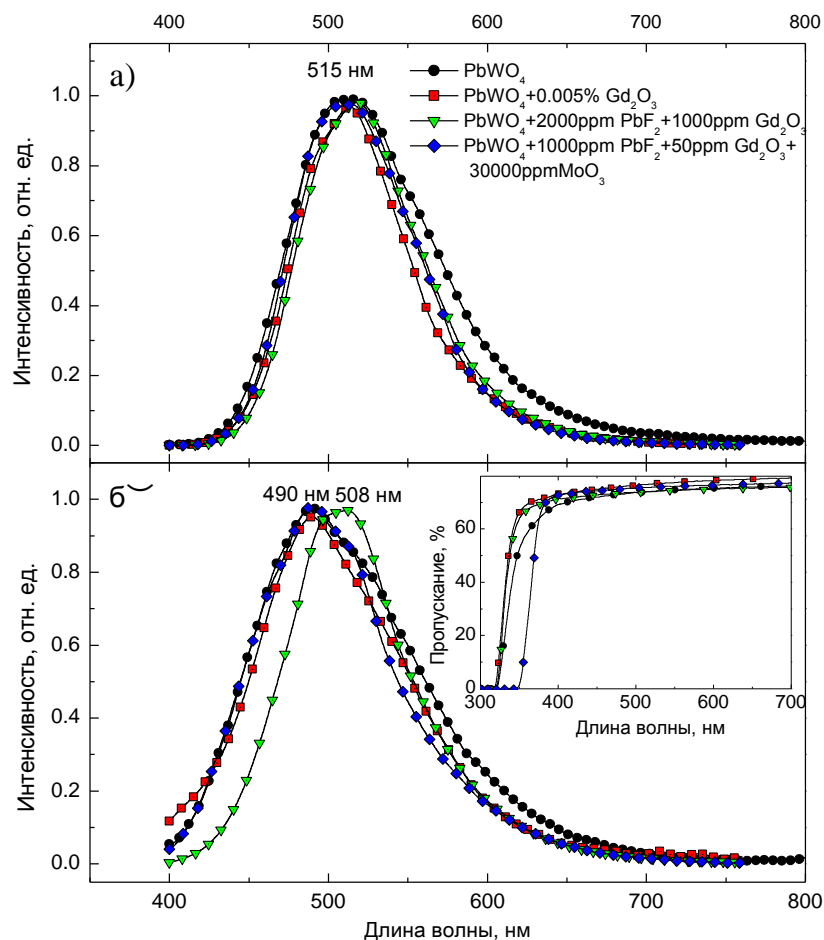


Рис. 3.12. Спектры фотолуминесценции нелегированных и легированных кристаллов PbWO_4 при: а) 10 К, б) 290 К. Вставка: спектры оптического пропускания данных кристаллов.

Также было исследовано влияние облучения жестким (энергия 100 кэВ) рентгеновским излучением в течение 3 часов на пропускание нелегированного и легированных образцов PWO .

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что независимо от типа и концентрации примеси кристаллы сохраняют радиационную стойкость (таблица 3.7).

Таблица 3.7. Оптическое пропускание PbWO_4 до и после облучения.

Кристалл	Содержание примеси в расплаве	Пропускание (%) на λ , нм до/после		
		350	420	620
19/01	PbWO_4	48.8/48.5	68.1/67.5	74.2/74.3
6/03	$\text{PbWO}_4 + 400 \text{ ppm PbF}_2$	59.3/55.6	71.7/65.6	74.4/71.0
8/03	$\text{PbWO}_4 + 4000 \text{ ppm PbF}_2$	64.8/62.8	71.7/71.7	75.2/75.0
9/03	$\text{PbWO}_4 + 1000 \text{ ppm Gd}_2\text{O}_3 + 2000 \text{ ppm PbF}_2$	63.9/62.4	71.8/71.1	75.2/75.0

Таким образом, спектры фотолюминесценции легированных и солегированных разными примесями кристаллов PWO демонстрируют наличие ярко выраженной «зеленой» компоненты свечения (рис. 3.11 и 3.12). Как упоминалось выше в данном разделе, «зеленую» полосу люминесценции в вольфрамите свинца обычно связывают со свечением на дефектах кристаллической структуры типа WO_3 . Введение ионов фтора в структуру вольфрамата свинца предполагает замещение ионов кислорода в оксианионном комплексе WO_4^{2-} в связи с близкими значениями ионных радиусов (1.38 \AA для O^{2-} и 1.31 \AA для F^-) и одинаковой электронной конфигурацией ионов. В результате существенной гибридизации $2p$ состояний F и $2p$ состояний O в группе WO_4 может формироваться центр (WO_3F) [19]. Если предположить наличие свинцовых вакансий V_{Pb} в матрице PbWO_4 , то замещение ионами фтора положений кислорода F'_{O} будет создавать избыток положительного заряда в кислородной подрешетке. Электронейтральность в таком случае будет достигаться формированием дипольных комплексов типа $[2\text{F}'_{\text{O}} - V''_{\text{Pb}}]$ за счет катионных вакансий V''_{Pb} [18].

На основе представленных результатов, можно заключить, что встраивание атомов фтора в кристаллическую решетку PbWO_4 непосредственно формирует центр свечения (WO_3F) , отвечающий за «зеленую» полосу люминесценции и вызывает ее смещение, поскольку именно при наибольших концентрациях фтора в кристаллах наблюдается смещение в длинноволновую область спектра. Вероятно, центры (WO_3F) образуются путем компенсации кислородных вакансий V_{O} ионами F^- в тетраэдрических комплексах $(\text{WO}_4)^{2-}$.

3.2.3. Температурная зависимость люминесценции монокристаллов $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Eu}$

Исследование влияния примеси фтора продолжим изучением люминесценции солегированных кристаллов $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Eu}$ в температурной области 10–300 К. Из всей серии легированных кристаллов вольфрамата свинца данный образец отличается наиболее высокой радиационной стойкостью.

Солегирование PbWO_4 фтором и европием приводит к появлению дополнительной полосы люминесценции во всем температурном диапазоне измерений (10–300 К). Эта полоса наблюдается как плечо с максимумом при 2.25 эВ (~550 нм) от основного пика, расположенного при 2.45 эВ (~505 нм) (рис. 3.13) при энергии возбуждения люминесценции ниже края фундаментального поглощения (3.9 эВ).

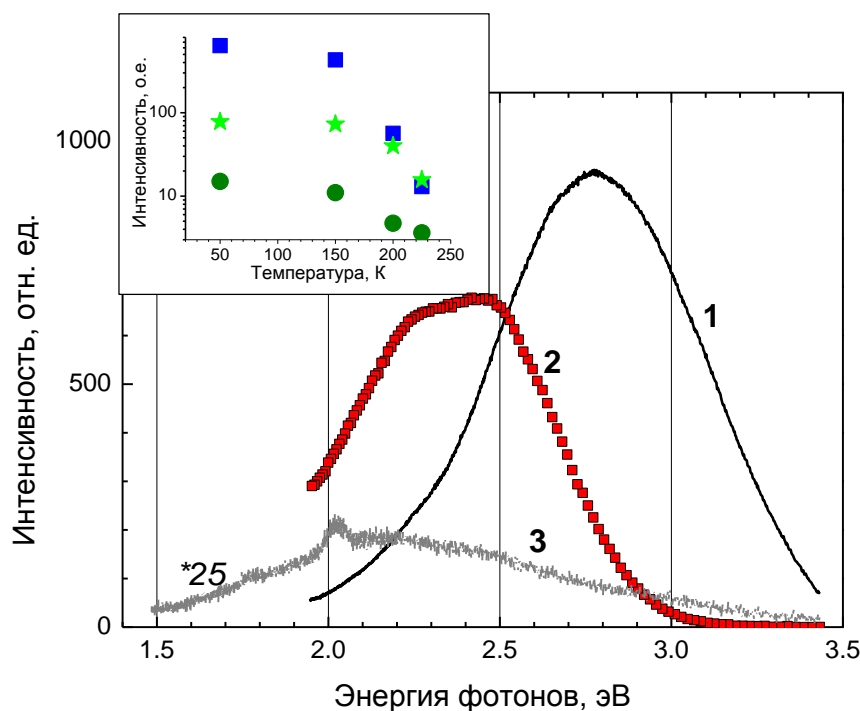


Рис. 3.13. Спектры люминесценции $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Eu}$ при $E_{\text{возб}} = 4.45$ эВ, $T = 50$ К (кривая 1) и $E_{\text{возб}} = 3.9$ эВ, $T = 50$ К (кривая 2); $T = 300$ К (кривая 3). На вставке - температурная зависимость площади под гауссианами «синей» (квадратики) и «зеленой» (звездочки для полосы при 2.25 эВ и кружочки для полосы при 2.45 эВ) люминесценции, полученной при $E_{\text{возб}} = 4.45$ эВ.

При возбуждении на краю фундаментального поглощения (4.45 эВ) «синяя» полоса с максимумом при 2.80 эВ (~440 нм) появляется и доминирует в спектре, тогда как вклад двух «зеленых» полос (2.45 и 2.25 эВ) в суммарную интенсивность небольшой. Этот спектр может быть аппроксимирован тремя гауссианами с максимумами при 2.82, 2.57 и 2.31 эВ (рис. 3.14а). В отличие от результатов, представленных в работе [18], для $\text{PbWO}_4:\text{F}$ мы не наблюдаем полосу люминесценции в УФ области. Небольшая концентрация европия проявляется в узкой слабой

полосе при 2.02 эВ (615 нм), которая наблюдалась только при комнатной температуре при возбуждении как до области фундаментального поглощения, так и в самой области ФП (рис. 3.13).

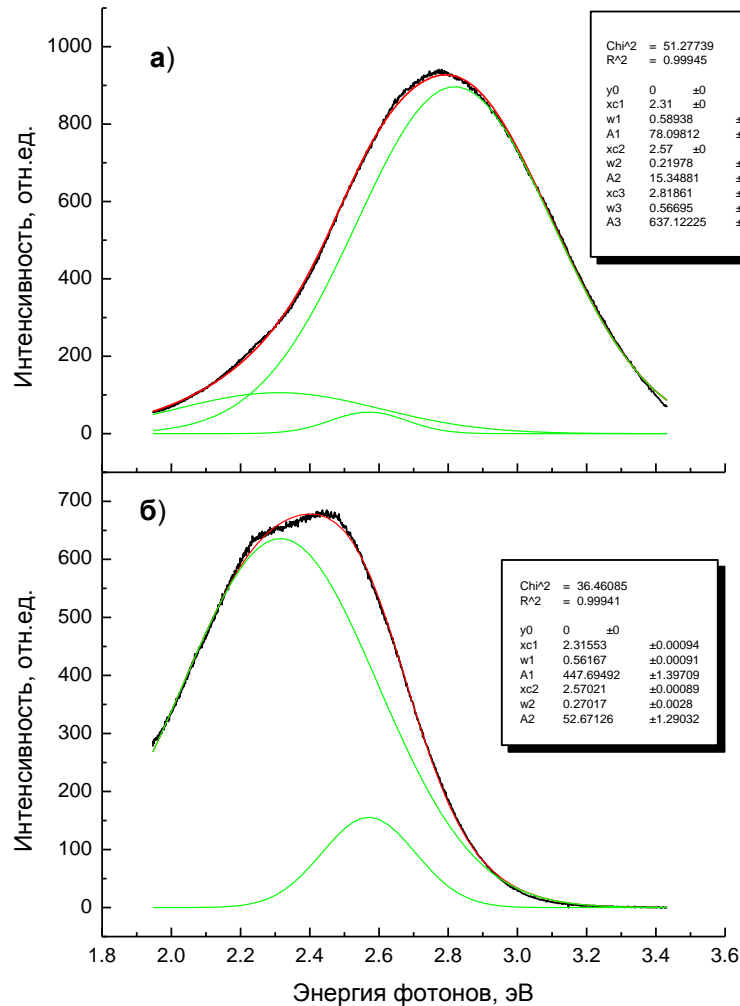


Рис. 3.14. Разложение на Гауссовы компоненты спектра люминесценции (а – $E_{\text{возб}} = 4.45$ эВ, б – $E_{\text{возб}} = 3.9$ эВ) $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Eu}$, $T = 50$ К.

Температурная зависимость площади под гауссианами представлена на вставке рис. 3.13. Для всех трех полос наблюдается температурное тушение, однако интенсивность «синей» полосы (2.82 эВ) уменьшается в 50 раз в температурной области 50–225 К, тогда как интенсивность полос при 2.45 и 2.25 эВ уменьшается только в 4.81 и 4.34 раза, соответственно. Это демонстрирует, что «синяя» и «зеленая» полосы люминесценции связаны с разным типом центров свечения. Действительно, «синяя» полоса является собственным свечением кристалла и в значительном количестве работ ее приписывают автолокализованному экситону в комплексе WO_4^{2-} (см. обзор [2]). Полоса «зеленой» люминесценции при 2.45 эВ известна своей дефектной природой и приписывается центру WO_3 или примеси молибдена [2].

Легирование фтором существенно уменьшает эффективность создания экситонов из разделенных электрон-дырочных пар в вольфрамате свинца, что хорошо демонстрирует рис. 3.15, на котором представлены спектры возбуждения «синей» полосы люминесценции для нелегированного и солегированного фтором и европием образцов PbWO_4 .

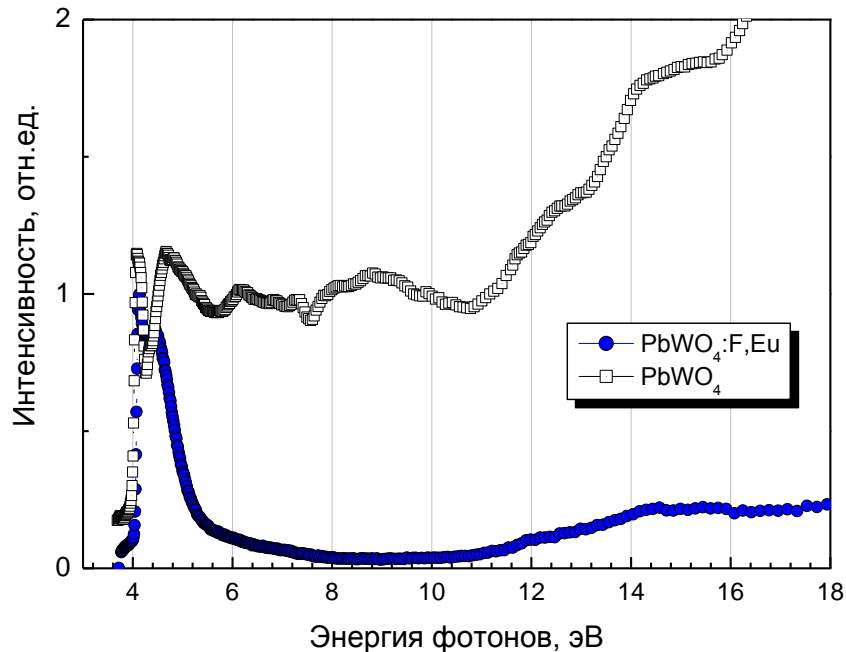


Рис. 3.15. Спектры возбуждения «синей» полосы люминесценции для кристаллов PbWO_4 , $T = 10 \text{ K}$.

Спектры возбуждения «синей» люминесценции подтверждают экситонную природу этой полосы (рис. 3.15, 3.16). Интенсивный рост выхода люминесценции совпадает с увеличением коэффициента поглощения (4.0–4.15 эВ), что связано с образованием экситона при электронном переходе $6s^2-6s6p$ в ионе Pb^{2+} [137]. Максимум экситонного поглощения появляется в спектре возбуждения «синей» люминесценции в виде провала в области 4.25 эВ. С дальнейшим ростом энергии возбуждения разделенные носители заряда появляются в зоне проводимости и валентной зоне, что вызывает уменьшение выхода «синей» люминесценции. Действительно, для разделенных электронов и дырок также существует возможность быть захваченными конкурирующими (излучательными или безизлучательными) центрами [171].

Полосы «зеленой» люминесценции при 2.45 и 2.25 эВ имеют дефектную природу и спектры возбуждения подтверждают этот вывод. Эти полосы сильно перекрываются, поэтому представленный на рис. 3.16 (кривая 1) спектр возбуждения является суперпозицией спектров возбуждения обеих полос «зеленой» люминесценции. Наблюдалась широкая полоса возбуждения ниже области фундаментального поглощения; ее интенсивность понижается с началом области фундаментального поглощения. Такое поведение также наблюдается для возбуждения полосы «зеленой» люминесценции в нелегированном PbWO_4 (кривая 2 на

рис. 3.16). Однако, для $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Eu}$ полоса возбуждения шире и более интенсивная в низкоэнергетической области по сравнению с нелегированным PbWO_4 . В работе [243] показано, что полоса возбуждения «зеленой» люминесценции имеет сложную структуру даже для нелегированного PbWO_4 и состоит из двух полос – полосы с низкой интенсивностью с максимумом при ~ 3.8 эВ и полосы с высокой интенсивностью с максимумом при ~ 4.1 эВ. Таким образом, напрашивается вывод, что примесь фтора вызывает заметное увеличение относительной интенсивности низкоэнергетической полосы возбуждения.

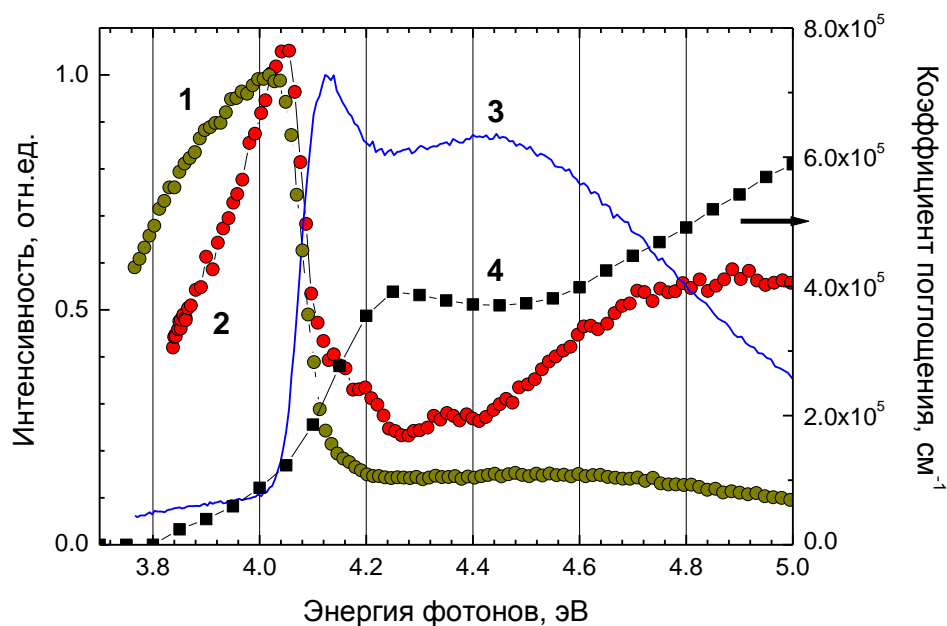


Рис. 3.16. Спектры возбуждения люминесценции для «зеленой» полосы, $E_{\text{свеч}} = 2.18$ эВ для $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Eu}$ (кривая 1) и нелегированного PbWO_4 (кривая 2) и «синей» полосы, $E_{\text{свеч}} = 2.88$ эВ для $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Eu}$ (кривая 3), $T = 50$ К. Спектр поглощения $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Eu}$ (кривая 4) рассчитан из отражения с использованием соотношений Крамера-Кронига, $T = 50$ К.

Как было показано выше в данной главе, введенный в матрицу PbWO_4 ион фтора занимает положение кислорода и, следовательно, в легированном фтором вольфрамате свинца образуются дефектные центры WO_3F . Мы предполагаем, что образование таких центров проявляется в появлении дополнительной длинноволновой полосы «зеленой» люминесценции при 2.25 эВ. Следует отметить, что электронные состояния фтора не участвуют в формировании области вблизи запрещенной зоны в $\text{PbWO}_4:\text{F}$ [196]. Таким образом, можно предположить, что роль фтора состоит в возмущении дефектного центра свечения WO_3 , что вызывает образование полосы люминесценции при 2.25 эВ.

Температурная зависимость спектров возбуждения «синей» и «зеленой» люминесценции представлена на рис. 3.17. Для того, чтобы исключить вклад «зеленой» люминесценции в спектры возбуждения «синей» люминесценции, последняя была измерена при энергии 2.88 эВ,

которая соответствует высокоэнергетическому крылу «синей» полосы. Отсутствие сигнала в спектрах возбуждения «синей» люминесценции в области прозрачности при низких температурах (до 150 К) показывает, что возбуждение «зеленой» люминесценции дает незначительный вклад. При более высоких температурах (200–300 К) возбуждение «синей» люминесценции было также отделено от медленной «зеленой» с использованием техники временного окна; измерения проводились во временном интервале 4–14 нс после импульсного возбуждения синхротронным излучением.

В свою очередь для исключения вклада «синей» люминесценции спектры возбуждения «зеленой» люминесценции измерялись при $E_{\text{свеч}} = 2.18$ эВ, которая соответствует низкоэнергетическому крылу «зеленой» полосы. Следовательно, спектры возбуждения «зеленой» люминесценции представляют суперпозицию спектров возбуждения полос при 2.25 и 2.45 эВ без существенного вклада «синей» полосы.

Край возбуждения «синей» (собственной) люминесценции смещается в низкоэнергетическую область с ростом температуры от ЛНТ до РТ. Подобное поведение можно объяснить смещением края фундаментального поглощения, которое подчиняется правилу Урбаха [134]. Полоса возбуждения «зеленой» люминесценции также смещается в низкоэнергетическую область с ростом температуры от ЛНТ до 150 К. Однако при более высоких температурах эта полоса расширяется и перекрывается с полосой возбуждения «синей» люминесценции. При температурах выше 200 К наблюдается сложная структура полосы возбуждения «зеленой» люминесценции с двумя максимумами: более интенсивным при 3.85 эВ и менее интенсивным при 4.05 эВ. Моделирование температурной зависимости квантового выхода, описанное в работе [243], учитывало конкуренцию каналов переноса энергии к собственным и дефектным центрам люминесценции. Однако это моделирование не дает возможности описать неэлементарный профиль спектров возбуждения «зеленой» люминесценции. Чтобы промоделировать температурную зависимость люминесценции $\text{PbWO}_4:\text{F},\text{Eu}$ нами проведено дальнейшее развитие модели в представлении существования двух, связанных с дефектами полос поглощения, локализованных около края ФП.

Температурная зависимость края ФП подчиняется правилу Урбаха:

$$\alpha(\omega, T) = \alpha_0 \times \exp\left(-\frac{2\sigma_0}{\omega_0} \times \tanh\left(\frac{\omega_0}{2k_B T}\right) \times (E_0 - \omega)\right) \quad (3.3)$$

Параметры для этого уравнения были определены в работе [134] и равны: $E_0 = 4.33$ эВ; $\omega_0 = 0.032$ и $\sigma_0 = 0.82$.

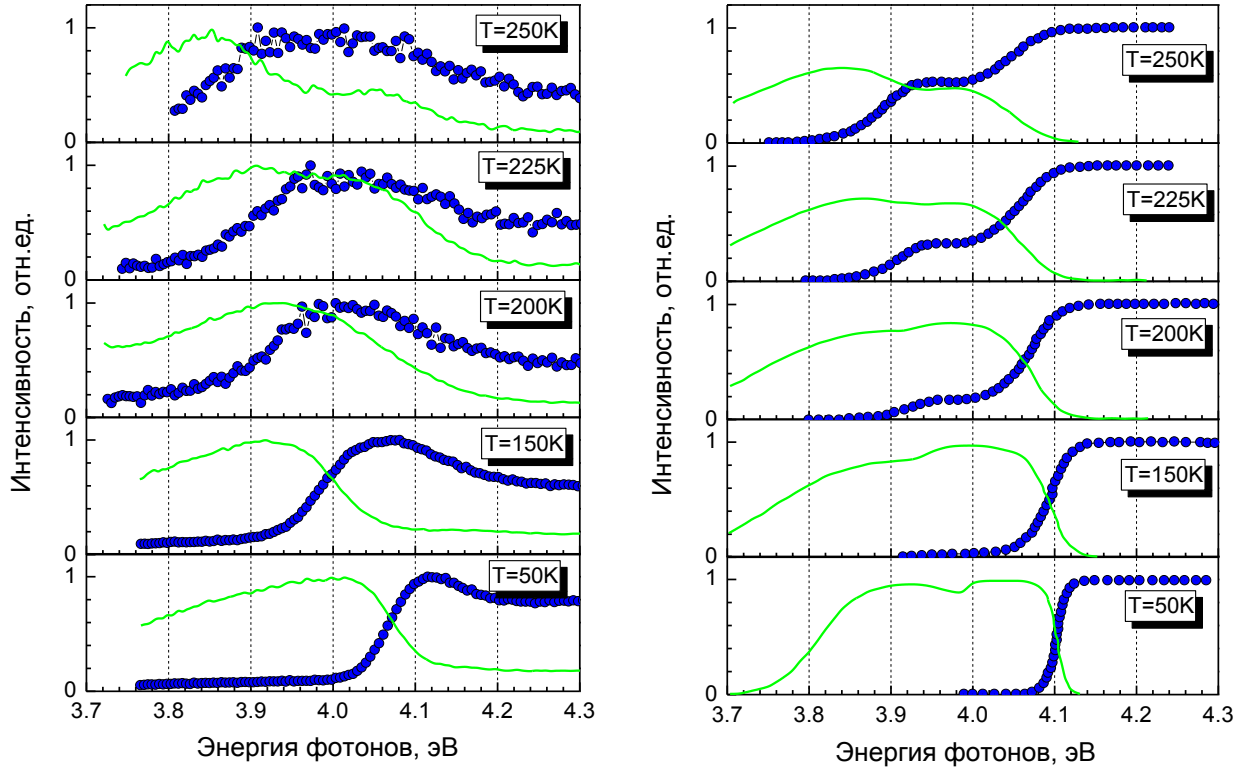


Рис. 3.17. Температурная зависимость экспериментальных (левая панель) спектров возбуждения люминесценции для $\text{PbWO}_4:\text{F,Eu}$ для «синей» полосы, $E_{\text{свеч}} = 2.88$ эВ (открытые кружочки) и «зеленой» полосы, $E_{\text{свеч}} = 2.18$ эВ (линия) и рассчитанных (правая панель) $\eta(\omega, T)$ (открытые кружочки) и $\eta_d(\omega, T)$ (линия) для следующих параметров: $E_1 = 3.92$ эВ, $E_2 = 4.05$ эВ; $\alpha_1 = 10 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_2 = 90 \text{ см}^{-1}$; $\omega_1 = 1.8$ эВ, $\omega_2 = 0.2$ эВ.

Полосы поглощения дефектов характеризуются двумя гауссианами, которые расширяются с ростом температуры, тем не менее, энергетическое положение максимумов полос не смещается с температурой. Эти уровни были представлены следующим уравнением:

$$\alpha_d(\omega, T) = \alpha_1 \times \frac{\exp\left(\frac{-(\omega - E_1)^2}{\omega_1 k_B T}\right)}{\sqrt{\pi(\omega_1 k_B T)}} + \alpha_2 \frac{\exp\left(\frac{-(\omega - E_2)^2}{\omega_2 k_B T}\right)}{\sqrt{\pi(\omega_2 k_B T)}}, \quad (3.4)$$

где α_1 и α_2 - коэффициенты поглощения для данных дефектов; E_1 и E_2 - энергетические положения максимумов связанной с дефектами полосы поглощения; ω_1 и ω_2 определяют ширину таких полос поглощения, связанных с дефектами. Таким образом, температурная зависимость фундаментального и дефектного поглощения может быть представлена как на рис. 3.18.

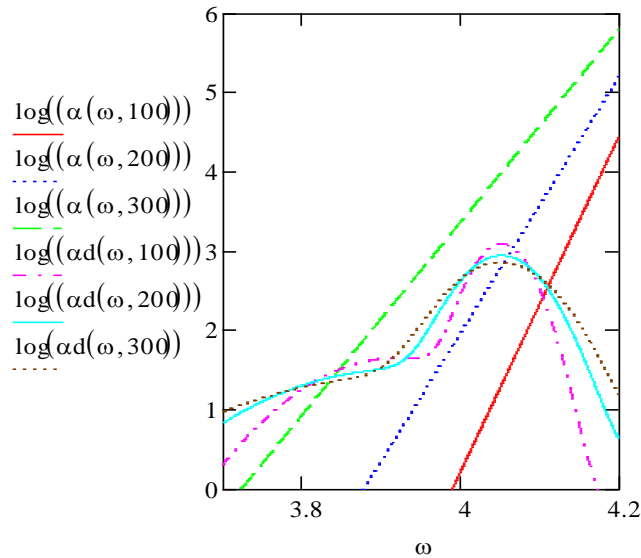


Рис. 3.18. Рассчитанная температурная зависимость фундаментального и «дефектного» поглощения для PbWO_4 .

Доля падающего излучения, которое поглощается матрицей кристалла $\eta(\omega, T)$ или дефектами $\eta_d(\omega, T)$, зависит от температуры и может быть представлена следующими уравнениями:

$$\eta(\omega, T) = \frac{\alpha(\omega, T)}{\alpha_d(\omega, T) + \alpha(\omega, T)} \times (1 - \exp(-(\alpha_d(\omega, T) + \alpha(\omega, T)) \times d)) \quad (3.5)$$

$$\eta_d(\omega, T) = \frac{\alpha_d(\omega, T)}{\alpha_d(\omega, T) + \alpha(\omega, T)} \times (1 - \exp(-(\alpha_d(\omega, T) + \alpha(\omega, T)) \times d)), \quad (3.6)$$

где d – толщина кристалла.

Квантовый выход в области ниже области фундаментального поглощения и на краю этой области демонстрирует синбатное поведение с коэффициентом поглощения. Таким образом, квантовый выход для собственной и связанной с дефектами люминесценции может быть оценен из $\eta(\omega, T)$ и $\eta_d(\omega, T)$ соответственно.

Результат моделирования представлен на рис. 3.17, правая колонка. Моделирование воспроизводит изменение с температурой профиля спектра возбуждения собственной «синей» и связанной дефектами «зеленой» люминесценции. Низкоэнергетическое смещение края фундаментального поглощения с ростом температуры приводит к появлению дублета в $\eta_d(\omega, T)$ спектра возбуждения. В то же время, интенсивность связанной с дефектами полосы при 4.05 эВ уменьшается, что также согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, исследованы люминесцентные свойства $\text{PbWO}_4:\text{F}, \text{Eu}$ в температурном диапазоне 10–300 К. Наблюдалась новая полоса люминесценции при 2.25 эВ, которую мы приписываем дефектным центрам WO_3F . Температурное изменение полос возбуждения собственной люминесценции и люминесценции, связанной с дефектами, промоделировано в

предположении существования двух связанных с дефектами полос поглощения, локализованных вблизи края фундаментального поглощения.

3.2.4. Влияние примеси фтора на кинетики затухания люминесценции и формирование ловушек в PbWO_4

В настоящей части диссертации представлены результаты сравнительного анализа изучения люминесцентных свойств легированных примесью фтора двух серий образцов, выращенных методом Чохральского, но в разных технологических лабораториях (серия Л, образцы 19/01 и 8/03 и серия Х, образцы 01/06 и 02/06, детали смотри в главе 2).

Температурные зависимости спектрального состава люминесценции как для беспримесных образцов PbWO_4 , так и для образцов, легированных фтором представлены на рис. 3.19. Отметим, что энергия возбуждения люминесценции – 13.7 эВ заведомо превышает ширину запрещенной зоны кристалла – 4.6 эВ [137]. При такой энергии возбуждения возможно создание разделенных электрон-дырочных пар, которые в дальнейшем могут быть захвачены на центры, отвечающие как за «синюю», так и за «зеленую» полосы люминесценции. Положение максимума и ширина на полувысоте (FWHM) полос свечения для ряда температур представлены в табл. 3.8.

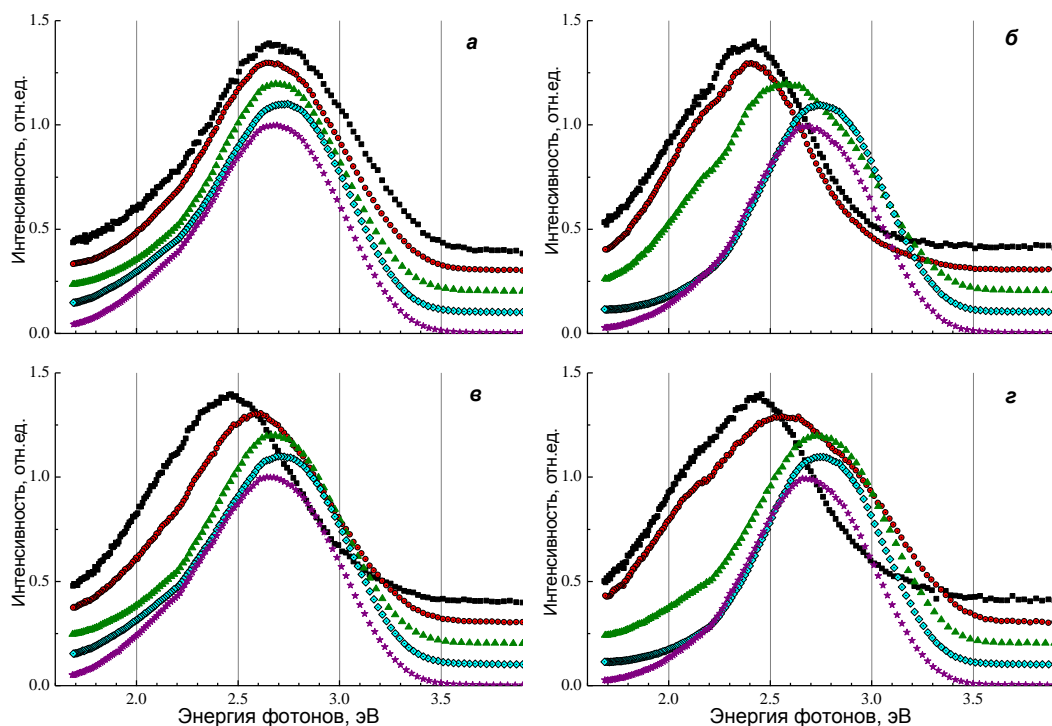


Рис. 3.19. Спектры люминесценции кристаллов PbWO_4 (а, б) и $\text{PbWO}_4:\text{F}$ (в, г) серий Х (а, в) и Л (б, г); $T = 10$ (звездочки), 60 (ромбы), 120 (треугольники), 200 (кружочки) и 260 К (квадраты).

Для беспримесного кристалла PbWO_4 серии X (рис. 3.19,а) во всей области температур доминирует «синяя» полоса свечения при незначительном вкладе «зеленой». Вклад последней наблюдается в виде низкоэнергетического плеча полосы свечения. Отметим, что доминирование «синей» компоненты в спектре люминесценции свидетельствует о низкой концентрации структурных дефектов и высоком структурном совершенстве кристаллической решетки образцов PbWO_4 серии X.

Для беспримесного кристалла PbWO_4 из серии Л (рис. 3.19,б) при температурах выше 200 К спектр люминесценции характеризуется выраженной «зеленой» полосой люминесценции. При дальнейшем уменьшении температуры спектр смещается в высокоэнергетическую область и начинает доминировать полоса собственной «синей» люминесценции. Наблюдаемое смещение максимума люминесценции связано с изменением относительного вклада в спектр двух составляющих полос.

Таблица 3.8. Положение максимумов полос люминесценции ($E_{\text{макс}}$) и их ширина на полувысоте (FWHM) (в эВ) для исследованных образцов при разных температурах.

Т, К	PbWO_4 (X)		PbWO_4 (Л)		$\text{PbWO}_4:\text{F}$ (X)		$\text{PbWO}_4:\text{F}$ (Л)	
	$E_{\text{макс}}$	FWHM	$E_{\text{макс}}$	FWHM	$E_{\text{макс}}$	FWHM	$E_{\text{макс}}$	FWHM
10	2.65	0.77	2.65	0.73	2.65	0.79	2.67	0.7
60	2.75	0.76	2.75	0.7	2.72	0.78	2.75	0.7
120	2.7	0.74	2.6	0.91	2.65	0.74	2.72	0.78
200	2.65	0.78	2.4	0.73	2.6	0.81	2.57	1.09
250	2.65	0.82	2.4	0.75	2.45	0.78	2.45	0.76

Легирование кристаллов ионами F^- приводит к изменению спектрального состава люминесценции для кристаллов обеих серий. Наблюдаемые изменения наиболее выражены в области температур от 260 до 120 К, тогда как при дальнейшем понижении температуры до 10 К влияние легирования на спектральный состав люминесценции менее заметно. Для $\text{PbWO}_4:\text{F}$ (X) происходит смещение максимума спектра люминесценции в низкоэнергетическую область (рис. 3.19,в). Для $\text{PbWO}_4:\text{F}$ (Л) наоборот максимум спектра люминесценции смещается в высокоэнергетическую область по сравнению с беспримесным образцом (рис. 3.19,г). Следует отметить, что температурные зависимости спектрального состава для легированных образцов похожи, несмотря на различия спектрального состава и смещения максимумов в случае беспримесных кристаллов.

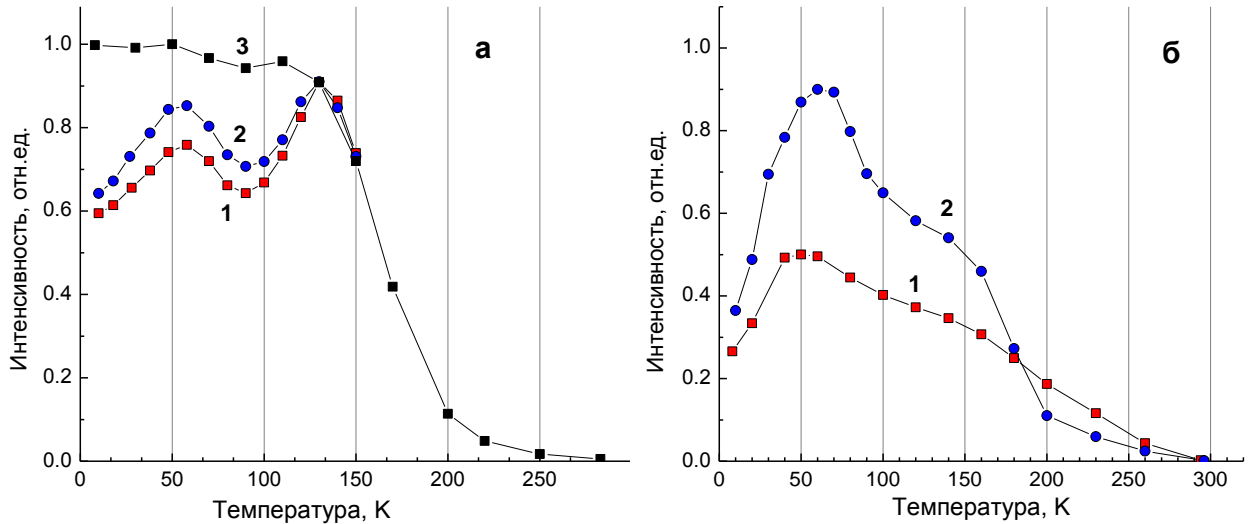


Рис. 3.20. Температурные зависимости интенсивности люминесценции кристаллов PbWO₄ (1) и PbWO₄:F (2), серий X (а) и Л (б); $E_{\text{возб}} = 13.8$ эВ; 3 - измерения для PbWO₄ при $E_{\text{возб}} = 4.1$ эВ.

Температурные зависимости интенсивности люминесценции приведены на рис. 3.20. Значения интенсивностей были получены путем интегрирования сигнала люминесценции по всему энергетическому диапазону измерения спектра (1.6–4.0 эВ) при заданных температурах. При возбуждении люминесценции в области экситонного пика (4.1 эВ) температурная зависимость имеет выраженный рост в области 300–140 К с выходом на плато при дальнейшем понижении температуры (рис. 3.20а, кривая 3). Такая зависимость связана с процессом внутрицентрового температурного тушения и может быть описана с использованием формулы Мотта [244]. С помощью данной формулы была рассчитана энергия активации процесса (147 ± 11 мэВ). Отметим, что при возбуждении в экситонном пике в спектре люминесценции присутствует только полоса собственной люминесценции. При повышении энергии возбуждения характер зависимости усложняется, появляются два максимума при 150 и 60 К. При низких (10 К) температурах интенсивность люминесценции заметно ослабляется. Легирование фтором практически не влияет на температурную зависимость интенсивности люминесценции.

Основные особенности зависимости интегральной интенсивности люминесценции от температуры, наблюдаемые в кристаллах серии X, характерны и для серии Л (рис. 3.20,б). Действительно, пик при 60 К также явно выражен, тогда как пик при 150 К представлен в виде плеча. Наблюдается более выраженный спад в области низких температур. Интенсивность люминесценции образца PbWO₄:F также выше, чем PbWO₄ в области 150–10 К.

Кривые затухания люминесценции исследованных кристаллов, измеренные при $E_{\text{возб}} = 13.8$ эВ, $E_{\text{люм}} = 2.75$ эВ для температур 230 и 300 К, представлены на рис. 3.21. Для

аппроксимации кривых затухания использовалась функция $I(t) = y_0 + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$, где τ_1 и τ_2 – времена затухания быстрой и медленной компонент люминесценции, A_1 и A_2 – амплитуды соответствующих компонент. Полученные времена затухания для разных образцов представлены в табл. 3.9.

Таблица 3.9. Времена затухания люминесценции (нс) исследованных образцов, полученные из аппроксимации суммой двух экспонент для температур 230 и 300 К.

Время, нс	PbWO ₄ (X)		PbWO ₄ (Л)		PbWO ₄ :F (X)		PbWO ₄ :F (Л)	
	230 К	300 К	230 К	300 К	230 К	300 К	230 К	300 К
τ_1	11.3	2.9	25.6	2.5	13.2	1.8	23.3	1.7
τ_2	77.6	1.4	953.3	124.9	319.3	13.8	500.7	14.6

Наличие двух компонент может быть связано с температурным тушением люминесценции PbWO₄ в области 230–300 К. Также в полученные кривые дают вклад как полоса «синей» люминесценции, которая обладает более быстрой кинетикой затухания люминесценции (единицы и десятки нс), так и полоса «зеленой» люминесценции, для которой характерны более медленные времена (более 1 мкс) [2,167].

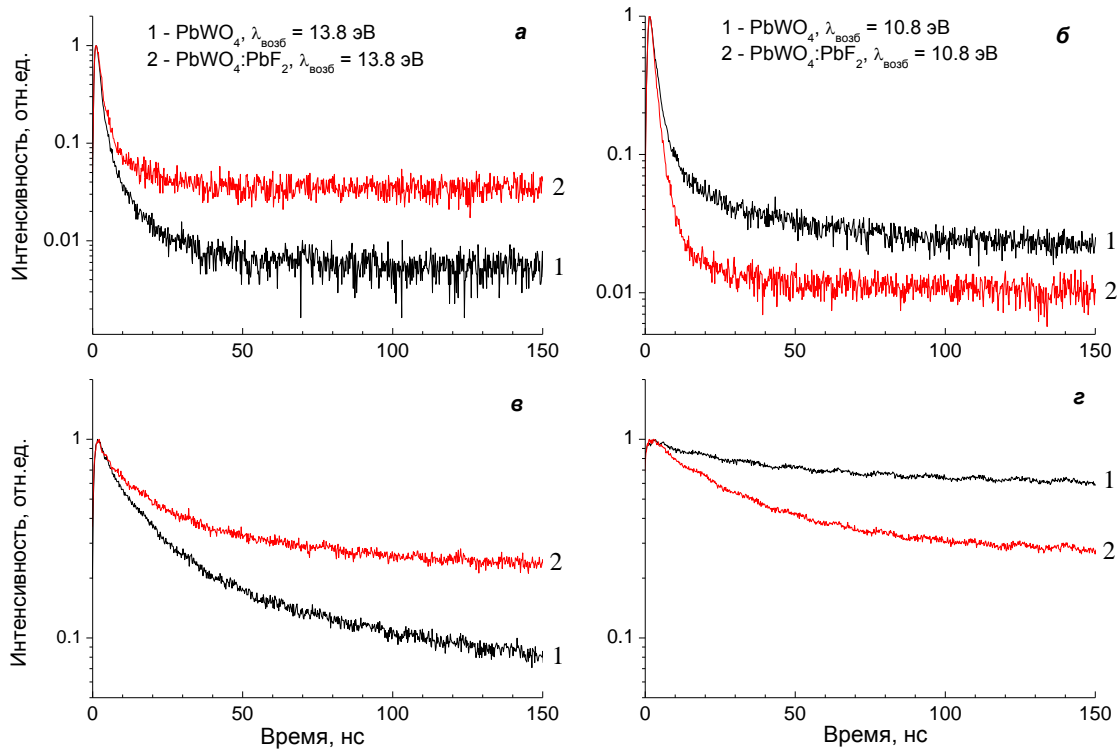


Рис. 3.21. Кинетики затухания люминесценции кристаллов PbWO₄ (кривая 1) и PbWO₄:F (кривая 2) серий X (а, в) и Л (б, г); $T = 300$ (а, б) и 230 К (в, г).

Для образца PbWO_4 (X) наблюдается более быстрая кинетика затухания. Это согласуется со спектральным составом люминесценции образца, где доминирует «синяя» компонента. Образец PbWO_4 (Л) характеризуется более медленной кинетикой затухания, что также коррелирует со спектром люминесценции, где максимум свечения соответствует положению «зеленой» полосы. Влияние легирования на кинетики затухания люминесценции разнонаправленное: происходит увеличение времен затухания у образцов серии X (рис. 21, а и в) и уменьшение – у образцов серии Л (рис. 3.21, б и г). При этом кинетики затухания легированных фтором образцов из разных серий похожи.

ТСЛ кристаллов PbWO_4 и $\text{PbWO}_4:\text{F}$ представлены на рис. 3.22. Перед измерением ТСЛ образцы в течение 5 минут облучались при температуре 10 К фотонами энергии 11 эВ. Спектры регистрировались при $E_{\text{люм}} = 2.5$ эВ ($\lambda = 500$ нм), что дало возможность наблюдать пики ТСЛ, высвечивающиеся как через «синюю», так и через «зеленую» полосы свечения PbWO_4 .

Согласно спектрам ТСЛ для образцов серии X (рис. 3.22,а) фтор практически не влияет на существующие в кристалле ловушки. Пики при 50 и 104 К присутствуют в спектрах как легированного фтором, так и номинально чистого образцов, их положение и интенсивность при этом не меняются. Дополнительный низкоинтенсивный пик при 165 К наблюдается только в спектре ТСЛ легированного фтором образца.

Пик при 50 К обычно связывают с электронным центром $(\text{WO}_4)^{3-}$ [156]. Пик при 104 К приписывается комплексному центру $(\text{WO}_4)^{3-}-\text{A}^{3+}$ [150], где A^{3+} – ион редкоземельной примеси. Согласно данным химического анализа, в кристаллах PWO (X) присутствует примесь иттрия (см. табл. 2.5 в главе 2), поэтому можно предположить взаимосвязь пика ТСЛ с наличием этой примеси. Аппроксимация двух интенсивных пиков с использованием приближения кинетики первого порядка [245] позволила определить энергии активации ловушек, ответственных за два наиболее интенсивных пика – 65 и 129 мэВ. Низкоинтенсивный пик при 165 К наблюдается только в спектре ТСЛ легированного фтором образца и может быть связан с присутствием этого элемента в структуре PbWO_4 .

Для кристаллов серии Л влияние фтора на спектры ТСЛ более выражено (рис. 3.22,б). Помимо наблюдавшихся для образцов серии X пиков в области 40–140 К в ТСЛ PbWO_4 (Л) присутствует широкий неэлементарный пик в области 150–240 К. На основе исследований с использованием метода ЭПР было показано [176], что пики в этой области температур связываются с наличием кислородных вакансий в структуре PbWO_4 ($\text{Pb}^+-\text{V}_\text{O}$). Отметим, что для $\text{PbWO}_4:\text{F}$ (Л) интенсивность пиков в этой области температур существенно уменьшается. Действительно, в спектре ТСЛ наблюдаются низкоинтенсивные пики с максимумами при 162, 179 и 195 К.

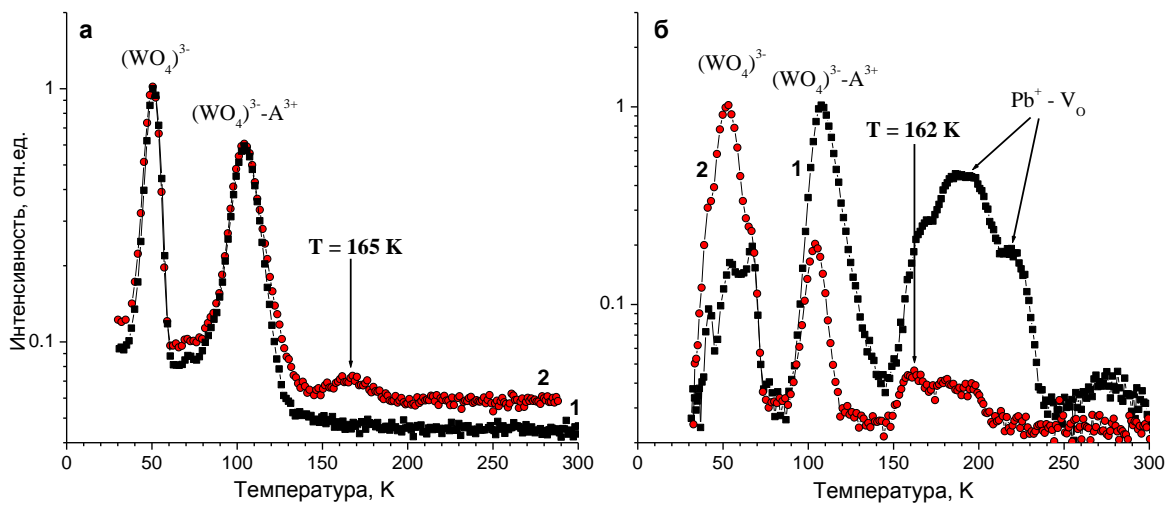


Рис. 3.22. Спектры ТСЛ для PbWO_4 (1) и $\text{PbWO}_4:\text{F}$ (2) серий X (а) и Л (б).

Экспериментальные результаты показывают, что в зависимости от ростовой лаборатории номинально беспримесные кристаллы вольфрамата свинца могут обладать заметно отличающимися люминесцентными свойствами. Для исследованных кристаллов это проявилось в спектральном составе люминесценции, кинетиках затухания, а также в кривых ТСЛ. Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что PbWO_4 (Л) характеризуется наличием структурных дефектов в виде кислородных вакансий. Кроме того, в кристаллах обеих серий присутствуют ионы редкоземельной примеси, что приводит к появлению пика ТСЛ при 104 К. Для кристалла PbWO_4 (X) наблюдается преимущественно собственная люминесценция, без заметного вклада люминесценции на дефектах структуры, а также отсутствуют пики ТСЛ в области 120–300 К, которые связаны с дефектами структуры или с примесью молибдена [156,176]. Таким образом, можно сделать вывод о низкой концентрации структурных дефектов в этом образце.

Отметим, что пик при 50 К характерен для большинства исследованных кристаллов PbWO_4 и связан с захватом электрона на регулярном оксианионном комплексе. Наличием такой ловушки можно объяснить уменьшение интенсивности люминесценции в области 60–10 К (рис. 3.20), поскольку ловушки являются дополнительным каналом релаксации для возбужденных в зону проводимости электронов. Уменьшение интенсивности люминесценции при низких температурах не наблюдается при возбуждении в экситонном пике (рис. 3.20, кривая 3). Происходит прямое создание экситонов, тогда как разделенные электронно-дырочные пары при таком возбуждении не создаются. Наличие ловушки в PbWO_4 , не связанной с примесями или дефектами структуры, негативно отразится на световом выходе сцинтилляций при низких температурах, что важно в свете потенциального использования данного кристалла

в экспериментах по регистрации редких событий при сверхнизких температурах (см. раздел 3.3). Легирование фтором приводит к заметному изменению люминесцентных свойств исследованных кристаллов. При этом спектральный состав, кинетики затухания, а также кривые ТСЛ для образцов, легированных фтором, схожи.

Как было показано выше, комплекс WO_3F характеризуется появлением дополнительной полосы в «зеленой» области спектра, которая имеет существенное спектральное перекрытие с полосой люминесценции, связанной с наличием структурных дефектов. Эта полоса наблюдалась как плечо с максимумом при 2.25 эВ (~ 550 нм) от основного пика при 2.45 эВ (~ 505 нм). Для кристаллов серии X появление центра люминесценции WO_3F приводит к смещению спектра люминесценции в длинноволновую область. Отсутствие пиков ТСЛ, характерных для кристаллов с кислородными вакансиями, подтверждает существование данного центра свечения.

Для $PbWO_4:F$ серии Л интенсивность пиков ТСЛ в области 140–240 К заметно ниже по сравнению с нелегированным образцом. Так, относительно пика при 104 К интенсивность высокотемпературных пиков ТСЛ снизилась в 2.5 раза. Уменьшение количества кислородных вакансий, ответственных за пики ТСЛ в области 140–240 К, может быть связано с залечиванием дефектов кристаллической структуры путем формирования комплексов WO_3F . На основе данных по интенсивности люминесценции (рис. 3.20,б) можно говорить об увеличении интенсивности свечения в температурном диапазоне 10–150 К в образцах, легированных фтором. Аналогичный эффект наблюдается и для образцов серии X, хотя менее выраженный.

На основе полученных результатов можно ожидать увеличение светового выхода сцинтилляций для $PbWO_4:F$ при низких температурах при использовании данного материала в криогенных фонон–сцинтилляционных детекторах. Данное предположение будет проверено в части 3.3 данной главы, где представлена зависимость выхода сцинтилляций от температуры для кристаллов $PbWO_4$ серии Л. Ее основные особенности воспроизводятся в температурной зависимости люминесценции при ВУФ–возбуждении (рис. 3.20,б). Это свидетельствует о том, что основные физические процессы, влияющие на изменение сцинтилляционных параметров кристалла с температурой, задействованы уже при возбуждении фотонами ВУФ-диапазона, энергия которых существенно ниже рабочих энергий сцинтилляционных кристаллов.

3.3. Эффект легирования и солегирования фтором на сцинтилляционные характеристики PbWO_4

Представив результаты влияния фтора на структурные, оптические и люминесцентные свойства, перейдем к исследованию зависимости сцинтилляционных параметров, в частности светового выхода, от присутствия разных примесей, в том числе фтора, в кристаллах PbWO_4 . В связи с применением данного вольфрамата в качестве сцинтиллятора и перспективами его использования для криогенных экспериментов, вопросу повышения световыхода уделяется много внимания. Далее будут показаны исследования светового выхода легированных и солегированных кристаллов PbWO_4 при низких температурах, а также кинетики затухания сцинтилляций.

3.3.1. Относительный световой выход PbWO_4 при $T = -25^\circ\text{C}$

Относительный световой выход сцинтилляционных детекторов PbWO_4 измерялся при температуре -25°C с использованием γ источников ^{57}Co и ^{137}Cs (детали см. в разделе 2.5.3). На рис. 3.23,а представлены энергетические спектры γ источников ^{57}Co и ^{137}Cs , измеренные для кристалла PbWO_4 , легированного F, Gd и Mo (10/03). Энергетическое разрешение для γ линии 662 кэВ ^{137}Cs получено $\text{FWHM} = 23\%$.

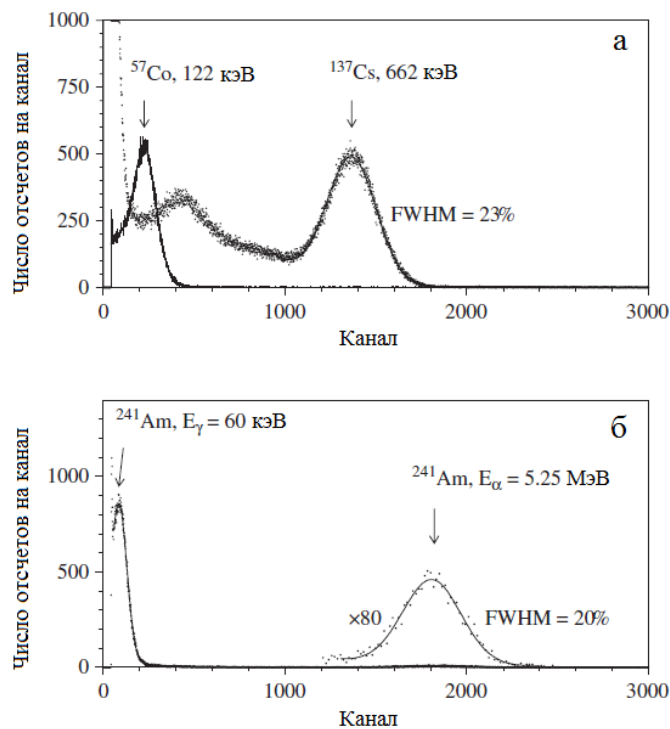


Рис. 3.23. Энергетические спектры, измеренные с помощью сцинтилляционного кристалла $\text{PbWO}_4(\text{F,Gd,Mo})$ (10/03) с источниками ^{57}Co и ^{137}Cs (а) и ^{241}Am (б) при -25°C .

Спектр, измеренный посредством α источника ^{241}Am , показан на рис. 3.23,б. Необходимо отметить, что даже γ пик с энергией 60 кэВ ^{241}Am все еще разрешается от шума ФЭУ. Энергетическое разрешение для этого пика равно FWHM $\sim 87\%$.

Образцы сцинтилляторов PbWO_4 были приготовлены из кристаллических буль. Значения световыхода представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Относительный световой выход образцов PbWO_4 .

Образец, примеси	Относительный световой выход
20/01 (нелегиров.)	1.00
6/03 (F)	0.94
8/03 (F)	0.98
9/03 (F, Gd)	0.81
7/03 (F, Eu)	0.73
13/03 (F, Eu)	0.92
10/03 (F, Gd, Mo)	2.98
11/03 (F, Gd, Mo)	1.92
12/03 (F, Gd, Mo)	1.35
14/03 (F, Eu, Mo)	1.83
15/03 (F, Eu, Mo, S)	1.73

Таким образом, был исследован световой выход при -25°C , то есть при рабочей температуре калориметра PANDA, для кристаллов PbWO_4 как беспримесных, так и легированных F, Eu, Mo, Gd и S. Солегирование кристаллов PWO молибденом улучшает световой выход приблизительно в 1.5-3 раза. Этот результат согласуется с литературными данными [172,225]. Относительный световой выход солегированных Eu кристаллов PWO остается на уровне 0.7-0.9 относительно нелегированного образца. Мы не наблюдали увеличения световыхода при легировании фтором в отличие от работ [18,20]. Это несоответствие можно объяснить разностью методов роста кристаллов PWO:F: Бриджмена в работах [18,20] и Чохральского в настоящей работе и в [195], где также не наблюдалось увеличения световыхода в PWO:F.

3.3.2. Температурная зависимость светового выхода и времени затухания кристаллических сцинтилляторов PbWO_4

Несмотря на то, что сцинтилляционные характеристики вольфрамата свинца были объектом исследования многочисленных работ, они в основном проводились в узком температурном диапазоне около RT и только в ряде случаев температурная область исследований расширялась до температур кипения жидкого азота [152,246,247]. В связи с перспективой использования кристаллов PbWO_4 для криогенных сцинтилляционных детекторов необходимо проведение исследований светового выхода при низких температурах. Рис. 3.24 представляет результаты наших измерений светового выхода сцинтилляций серии

нелегированных и легированных образцов вольфрамата свинца в широкой температурной области от 300 до 7 К.

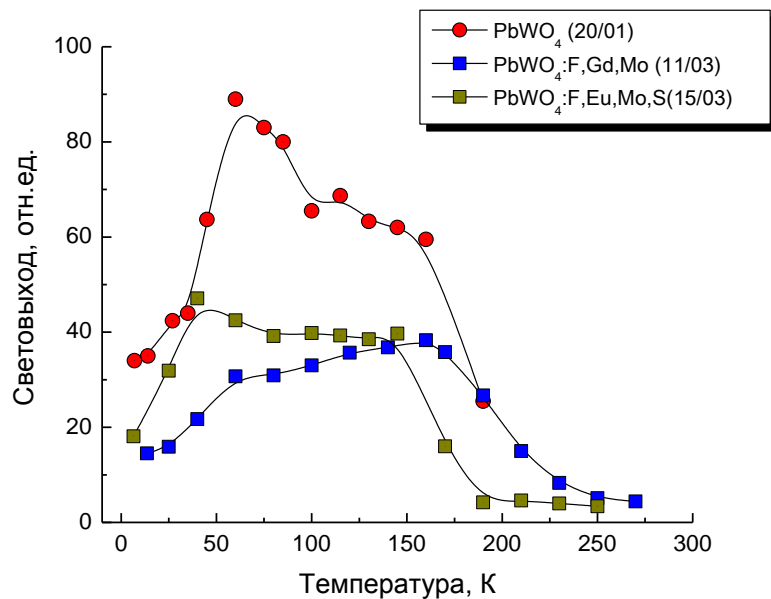


Рис. 3.24. Температурная зависимость сцинтилляционного световыхода кристаллов PbWO₄, измеренная для возбуждения с помощью α частиц источника ²⁴¹Am.

Полученные результаты позволяют выделить три характерные области в температурных зависимостях светового выхода. Сцинтилляции всех образцов температурно потушены при комнатной температуре, где доминирует безызлучательная релаксация возбуждений. Световой выход резко возрастает с охлаждением образцов ниже 200 К. При дальнейшем понижении температуры ниже 150 К рост становится менее выраженным. Ниже 50 К световой выход существенно уменьшается. Такое уменьшение светового выхода является необычной особенностью для вольфраматов, которые, как правило, показывают достаточно слабую зависимость светового выхода от температуры в низкотемпературной области [11,236]. Данные по выходу сцинтилляций исследованных образцов PbWO₄ (таблица 3.12) показывают, что относительный выход PbWO₄ при T = 7 К достигает 27% от такового для CaWO₄, что достаточно мало по сравнению с другими вольфраматами, которые рассматриваются для применения в качестве криогенных сцинтилляторов [11].

Ранее было показано (раздел 3.2.4), что мелкие ловушки в вольфрамате свинца играют важную роль в процессах люминесценции. Наиболее интенсивный пик в ТСЛ, относящийся к температурной активации электронных ловушек WO₄³⁻, наблюдается при 50 К как в нелегированных, так и в легированных кристаллах. Автолокализация электронов на WO₄³⁻ при низких температурах и их распад при 50 К была также доказана с использованием метода ЭПР [173]. Такие ловушки принимают участие в захвате носителей заряда и существенно

модифицируют миграционные характеристики свободных носителей заряда. В свою очередь, это неизбежно влияет на кинетику процесса рекомбинации и приводит к появлению длительных компонент в кинетике затухания сцинтилляций. Действительно, длительная компонента наблюдается в PbWO_4 при температурах ниже 50 К.

Таблица 3.12. Сцинтилляционные свойства PbWO_4 при температурах 7 и 77 К.

Кристалл	Т, К	Световой выход*, %	Постоянные затухания (τ_i) и относительные интенсивности (A_i)		
			τ_1 , мкс (A_1 ,%)	τ_2 , мкс (A_2 ,%)	τ_3 , мкс (A_3 ,%)
PbWO_4	77	66±19	0.8±0.1 (54.5)	5.3±0.1 (45)	40±7 (0.5)
	7	27±8	1.8±0.1 (91)	31.3±0.5 (8.5)	1145±47 (0.5)

* Относительно CaWO_4

Другим усложняющим фактором процесса сцинтилляции в PbWO_4 является существование нескольких типов центров свечения, которые имеют разные спектральные и кинетические характеристики в разных температурных областях [2,246-248]. Поэтому сцинтилляционный отклик, полученный от исследованных кристаллов PbWO_4 , представляет собой суперпозицию ряда различных рекомбинационных процессов.

Типичные кривые затухания сцинтилляций вольфрамата свинца и их аппроксимация с использованием трех экспонент, а также температурная зависимость времен затухания представлены на рис. 3.25. Значения постоянных затухания и относительные интенсивности соответствующих компонент при $T = 7$ и 77 К представлены в табл. 3.12. Постоянные времен затухания постепенно увеличиваются с уменьшением температуры до 50 К. Как было упомянуто ранее, ниже 50 К носители заряда захватываются и удерживаются неустраняемыми мелкими ловушками (так как автолокализация является фундаментальным свойством кристалла, независящим от наличия примесей и дефектов), которые радикально изменяют кинетические характеристики и уменьшают общий световой выход. Ниже 50 К наблюдается длительная компонента в затухании сцинтилляций из-за рекомбинационных процессов.

Таким образом, были исследованы относительная интенсивность и кинетики сцинтилляционного выхода кристаллов PbWO_4 в температурном диапазоне 7–300 К с использованием α частиц в качестве источника возбуждения. Световой выход вольфрамата свинца возрастает на один порядок при охлаждении образца от 210 до 60 К. При дальнейшем охлаждении световой выход падает. Времена затухания возрастают с уменьшением температуры, аналогично другим вольфраматам. Ниже 50 К появляется длительная компонента в затухании (порядка 1 мс), которая связана с рекомбинационными процессами.

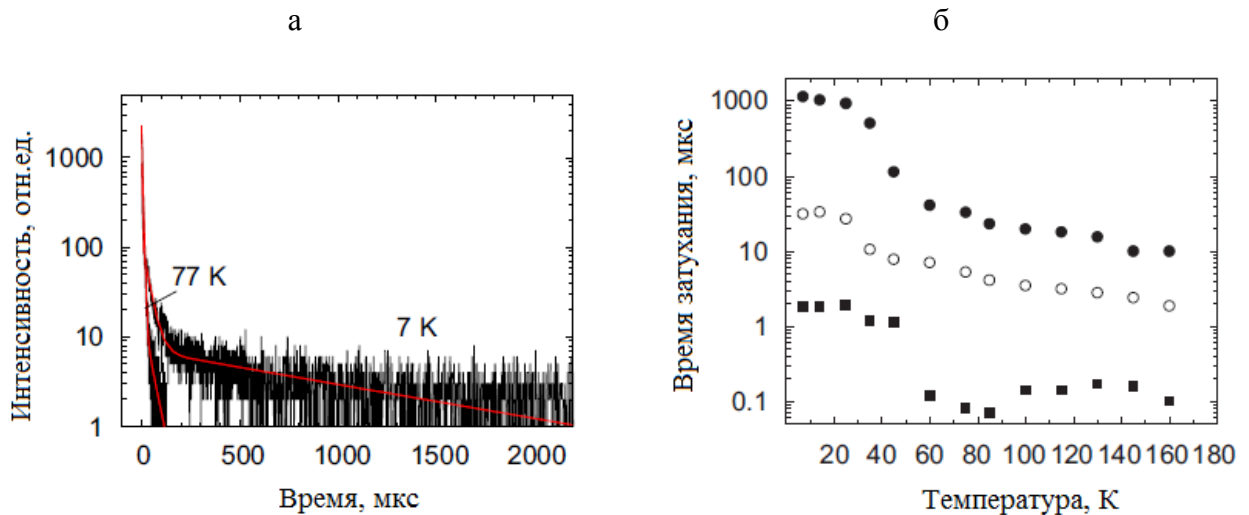


Рис. 3.25. а) Кривые сцинтилляционного затухания кристалла PbWO_4 , измеряемые при 77 и 7 К. Линии показывают аппроксимацию экспериментальных результатов тремя экспонентами. б) Температурная зависимость постоянных времени затухания сцинтилляций τ_1 (■), τ_2 (○) и τ_3 (●), полученная из аппроксимации тремя экспоненциальными функциями для PbWO_4 .

Полученные результаты показывают, что вольфрамат свинца может представлять интерес для криогенных экспериментов по поиску темной материи.

Выводы к главе 3.

1. Исследовано влияние термоотжигов в разных атмосферах на оптические свойства монокристаллов PbWO_4 и, в частности, на полосы дополнительного поглощения в УФ- и видимой областях. Установлено, что отжиг образцов в разных атмосферах (в воздухе, динамическом и статическом вакууме, парах воды и свинца) вызывает существенные изменения оптических свойств. Показано, что кристаллы PbWO_4 , выращенные в аргоновой среде, отличаются наиболее высокой прозрачностью в видимой области спектра, отсутствием полосы поглощения при 420 нм и незначительным поглощением в области полосы при 350 нм.

2. На основе данных рентгеноструктурного анализа показано отсутствие фазового перехода “моноклинный-тетрагональный” вплоть до 1000 °С.

3. Исследовано влияние легирования и солегирования ионами F, Gd и Mo на структурные, оптические и люминесцентные свойства кристаллов PbWO_4 . Уточнение структурных параметров $\text{PbWO}_4\text{:F}$ позволило сделать вывод о вхождении фтора в кристаллическую решетку PbWO_4 . В частности, установлено, что легирование фтором увеличивает параметры решетки вольфрамата свинца. Таким образом, введением фтора можно изменять степень окисления Pb и компенсировать эффект свинцовых вакансий V_{Pb} , которые образуются в процессе роста. Это приводит к улучшению оптических свойств $\text{PbWO}_4\text{:F}$, уменьшая интенсивность полосы поглощения при 350 нм.

4. Исследована люминесценция монокристаллов PbWO_4 , легированных фтором, в температурной области 10–300 К. Кроме двух хорошо известных полос люминесценции – “синей” (2.80 эВ) и “зеленой” (2.45 эВ), также наблюдалась во всем температурном диапазоне дополнительная полоса при 2.25 эВ, которая приписывается дефектным центрам WO_3F . Проведено моделирование температурной зависимости спектров возбуждения в предположении о существовании двух связанных с дефектами полос поглощения вблизи края фундаментального поглощения.

5. Изучено влияние легирования ионами фтора на люминесцентные свойства двух серий образцов PbWO_4 , выращенных методом Чохральского в разных технологических лабораториях. Нелегированные кристаллы вольфрамата свинца разных серий обладают заметно отличающимися люминесцентными свойствами. Показано, что это связано с разной концентрацией структурных дефектов в виде кислородных вакансий в PbWO_4 . При легировании спектральный состав люминесценции, кинетики затухания, а также кривые ТСЛ для $\text{PbWO}_4:\text{F}$ обеих серий подобны. Сделано предположение, что это связано с образованием комплекса WO_3F в $\text{PbWO}_4:\text{F}$. В частности, показано, что легирование фтором приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий.

6. Проведены измерения световых выходов нелегированных и легированных F, Eu, Mo, Gd и S кристаллов PWO при $T = -25^\circ\text{C}$. Показано, что в образцах, легированных фтором, световой выход уменьшается, тогда как при легировании и солегировании кристаллов молибденом световой выход возрастает. Исследована относительная интенсивность и кинетики сцинтилляционного выхода кристаллов PbWO_4 в температурном диапазоне 7–300 К. Установлено, что световой выход вольфрамата свинца возрастает на порядок величины при охлаждении образца от 210 до 60 К. При дальнейшем охлаждении до 10 К световой выход падает в результате автолокализации электронов. Показано, что температурные зависимости светового выхода при возбуждении α источником и люминесценции при возбуждении фотонами ВУФ-диапазона совпадают, что позволяет прогнозировать поведение светового выхода по результатам ВУФ спектроскопии. Сделан вывод, что PWO представляет интерес для криогенных экспериментов по поиску темной материи.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $ZnWO_4$

Вольфрамат цинка $ZnWO_4$ является кристаллом с интенсивной собственной люминесценцией, которая не тушится вплоть до комнатных температур [249]. Высокая эффективность преобразования энергии высокоэнергетического излучения в свечение автолокализованных экситонов делает этот кристалл привлекательным для использования в сцинтилляционных детекторах. Особый интерес $ZnWO_4$ представляет для криогенных сцинтилляционных детекторов, поскольку в условиях низких температур световой выход наиболее распространенных сцинтилляционных кристаллов, легированных ионами редкоземельных элементов, существенно уменьшается. Увеличение светового выхода является актуальной задачей, которую можно решить путем легирования определенными примесями. В данном разделе будут представлены результаты исследования люминесцентных свойств беспримесного вольфрамата цинка, а также легированного и солегированного ионами лития, железа, фтора и молибдена.

4.1. Исследование кристаллов $ZnWO_4:Fe$ и $ZnWO_4:Fe,Li$

Железо является сопутствующей примесью для $ZnWO_4$ в связи с близостью ионных радиусов Fe^{2+} и Zn^{2+} (0.78 и 0.74 Å соответственно [118]), что в значительной степени усложняет очистку шихты для роста кристаллов. С другой стороны, кристаллической решетке ферберита $FeWO_4$ свойственны практически идентичные с $ZnWO_4$ параметры кристаллической решетки (таблица 4.1 [116]), что предполагает возможность существования твердого раствора железа в вольфрамате цинка. Однако в работе [250] показано, что даже при незначительной (единицы мол%) концентрации примеси железа (Fe_2O_3) в расплаве в выращенном кристалле наблюдаются разного рода кластеры с повышенным содержанием железа.

Таблица 4.1. Параметры кристаллической решетки вольфраматов цинка и железа.

	Симметрия	Параметры решетки			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
$ZnWO_4$	P2/c	4.68	5.73	4.95	89°30'
$FeWO_4$	P2/c	4.70	5.69	4.93	90°00'

Методами оптической спектроскопии и электрон-парамагнитного резонанса исследовано влияние легирования Fe и солегирования Fe и Li на оптические и люминесцентные свойства кристаллов $ZnWO_4$ и механизм внедрения железа в кристаллическую решетку вольфрамата цинка в разных химических состояниях. Легирование кристаллов осуществлялось добавлением

в расплав вольфрамата цинка железа Fe в трех формах: металлической (Fe^0), монооксида (FeO) и триоксида (Fe_2O_3).

В спектрах поглощения всех легированных железом кристаллов ZnWO_4 , независимо от формы вводимой примеси, наблюдаются дополнительные полосы при 350 нм и 460 нм (рис. 4.1). Присутствие полос согласуется с наличием темно-розовой окраски исследованных кристаллов $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$. Авторами работ [204,207] экспериментально показано, что интенсивности полос поглощения при 350 и 460 нм зависят от термических обработок кристалла в окислительной и восстановительной средах, а также продемонстрирована корреляция интенсивности линии Fe^{3+} в спектре ЭПР с интенсивностью полосы 350 нм. Таким образом, полоса поглощения 350 нм может быть связана с наличием Fe^{3+} . Полоса поглощения при 460 нм связана с Fe^{2+} или более сложными дефектами, содержащими Fe^{2+} .

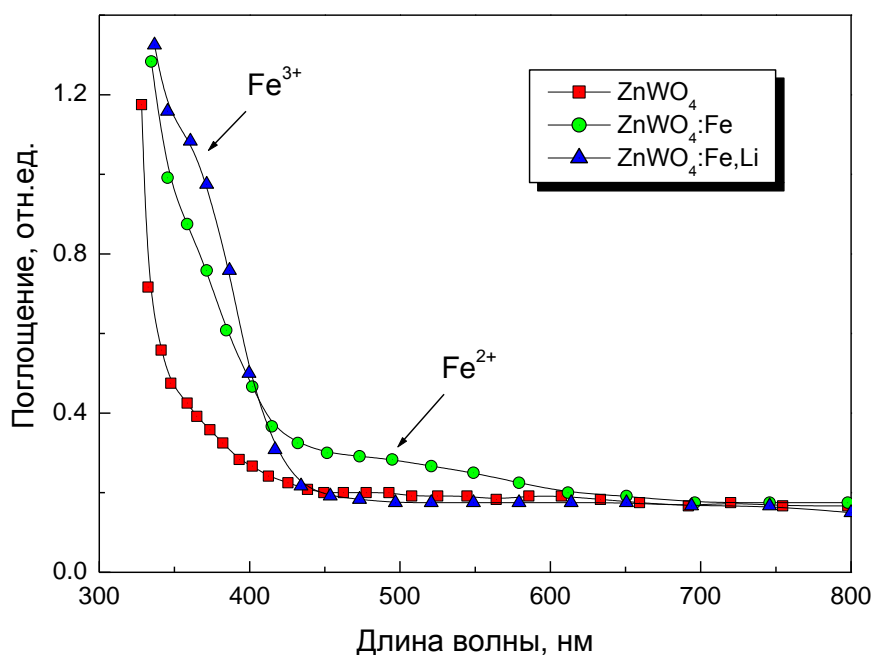


Рис. 4.1. Спектры поглощения кристаллов ZnWO_4 .

С целью увеличения концентрации железа Fe^{3+} в кристалле ZnWO_4 авторами [250] было предложено солегирование атомами лития Li. Действительно, кристаллы $\text{ZnWO}_4:\text{Fe,Li}$ характеризуются отсутствием окраски (рис. 4.1). Это связано с тем, что солегирование приводит к вхождению железа в трехвалентном состоянии Fe^{3+} . При солегировании атомы Li^+ так же как и атомы Fe^{3+} будут занимать позиции цинка в кристаллической решетке вольфрамата цинка, при этом должно выполняться уравнение электронейтральности: $\text{Fe}^{3+} + \text{Li}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$. Это приводит к обесцвечиванию кристалла за счет подавления полосы поглощения при 460 нм, связанной с Fe^{2+} и к одновременному росту полосы при 350 нм, связанной с Fe^{3+} .

Для определения концентрации Fe^{3+} в решетке ZnWO_4 был использован метод ЭПР. Измерения показали, что железо входит в матрицу даже в номинально чистом кристалле в основном в форме иона Fe^{3+} , локализованного в узле цинка. Интенсивность линии Fe^{3+} была использована для определения относительной концентрации ионов Fe^{3+} (рис. 4.2). Результат представлен в виде гистограммы на рис. 4.3. Все интенсивности на гистограмме определены относительно интенсивности линии Fe^{3+} нелегированного кристалла ZnWO_4 .

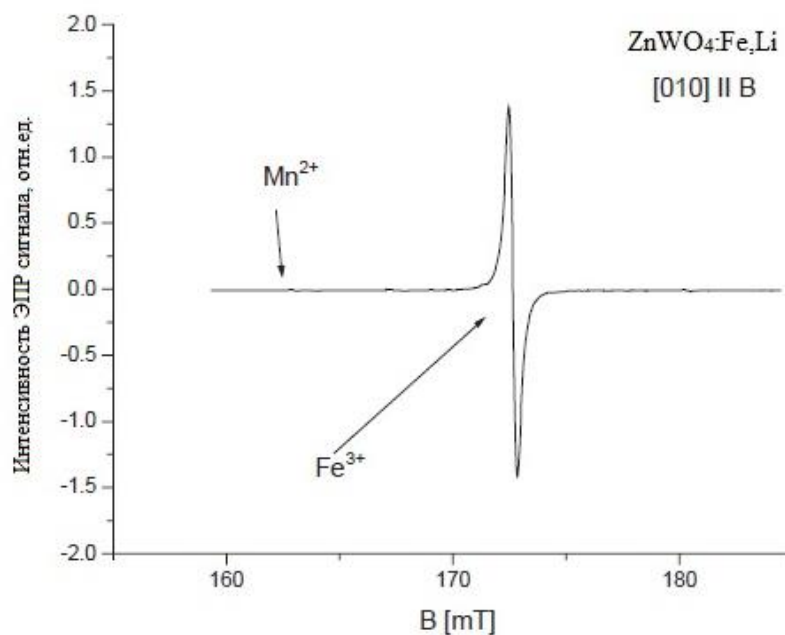


Рис. 4.2. Часть спектра ЭПР кристалла ZnWO_4 , легированного Fe^0 и Li , измеренного для магнитного поля, параллельного направлению $[010]$.

Данные ЭПР дают возможность увидеть различия в механизмах вхождения атомов железа в кристаллическую решетку ZnWO_4 в зависимости от формы легирующей примеси. В таблице 4.2 представлены значения интенсивности сигнала ЭПР исследованных образцов относительно нелегированного ZnWO_4 , а рисунок 4.3 наглядно показывает изменения интенсивности сигнала ЭПР. Наибольшая концентрация примеси Fe^{3+} в кристаллической решетке ZnWO_4 наблюдается при легировании металлическим железом. Наиболее низкий сигнал ЭПР был получен при введении железа в форме FeO . Такая же зависимость имеет место при солегировании ионами лития. Величина сигнала для оксидных форм железа практически одинакова, а для металлической – в два раза больше (рис. 3, табл. 2).

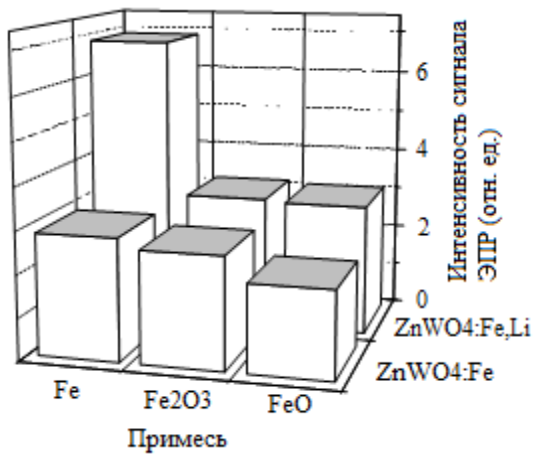


Рис. 4.3. Относительные интенсивности Fe^{3+} линии ЭПР для $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$ и $\text{ZnWO}_4:\text{Fe,Li}$.

Подобные зависимости концентрации железа Fe^{3+} в решетке ZnWO_4 от химического состояния примеси можно объяснить следующим образом. Имеют место разные механизмы растворения и встраивания в кристаллическую решетку оксидных соединений железа и металлического железа в расплаве вольфрамата цинка.

Кристаллическая решетка магнетита (Fe_2O_3) типа сфалерита состоит из кислородных тетраэдров, содержащих атомы Fe. Для гематита (FeO) кристаллическая решетка типа каменной соли, а структурным элементом решетки является октаэдр. Поскольку температура плавления кристалла ZnWO_4 (1210°C) ниже температуры плавления окислов железа (1565°C для Fe_2O_3 и 1377°C для FeO), не исключена возможность встраивания в кристаллическую решетку вольфрамата цинка соединений Fe_2O_3 и FeO в виде тетраэдров и октаэдров. В свою очередь, металлическое железо должно растворяться до атомарного состояния в расплаве вольфрамата цинка и равномерно встраиваться в его кристаллическую решетку.

Предположим, что в расплаве будут присутствовать тетраэдры и октаэдры оксидных соединений, а также их комплексы, и встраиваться в кристаллическую решетку ZnWO_4 , вводя атомы железа в соответственном валентном состоянии. Этим можно объяснить большую разницу в концентрации атомов железа Fe^{3+} в кристаллах с зарядовой компенсацией $\text{ZnWO}_4:\text{Fe,Li}$ при легировании металлической и оксидной формой железа (рис. 4.3).

Спектры свечения всех рассмотренных кристаллов состоят из двух полос: «сине-зеленой» с максимумом при 490 нм и «красной» с максимумом при 650 нм (рис. 4.4). Соотношение интенсивностей «сине-зеленой» к «красной» полосе сильно зависит от температуры и слабо изменяется в зависимости от типа примеси: Fe^0 , FeO , Fe_2O_3 .

Таблица 4.2. Интенсивности сигнала ЭПР исследованных образцов.

Примесь	$\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$	$\text{ZnWO}_4:\text{Fe,Li}$
нелегированный	1.0	-
FeO	2.05	3.09
Fe_2O_3	2.63	3.15
Fe	2.87	6.88

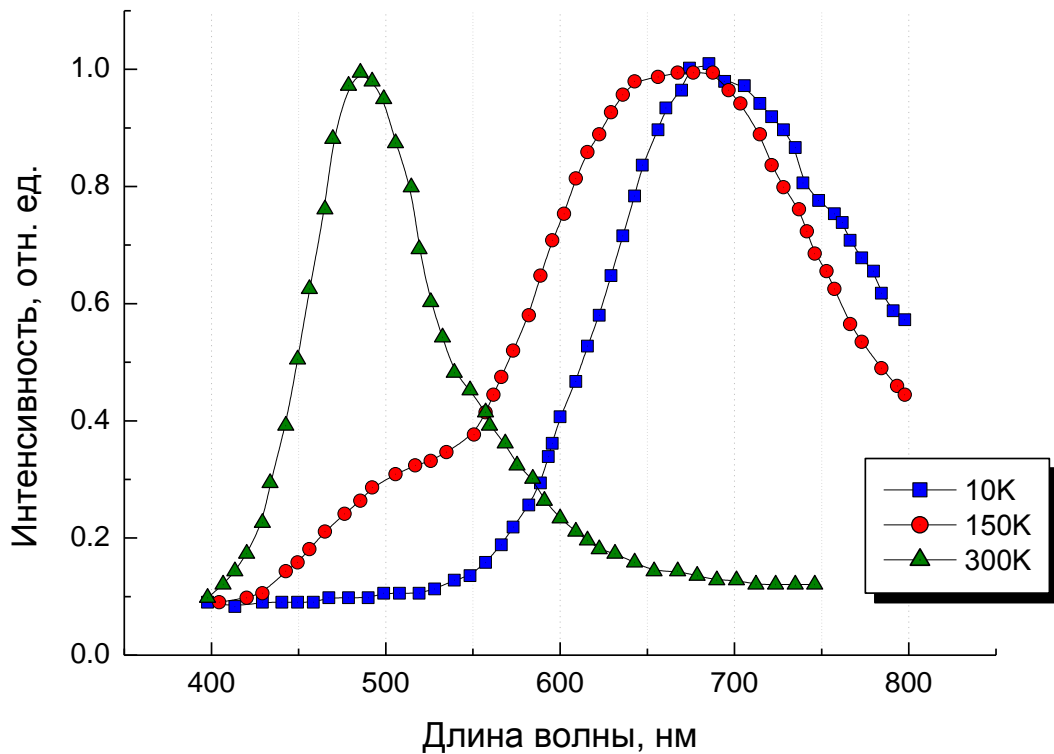


Рис. 4.4. Спектры люминесценции ZnWO_4 при разной температуре, $\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм.

Спектры люминесценции для нелегированного кристалла ZnWO_4 , измеренные при $T = 10$, 150 и 300 К, представлены на рис. 4.4. При комнатной температуре в спектре присутствует только основная «сине-зеленая» полоса люминесценции с максимумом 490 нм. При понижении температуры до 150 К наблюдается постепенное уменьшение интенсивности основной полосы свечения при 490 нм и появление широкой полосы при 650 нм. При 10 К в спектре присутствует только «красная» полоса свечения.

Для легированных кристаллов $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$ наблюдается похожая картина (рис. 4.5), с той лишь разницей, что для оксидной формы при 10 К в спектрах люминесценции всё еще присутствует полоса свечения при 490 нм. Следует отметить, что по форме и температурной зависимости спектров люминесценции к нелегированному образцу ближе всего образец, легированный металлическим железом (рис. 4.5). Как видно из рис. 4.5, форма и полуширина «сине-зеленой» полосы свечения при 300 К зависит от химического состояния внедряемой примеси. Максимальная полуширина характерна для образца, легированного Fe_2O_3 (табл. 4.3).

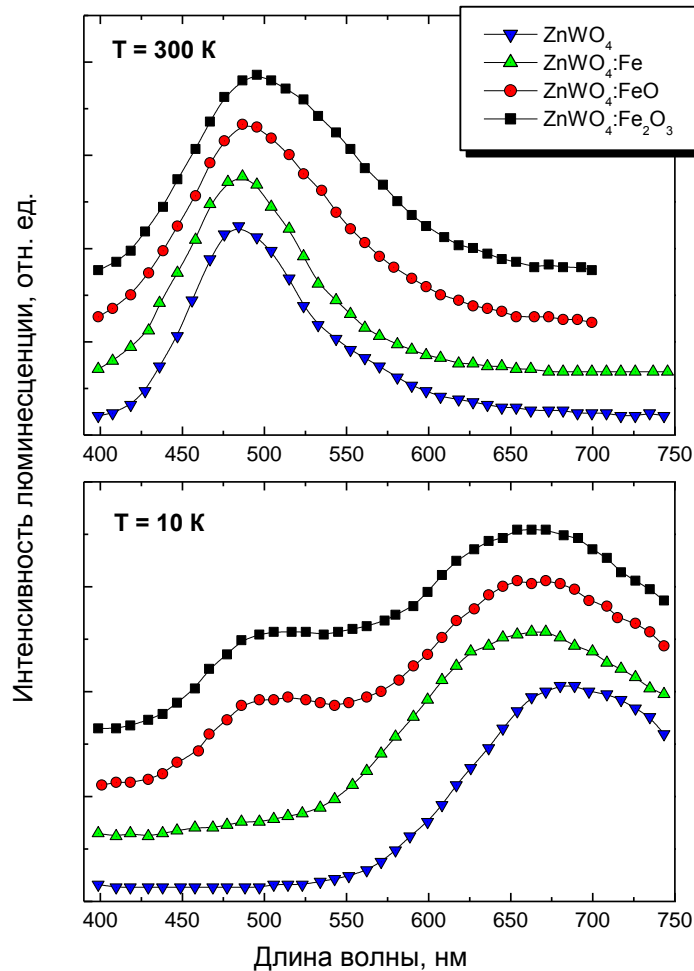


Рис. 4.5. Спектры люминесценции кристаллов ZnWO_4 , легированных примесью Fe в разной форме.

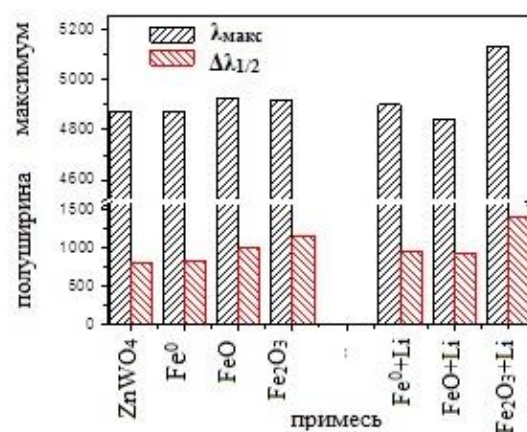
Аналогичная ситуация наблюдается в спектрах люминесценции и для солегированных кристаллов $\text{ZnWO}_4:\text{Fe},\text{Li}$ (рис. 4.6). При легировании FeO и Fe_2O_3 полуширина основной полосы свечения при 300 К больше по сравнению с легированием Fe. Для образца, легированного Fe_2O_3 , зарегистрирована максимальная полуширина и смещение максимума «сине-зеленой» полосы свечения. При солегировании атомами Li в спектрах люминесценции при низких температурах наблюдаются более заметные отличия (рис. 4.6, табл. 4.3). Как видно из таблицы 4.3, при солегировании имеет место незначительный сдвиг максимума полосы и увеличение полуширины относительно $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$ при 300 К. Для образца, легированного FeO, при 10 К в спектре присутствует выраженная полоса свечения при 490 нм, которая практически исчезает в образце, легированном Fe_2O_3 (рис. 4.6).

Исчезновение из спектров люминесценции основной полосы при 490 нм объясняется тем, что длина волны возбуждения He-Cd лазера 325 нм соответствует краю области фундаментального поглощения кристалла ZnWO_4 . При понижении температуры, согласно правилу Урбаха, имеет место сдвиг края поглощения в высокоэнергетическую область и

межзонное возбуждение для 325 нм становится невозможным. Это происходит в случае нелегированного кристалла или легированного металлической формой железа. В случае же легирования оксидной формой, вероятно, происходят изменения (локальные напряжения) в кристаллической решетке, и при понижении температуры до 10 К край поглощения не сдвигается так сильно, как в случае нелегированного кристалла.

Таблица 4.3. Максимум $\lambda_{\text{макс}}$ и полуширина $\Delta\lambda_{1/2}$ «сине-зеленой» полосы для нелегированного и легированного кристаллов ZnWO_4 , $T = 300\text{K}$.

	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\Delta\lambda_{1/2}$ (нм)
ZnWO_4	487	81
Fe_2O_3	492	116
$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Li}$	513	140
FeO	492	100
$\text{FeO}+\text{Li}$	484	92
Fe^0	487	83
Fe^0+Li	490	96



На рис. 4.7а представлены спектры возбуждения «сине-зеленого» и «красного» свечения, измеренные при $T = 77\text{K}$. Полоса свечения с пиком при 680 нм наиболее эффективно возбуждается при длине волны 316 нм, тогда как полоса с максимумом при 500 нм наиболее эффективно возбуждается через межзонные переходы с краем при 310 нм.

Хорошо известно, что «сине-зеленая» люминесценция вызвана излучательной рекомбинацией АЛЭ на октаэдрических молекулярных комплексах WO_6 [251]. С другой стороны, природа «красного» свечения остается спорной. Впервые полосу «красного» свечения наблюдали авторы работы [200] и связали скорее с примесными центрами, чем с собственными дефектами. В работе [201] рассмотрена связь «красного» свечения с ионами Fe^{3+} . Однако, по нашему мнению «красное» свечение при 650-680 нм не связано с примесью железа, поскольку мы не наблюдали зависимости интенсивности данного свечения от концентрации железа в исследуемых нами кристаллах. Также на интенсивность «красного» свечения не влияет валентность примеси железа, а также солегирование литием. По-видимому, это свечение связано с неконтролируемой примесью Mo , которое обычно наблюдается в этой области в вольфрамате цинка, а также в других вольфраматах [33,205,211]. В следующей части представлены результаты исследования влияния примеси молибдена на процессы переноса энергии в ZnWO_4 и сделанное выше предположение будет подтверждено оригинальными результатами.

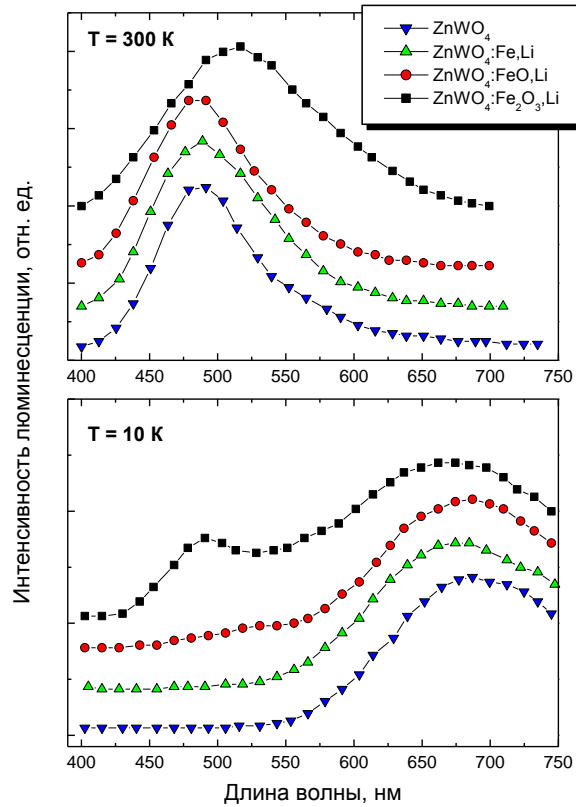


Рис. 4.6. Спектры люминесценции кристаллов ZnWO₄, солегированных примесью Fe и Li в разной форме.

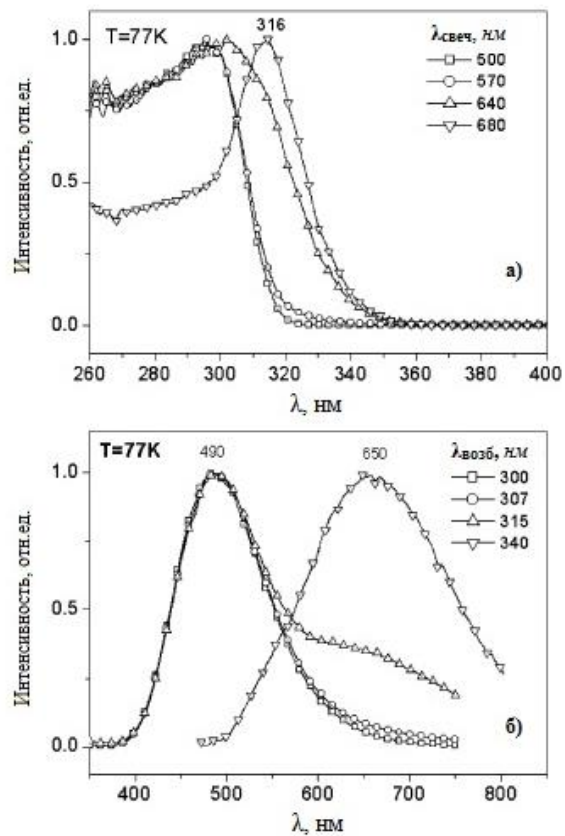


Рис. 4.7. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) для ZnWO₄:Fe⁰+Li, T = 77 K.

4.2. Особенности переноса энергии на центры свечения в $ZnWO_4$ и $ZnWO_4:Mo$

Вольфрамат цинка кристаллизуется в моноклинную кристаллическую структуру типа вольфрамита (пространственная группа $P2_1/c$). Пик полосы собственного свечения находится при 2.45–2.55 эВ со временем затухания $\tau \sim 10^{-5}$ сек при $T = 300$ К. Полоса связана с излучательными переходами электронов с $5d$ W на $2p$ O, что традиционно определяется как рекомбинация автолокализованных экситонов на комплексах WO_6^{6-} [33,200]. Дополнительные низкоэнергетические полосы люминесценции, наблюдаемые для $ZnWO_4$, обычно приписывают наличию неконтролируемых примесей Mo [33,205] или Fe [201], а также структурных дефектов типа кислородных вакансий [252]. Присутствие несвойственных (примесных) каналов излучательной релаксации электронных возбуждений приводит к уменьшению эффективности образования АЛЭ. В результате это может привести к уменьшению светового выхода сцинтилляций, поскольку время затухания свечения дефектов или примесей часто превышает время затухания свечения АЛЭ и выходит за рамки временных границ регистрации сцинтилляционного отклика. Более того, модификация спектрального состава отклика сцинтиллятора также негативно влияет на световой выход, поскольку чувствительность ФЭУ детекторов, как правило, оптимизирована по спектральной области основной полосы излучения сцинтиллятора.

Конкуренция между разными каналами излучательной релаксации может быть изучена с помощью спектров возбуждения люминесценции, измеренных в области фундаментального поглощения. Спектры возбуждения $ZnWO_4$ анализировались и ранее [32,139,253], однако вопрос влияния примеси молибдена на эффективность создания АЛЭ не изучен в деталях. Примесь молибдена является сопутствующей для соединений с содержанием вольфрама и, как правило, присутствует в кристаллах вольфраматов. Таким образом, влияние данной примеси на процессы переноса энергии в $ZnWO_4$ представляет особый интерес.

Ниже представлены результаты изучения процессов переноса энергии на АЛЭ центры свечения и центры, связанные с Mo, в монокристаллах $ZnWO_4$ и $ZnWO_4:Mo$ в температурном диапазоне 10–300 К. Особое внимание уделено низкотемпературной области, что связано с потенциальным применением кристалла.

4.2.1. Собственная и примесная люминесценции в $ZnWO_4$ и $ZnWO_4:Mo$

Энергия запрещенной зоны определяет характерный порог создания разделенных электронов и дырок и является важным параметром в сцинтилляторах. Ранее оцененная посредством разных методов энергия запрещенной зоны для $ZnWO_4$ составляет $E_g = 3.9$ – 6.0 эВ [137,139,254,255]. Наиболее низкое значение получено в результате анализа спектров

поглощения, что не учитывает экситонных эффектов и позволяет получить оценку E_g «снизу». Наиболее высокое значение было получено из анализа спектров возбуждения фосфоресценции, что может быть связано с электронными переходами на более глубокие электронные состояния в зоне проводимости и переоценивать E_g . Принимая во внимание разброс значений E_g , значительная часть измерений люминесценции проведена при энергиях возбуждения, которые соответствуют: (1) области прозрачности кристалла, где центр, связанный с примесью молибдена, будет непосредственно возбуждаться ($E_{возб} = 3.75$ эВ), и (2) области фундаментального поглощения кристалла, несколько ниже края фотонного умножения ($E_{возб} = 10.3$ эВ), для получения возбужденных электрон-дырочных пар с наиболее высокой кинетической энергией. Также были проведены измерения при рентгеновском возбуждении. В этом случае вклад разных механизмов переноса энергии на центры свечения обычно сравним с таковым, формирующим сцинтилляционный отклик кристалла.

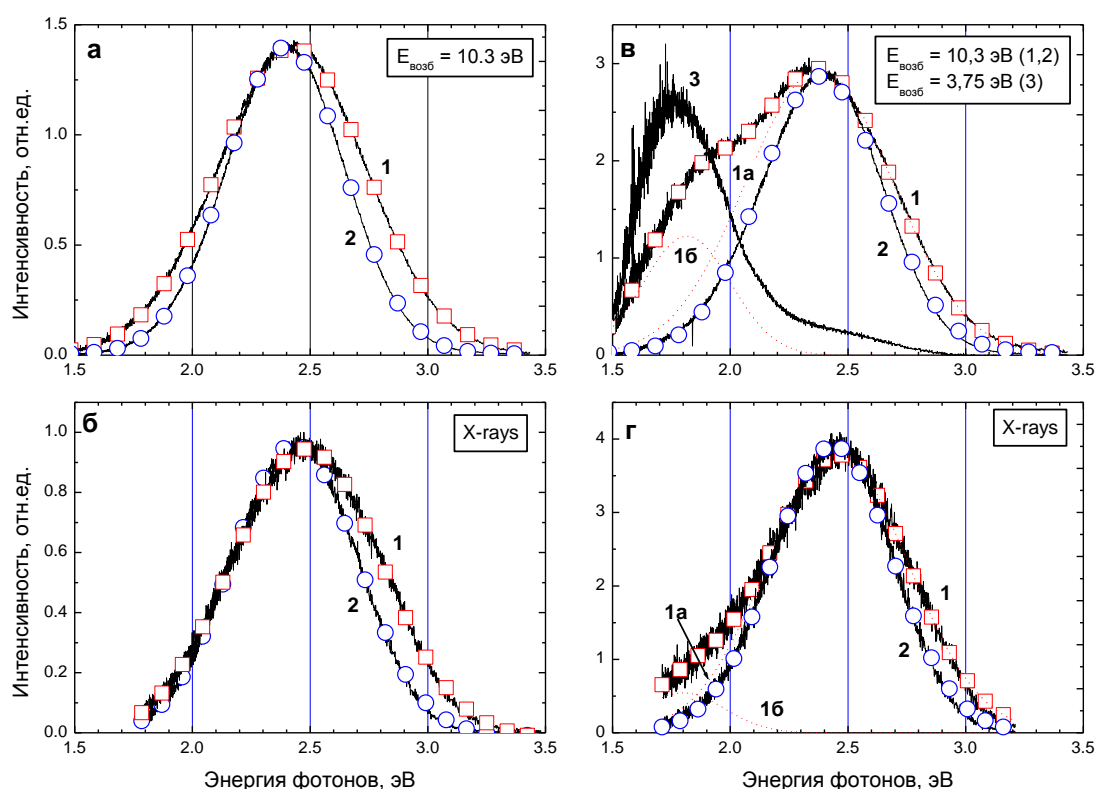


Рис. 4.8. Спектры люминесценции $ZnWO_4$ (а, б) и $ZnWO_4:Mo$ (в, г) при ВУФ (а, в) и рентгеновском (б, г) излучении при $T = 300$ К (1) и 10 К (2,3). Разложение на Гауссовы кривые представлено пустыми квадратиками (для $T = 300$ К) и кружочками ($T = 10$ К).

Люминесценция нелегированного $ZnWO_4$ характеризуется одной полосой свечения, связанной с АЛЭ (рис. 4.8 а,б). Пик с энергией 2.45 эВ при температуре 300 К смещается в низкоэнергетическую область и сужается при охлаждении образца, что связано с уменьшением

величины экситон-фононного взаимодействия [256]. Легирование Мо приводит к появлению полосы свечения в области низких энергий с максимумом при 1.8 эВ (рис. 4.8 в,г), что связано с излучательными переходами на комплексах MoO_6 [33,205]. Данная полоса наблюдается как при внутрицентровом, так и при внутризонном возбуждении при комнатной температуре. В результате охлаждения образца до 10 К данная полоса наблюдается только при внутрицентровом возбуждении. Действительно, при возбуждении в ВУФ и рентгеновской области, в $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ наблюдалась только полоса, связанная с АЛЭ (рис. 4.8 в и г, кривые 2). Относительная интенсивность полосы собственного свечения в 1.5 раза выше для ZnWO_4 по сравнению с $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ при $T = 10$ К при рентгеновском возбуждении.

Спектры возбуждения люминесценции позволяют детально изучить процессы переноса энергии на центры свечения в ZnWO_4 и представлены на рис. 4.9. Отметим, что измерения спектров возбуждения в ВУФ-области проводились как на установке Superlumi (DESY), так и на станции ЛОКУС (НИЦ «Курчатовский Институт»). Измеренные спектры идентичны, за исключением энергетической области 7-9 эВ, где на станции ЛОКУС появляется пик, который является артефактным. По этой причине далее будут представлены результаты измерений на Superlumi. Тем не менее, измерения, проведенные на установке ЛОКУС, позволили повысить достоверность полученных результатов. Порог при $E_{\text{возб}} > 3.8$ эВ в спектре возбуждения полосы свечения АЛЭ соответствует области края фундаментального поглощения (хвост Урбаха), тогда как первый пик с энергией 4.2 эВ – прямому образованию экситонов [137]. Существенное уменьшение интенсивности люминесценции в области от 4.2 до 10 эВ, которое наблюдается при $T = 300$ К (рис. 4.9б), характерно для экситонного типа переноса энергии на центры свечения [245]. «Горячие» электрон-дырочные пары могут связываться в экситоны только после термализации. Вероятность формирования экситона зависит от среднего расстояния между термализованными генетическими (созданными в акте поглощения одного фотона) электронами и дырками. Это расстояние увеличивается с увеличением энергии возбуждения, и, как следствие, с увеличением кинетической энергией носителей заряда. Таким образом, с увеличением энергии возбуждения вероятность образования АЛЭ уменьшается, потому что разделенные электроны и дырки могут быть захвачены центрами свечения или ловушками, конкурирующими с АЛЭ и связанными с дефектами кристаллической структуры (примесями, дислокациями, вакансиями и т.п.). Конкуренция проявляется в уменьшении интенсивности в спектрах возбуждения АЛЭ свечения. Вероятность захвата разделенных электронов и дырок центрами, связанными с АЛЭ, зависит от концентрации примесей и дефектов в кристалле. Влияние концентрации примесей на эффективность образования АЛЭ проявляется в различии, которое наблюдается в спектрах возбуждения свечения АЛЭ в ZnWO_4 и $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ при $E_{\text{возб}} >$

4.7 эВ. Уменьшение выхода люминесценции выше первого пика при 4.2 эВ более выражено для кристалла, легированного Мо (рис. 4.9, кривые 1 и 2). Это связано с более высокой вероятностью для электронов и дырок релаксировать через каналы, конкурирующие с АЛЭ, например примесный центр свечения MoO_6^{6-} .

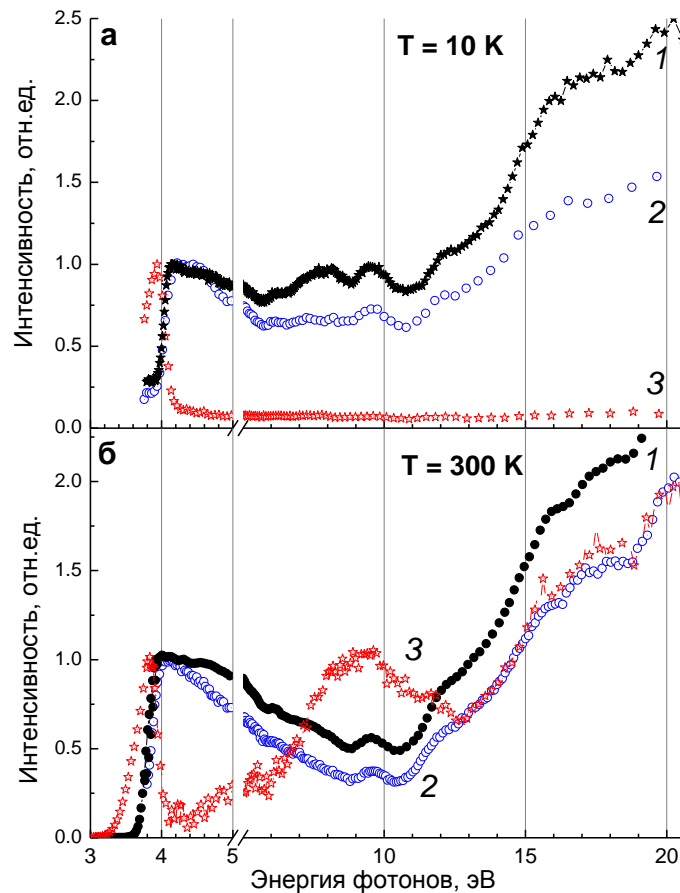


Рис. 4.9. Спектры возбуждения люминесценции АЛЭ, $E_{\text{свеч}} = 2.5$ эВ (1, 2) и центров MoO_6^{6-} , $E_{\text{свеч}} = 1.8$ эВ (3) для ZnWO_4 (1) и $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ (2, 3) при $T = 10$ (а) и 300 К (б).

Спектр возбуждения полосы, связанной с Мо, отличается спектра возбуждения люминесценции АЛЭ (рис. 4.9б, кривая 3). Это указывает на другой механизм переноса энергии на центры примесного свечения. В области прозрачности пик с максимумом при 3.7 эВ связан с прямым возбуждением примесного центра MoO_6 . Высокоэнергетический спад пика связан с уменьшением доли прямого возбуждения примесных центров из-за конкуренции с люминесценцией АЛЭ в области Урбаховского края фундаментального поглощения. В области фундаментального поглощения рост интенсивности начинается только от 6.2 эВ. Это значение коррелирует с энергией, необходимой для образования разделенных электрон-дырочных пар в ZnWO_4 , и составляет 5.7–6.0 эВ согласно [140,255]. Наблюдаемое поведение характерно для рекомбинационного типа переноса энергии на центры свечения. После ионизации комплексов

WO_6 разделенные носители заряда могут быть захвачены разными дефектами, включая центры MoO_6 . Как было отмечено выше, с ростом энергии возбуждения среднее расстояние между генетическими электронами и дырками увеличивается, в результате чего возрастает вероятность их последующего захвата центром MoO_6 . Конкуренция между центрами свечения АЛЭ и MoO_6 хорошо подтверждается в поведении соответствующих спектров возбуждения в $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$, которые антикоррелируют.

Процесс фотонного умножения приводит к росту интенсивности свечения АЛЭ при $E_{\text{возб}} > 10.5$ эВ. При этом энергии «горячих» электронов и дырок достаточно для термализации через неупругое электрон-электронное рассеивание и Оже процесс с образованием вторичных низко-энергетических электрон-дырочных пар. Среднее расстояние между компонентами $e-h$ пар уменьшается и это приводит к увеличению вероятности образования экситона; количество образованных $e-h$ пар также увеличивается. В свою очередь, выход свечения MoO_6 уменьшается, когда энергия фотонов превышает 10 эВ. Подобное антикоррелированное поведение спектров возбуждения для собственного и примесного свечения дополнительно подтверждает значение порога «фотонного умножения» ($E_{\text{пор}} = 10.5$ эВ).

Безизлучательные каналы релаксации также принимают участие в релаксации энергии при $T = 300$ К, что становится очевидным из анализа спектра возбуждения нелегированного ZnWO_4 (рис. 4.9б, кривая 1). Предполагая отсутствие энергетических потерь на стадии миграции разделенных $e-h$ пар до образования экситона, интенсивность в спектре возбуждения должна оставаться на одном уровне в области энергий от области, соответствующей прямому образованию экситонов и до начала процесса фотонного умножения. В этом случае каждая пара разделенных электронов и дырок должна формировать экситон и интенсивность люминесценции будет определяться только эффективностью излучательной релаксации АЛЭ. Нечеткая структура, модулирующая спектр возбуждения, в данной энергетической области связана с особенностями зонной структуры ZnWO_4 , приповерхностными потерями, а также потерями на отражение [137,245,253]. Однако, наблюдаемое уменьшение выхода в спектре возбуждения АЛЭ указывает на существование конкурирующих безизлучательных каналов релаксации при 300 К, вероятно связанных с дефектами кристаллической структуры.

Интенсивность спектра возбуждения АЛЭ колеблется в пределах постоянного уровня в области энергий от 4.1 эВ вплоть до края фотонного умножения при $T = 10$ К (рис. 4.9а, кривая 1). Таким образом, разделенные электрон-дырочные пары формируют экситоны без существенных энергетических потерь на стадии миграции. Изменения фактора энергетических потерь с температурой можно проанализировать с помощью температурной зависимости интенсивности свечения АЛЭ (рис. 4.10б). Когда свечение АЛЭ возбуждается в энергетической

области прямого образования экситона ($E_{\text{возб}} = 4.1$ эВ), его интенсивность постоянна во всем температурном диапазоне измерений (рис. 4.10б, кривая 1). Подобное поведение характерно для внутрицентрового возбуждения (в данном случае – прямого создания экситонов) в области ниже порога температурного тушения, которое начинается при $T > 300$ К в случае ZnWO_4 [249]. При межзонном возбуждении ($E_{\text{возб}} = 10.3$ эВ) температурная зависимость демонстрирует более сложное поведение с существенным ростом интенсивности начиная от $T = 200$ К и до 80 К (рис. 4.10б, кривая 2). При рентгеновском возбуждении также наблюдается тенденция к увеличению интенсивности люминесценции, однако оно начинается при более высоких температурах (рис. 4.10б, кривая 3). В целом температурная зависимость интенсивности свечения при рентгеновском возбуждении очень похожа с наблюдаемой для световыхода [25], что указывает на схожие механизмы релаксации энергии в обоих случаях. Разное пространственное и энергетическое распределение разделенных $e-h$ пар, которое образовывается под действием ВУФ ($E_{\text{возб}} = 10.3$ эВ) и рентгеновского излучения отвечает за наблюдаемое различие. Численное моделирование, выполненное для обоих случаев, доказывает обоснованность гипотезы и представлено в следующей части главы.

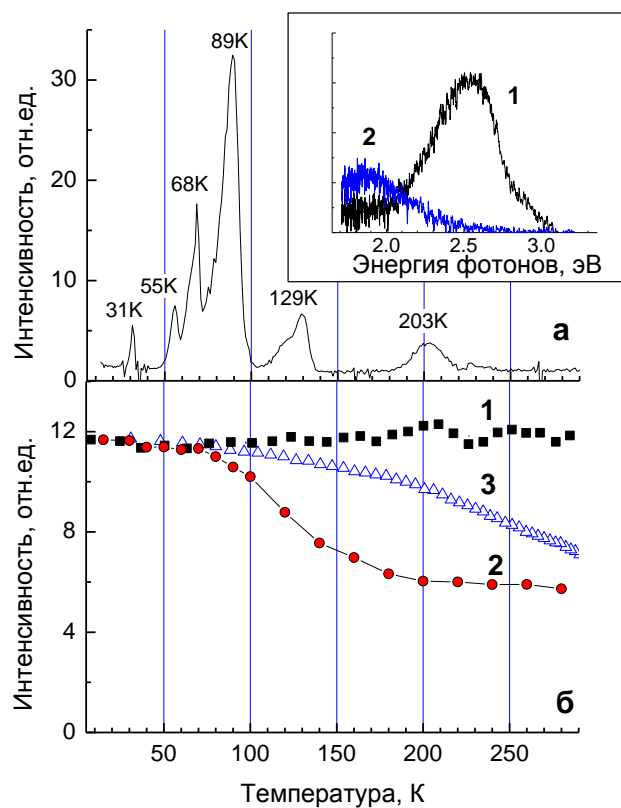


Рис. 4.10. (а) Кривая термостимулированной люминесценции ZnWO_4 . На вставке – спектральное распределение люминесценции в пиках ТСЛ при 31, 55, 68, 89 и 129 К (кривая 1) и при 203 К (кривая 2). (б) Температурная зависимость интенсивности люминесценции АЛЭ при $E_{\text{возб}} = 4.1$ (1); 10.3 (2) эВ и при рентгеновском возбуждении (3).

Спектр возбуждения свечения АЛЭ для $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ указывает на присутствие энергетических потерь на стадии миграции даже при $T = 10 \text{ K}$ (рис. 4.9а, кривая 2), однако их влияние менее выражено, чем при $T = 300 \text{ K}$. Это может быть связано с конкурирующей ролью излучательного канала релаксации MoO_6 как в случае при $T = 300 \text{ K}$. Спектр возбуждения свечения MoO_6 заметно меняется при охлаждении образца до 10 K (рис. 4.9а, кривая 3). Пик, относящийся к межцентровому возбуждению MoO_6 , смещается в область более высоких энергий вплоть до 3.95 эВ вслед за смещением хвоста Урбаха на краю ФП. В области фундаментального поглощения интенсивность в спектре возбуждения понижается до нуля. Это согласуется с отсутствием полосы свечения, связанной с Mo , в спектре люминесценции при $E_{\text{возб}} = 10.3 \text{ эВ}$. Это свечение не наблюдается при $T = 10 \text{ K}$ также и при рентгеновском возбуждении (смотри рис. 4.8 в и г, кривые 2). Таким образом, при низких температурах разделенные $e-h$ пары не могут быть захвачены примесным центром MoO_6 и излучательная релаксация возможна только через свечение АЛЭ. Эта особенность низкоэнергетической релаксации энергии возбуждения привлекательна для применения ZnWO_4 в криогенных сцинтилляционных детекторах, так как позволит избежать вклада от дополнительной полосы свечения с более длинным временем затухания в сцинтилляционном отклике.

4.2.2. Анализ температурных зависимостей интенсивностей свечения и кривых ТСЛ

Влияние температуры на конкуренцию между центрами свечения АЛЭ и MoO_6 может быть оценено из анализа температурной зависимости относительных интенсивностей полос свечения и кривых ТСЛ (рис. 4.11). Спектры свечения были измерены в температурной области $10\text{--}290 \text{ K}$ при ВУФ возбуждении ($E_{\text{возб}} = 10.3 \text{ эВ}$). Разложение спектров свечения на две Гауссовы составляющие позволило определить вклад полос свечения АЛЭ и MoO_6 и построить температурную зависимость интенсивности свечения для каждой полосы (рис. 4.11б). При низких температурах (до 70 K) наблюдается только собственное свечение АЛЭ.

Интенсивность люминесценции MoO_6 уменьшается, начиная с $T = 250 \text{ K}$, и полоса полностью исчезает при $T < 60 \text{ K}$. Это коррелирует с положением низкоэнергетического пика ТСЛ в $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$, который наблюдается при 58 K . Согласно с работой [212] пики ТСЛ в температурной области $50\text{--}75 \text{ K}$ связаны с термическим освобождением автолокализованных дырок (АЛД). Дырки автолокализованы на двух неэквивалентных положениях кислорода на регулярном комплексе WO_6^{6-} . Локализация предотвращает миграцию дырок на центры MoO_6 и вызывает подавление данного свечения при межзонном возбуждении при $T < 60 \text{ K}$.

Другой особенностью температурной зависимости свечения MoO_6 является изгиб при $\sim 150 \text{ K}$, который коррелирует с положением пика ТСЛ при 169 K . Мы предполагаем, что

указанные характеристики возникают из-за термического освобождения дырок, захваченных на регулярные комплексы с расположенной вблизи примесью лития (O^-Li центры). Присутствие O^-Li центров в $ZnWO_4$ показано с помощью ЭПР- и ENDOR-спектроскопии после рентгеновского облучения при 77 К [213]. 25 ppm Li было определено в $ZnWO_4:Mo$ (табл. 2.7, глава 2). В нелегированном $ZnWO_4$ не выявлено примеси Li и соответствующий пик ТСЛ тоже отсутствует. Температурная стабильность O^-Li центров не была изучена в $ZnWO_4$, однако она была изучена для изоструктурного $CdWO_4$, который демонстрирует похожие люминесцентные характеристики. O^-Li центры распадаются при $T = 160-170$ К для $CdWO_4$ [257], что превосходно согласуется с положением пика ТСЛ для $ZnWO_4:Mo$. Принимая во внимание, что температуры термического освобождения автолокализованных дырок близки для $CdWO_4$ и $ZnWO_4$ (50–60 К), сделанное предположение о сравнимых значениях температур распада O^-Li центров обосновано.

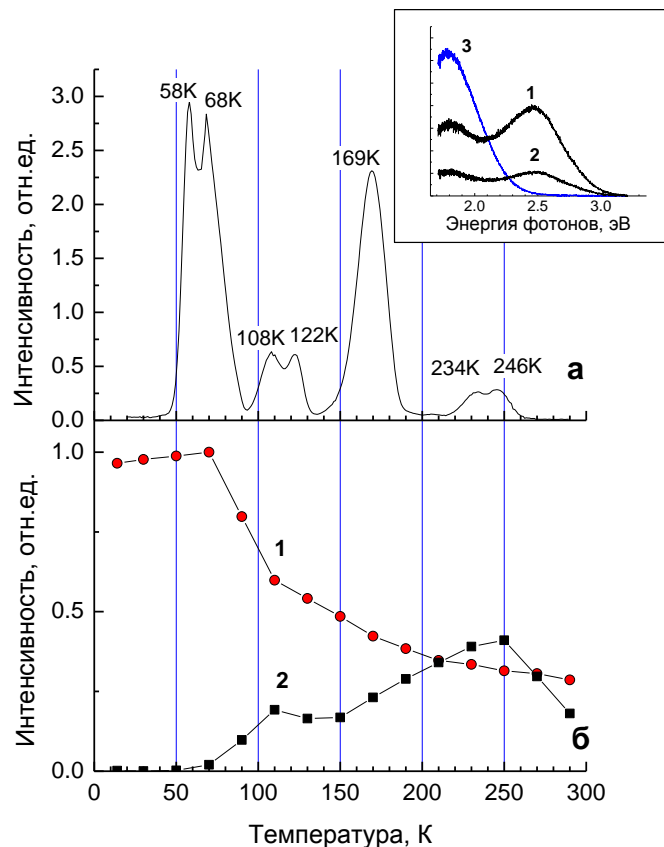


Рис. 4.11. (а) Кривая термостимулированной люминесценции $ZnWO_4:Mo$. На вставке – спектральное распределение люминесценции в пиках ТСЛ при 58, 68 К (кривая 1), при 108, 122 К (кривая 2) и при 169, 234, 246 К (кривая 3). (б) Температурная зависимость интенсивности люминесценции АЛЭ (1) и Мо – связанного центра (2) при ВУФ возбуждении, $E_{возб} = 10.3$ эВ.

Спектры ТСЛ, измеренные в пиках ТСЛ, для $ZnWO_4:Mo$ представлены на вставке к рис. 4.11а. Спектры характеризуются наличием люминесценции MoO_6 во всех ТСЛ пиках.

Известно, что примесь Mo действует как глубокая электронная ловушка в вольфраматах, так что электрон термически освобождается при $T > 200$ К [151]. Термическое освобождение АД, и дырок из O^-Li центров, которое происходит при более низких температурах, приводит к частичной рекомбинации освобожденных дырок с электронами, захваченными на примесь Mo. Это, в свою очередь, приводит к наблюдению люминесценции MoO_6 в каждом из пиков ТСЛ. Захват электрона на примесь Mo также объясняет постепенное уменьшение интенсивности, наблюдаемое в спектре возбуждения свечения АЛЭ при $E > 4.5$ эВ, $T = 10$ К (рис. 4.9а). Электроны частично локализованы на комплексах MoO_6 и не принимают участия в излучательной рекомбинации с АД, которые локализованы на регулярных комплексах WO_6^{6-} . Доля захваченных электронов зависит от концентрации примеси Mo, а также любых других неконтролируемых примесей и дефектов, которые могут выступать в роли электронных ловушек. Отсутствие примесей Mo в нелегированном кристалле $ZnWO_4$ приводит к уменьшению концентрации электронных ловушек. Это проявляется в более низкой интенсивности пиков ТСЛ (на один порядок величины по сравнению с $ZnWO_4:Mo$), а также в значительном изменении профиля кривой ТСЛ. Люминесценция в пиках ТСЛ ниже 130 К характеризуется присутствием одной полосы свечения, связанной с АЛЭ. Только слабый пик ТСЛ при 203 К характеризуется отличающимся от АЛЭ спектром свечения. Пик полосы находится в спектральной области, где обычно наблюдается связанное с примесью свечение. Это может быть связано с наличием дефектов кристаллической структуры, которые могут выступать как ловушки для электронов, или со случайными примесями в очень низкой концентрации (< 2 ppm).

4.2.3. Численное моделирование температурной и энергетической зависимости эффективности переноса энергии в $ZnWO_4$

Процесс релаксации энергии в $ZnWO_4$ можно охарактеризовать с использованием простой модели, которая учитывает пространственное распределение термализованных генетических электронов и дырок [245,257,258]. Мы предположили, что разница между энергией фотона $\hbar\omega$ и значением энергии запрещенной зоны кристалла E_g расходуется на кинетические энергии электрона и дырки: $E_e + E_h = \hbar\omega - E_g$. Электрон и дырка в кристалле со многими оптическими фононами теряют свою энергию главным образом путем свечения оптических фононов. Длина термализации для параболического закона распределения энергии электрона и одной продольной оптической фононной моды может быть оценена согласно работам [257,258] как

$$l_e^2(E_e) = \frac{1}{24} a_B^2 \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{m_e^*/m_0} \right)^2 \tanh \left(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{2k_B T} \right) \text{Ei} \left(3 \ln \left(\frac{4E_e}{\hbar\Omega_{LO}} \right) \right) \approx \frac{8}{9} a_B^2 \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{m_e^*/m_0} \right)^2 \tanh \left(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{2k_B T} \right) \left(\frac{E_e}{\hbar\Omega_{LO}} \right)^3 / \ln \left(\frac{4E_e}{\hbar\Omega_{LO}} \right) \quad (4.1)$$

Здесь a_B - радиус Бора, m_0 - масса свободного электрона, m_e^* - эффективная масса электрона, $\tilde{\varepsilon} = (\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_{st}^{-1})^{-1}$ - структурная часть эффективной диэлектрической проницаемости (ε_{st} - статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ - диэлектрическая проницаемость для области прозрачности выше фононных энергий и ниже энергии запрещенной зоны), $\hbar\Omega_{LO}$ - энергия оптических фононов и $\text{Ei}(z) = -\int_{-z}^{\infty} e^{-t}/t dt$ - экспоненциальная интегральная функция. Для длины термализации дырки может быть записана аналогичная формула, в которую будут входить массы не электрона, а дырки. Статические диэлектрические свойства ZnWO_4 анизотропны, и значения диагональных компонент составляют 17.2, 20.6, 16.8 вдоль a , b и c осей соответственно [259]. Принимая значение $\varepsilon_{st} = 18.2$ за среднее и ε_∞ как квадрат коэффициента преломления ($n = 2.2$ [249]), можно оценить структурную часть эффективной диэлектрической проницаемости как $\tilde{\varepsilon} = (2.2^{-2} - 18.2^{-1})^{-1} = 6.6$. Эффективные оптические частоты и эффективные массы могут быть оценены следующим образом. Энергии фононов составляют от 59 до 910 см^{-1} [260] ($\hbar\Omega_{LO}$ от 7 до 112 мэВ), при этом фононная мода в рамановском спектре при 112 мэВ наиболее интенсивна. Скорость термализации электрона определяется наиболее высокой энергией фонона и, таким образом, мы можем принять для дальнейшей оценки $\hbar\Omega_{LO} = 100$ мэВ. Расчеты энергетической зонной структуры из первых принципов [261,262] дают оценки эффективной массы электрона для электронных состояний на дне зоны проводимости как $m_e^*/m_0 = 1.59$ и эффективной массы дырки на потолке валентной зоны как $m_h^*/m_0 = 2.54$. Кинетические энергии электрона и дырки после поглощения фонона энергией $\hbar\omega$ не могут быть однозначно оценены, так как они связаны уравнением $E_e + E_h = \hbar\omega - E_g$ и распределены между 0 и $\hbar\omega - E_g$. Для упрощения в случае широкой валентной зоны (что свойственно для ZnWO_4 [137]) можно принять, что кинетические энергии электронов и дырок равны между собой: $E_e = E_h = (\hbar\omega - E_g)/2$. В таком случае длина термализации может быть оценена для $\hbar\omega - E_g = 1$ эВ как $l_{eh}(\hbar\omega) = \sqrt{l_e^2(E_e) + l_h^2(E_h)} = 1.63$ нм, тогда как для $\hbar\omega - E_g = 5$ эВ длина термализации несколько выше: $l_{eh} = 14.3$ нм для $T = 300$ К. Значения длин термализации для $T = 10$ К практически такие же. Пространственное распределение термализованных электронов вокруг генетических дырок можно записать следующим образом:

$$G_0(r) = \frac{3\sqrt{6}r^2}{\sqrt{\pi}l_{eh}^3(\hbar\omega)} \exp\left(-\frac{3r^2}{2l_{eh}^2(\hbar\omega)}\right). \quad (4.2)$$

Вероятность рекомбинации электрона и дырки, разделенных расстоянием r , равно $1 - e^{-R_{Ons}/r}$, где радиус Онсагера R_{Ons} равен радиусу, при котором потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки равна энергии температурных колебаний, $R_{Ons} = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_{st}k_B T)$. Принимая сделанную выше оценку $\epsilon_{st} = 18.2$, можно также оценить радиус Онсагера, который равняется 3.1 нм для $T = 300$ К, 11.9 нм для $T = 77$ К и 92 нм для $T = 10$ К. Таким образом, радиус сферы Онсагера превышает пространственное распределение термализованных электронов при $T = 10$ К, тогда как существенное количество электронов будет находиться вне сферы Онсагера при $T = 300$ К.

Вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар формируется двумя составляющими: вероятностью генетической рекомбинации электрон-дырочной пары и вероятностью стохастической рекомбинации. Первая из них линейно изменяется с интенсивностью возбуждения, тогда как последняя изменяется по квадратичному закону с интенсивностью и рекомбинация замедляется, поскольку данная компонента соответствует бимолекулярной рекомбинации (смотри, например [263]). Здесь мы обсуждаем только генетическую рекомбинацию, принимая во внимание, что выход экситонного канала может быть выше данных оценок. Данное предположение правомерно для $ZnWO_4:Mo$, где генетические электроны и дырки, расстояние между которым превышает радиус сферы Онсагера, могут быть захвачены ионами Mo.

Вероятность генетической рекомбинации электрон-дырочной пары равна

$$p(\hbar\omega) = \int_0^\infty G_0(r) (1 - e^{-R_{Ons}/r}) dr = 1 - \frac{3}{8\pi} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{R_{Ons}^3}{l_{eh}^3(\hbar\omega)} G_{0,3}^{3,0} \left(\frac{3R_{Ons}^2}{8l_{eh}^2(\hbar\omega)} \middle| -\frac{3}{2}, -1, 0 \right), \quad (4.3)$$

где $G_{pq}^{mn} \left(z \middle| \begin{matrix} a_1, \dots, a_p \\ b_1, \dots, b_q \end{matrix} \right)$ - G функция Мейджера (интеграл в этой формуле может быть

рассчитан). Рис. 4.12а (кривая 1) представляет моделированный спектр возбуждения для генетической рекомбинации при $T = 300$ К для $E_g = 4$ эВ и $l_{eh} (5 \text{ эВ}) = 15$ нм. Кривая соответствует экспериментальному спектру возбуждения свечения АЛЭ в $ZnWO_4:Mo$ (кривая 3). В спектре возбуждения АЛЭ нелегированного $ZnWO_4$ уменьшение интенсивности с энергией возбуждения меньше предполагаемого, поскольку стохастическая рекомбинация также вносит заметный вклад в формирование спектра возбуждения свечения АЛЭ. Часть электронов и дырок, которые избежали генетической рекомбинации, показана на рис. 4.12а (кривая 2а). Эта кривая соответствует спектру возбуждения люминесценции MoO_6 центров (рис. 4.12а, кривая 4) в $ZnWO_4:Mo$. Сравнение экспериментальных спектров возбуждения с модельными кривыми демонстрирует некоторые различия, которые могут быть связаны со сложной структурой энергетических зон в $ZnWO_4$. Действительно, в системе со сложной

электронной структурой зависимость длины термализации от кинетической энергии отличается от упрощенной модели с параболической зоной проводимости. В частности, двухступенчатый рост спектра возбуждения Мо-связанного свечения при 4.5 и 6 эВ демонстрирует, что увеличение длины термализации также немонотонно меняется с кинетической энергией и также происходит в два этапа из-за наличия щели между подзонами в зоне проводимости [264].

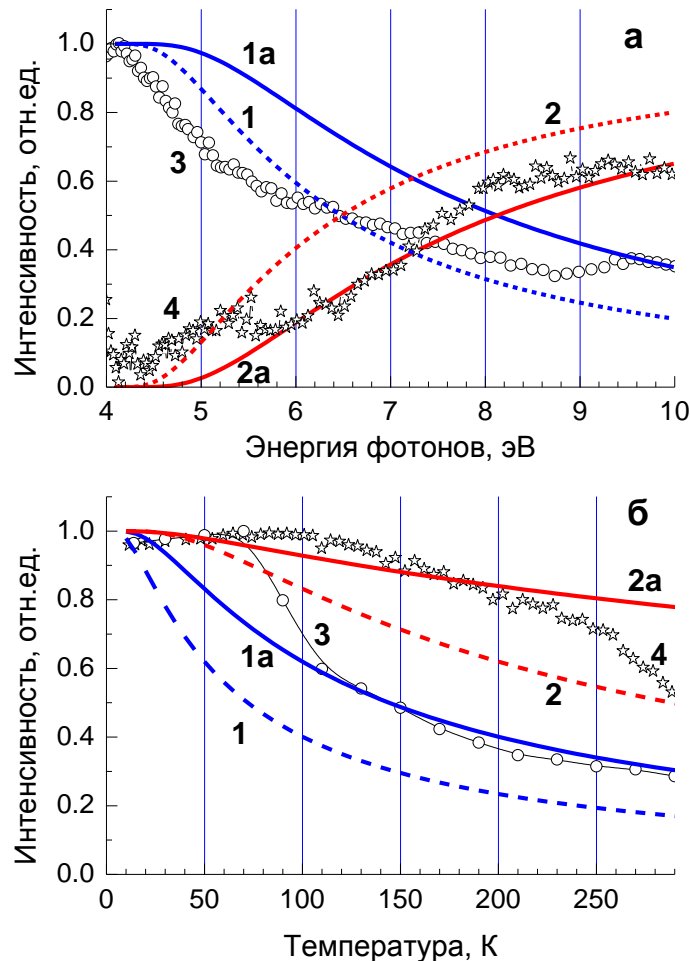


Рис. 4.12. (а) Моделирование квантового выхода свечения АЛЭ (1 и 1а) и MoO_6 центров (2 и 2а). Кривые 3 и 4 представляют экспериментальные спектры возбуждения АЛЭ и MoO_6 центров свечения в $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$. (б) Моделирование температурной зависимости эффективности возбуждения свечения АЛЭ при ВУФ возбуждении, когда $\hbar\omega - E_g = 5$ эВ (1 и 1а), и рентгеновском возбуждении ($\hbar\omega - E_g = 1$ эВ) (2 и 2а). Кривые (3) и (4) представляют экспериментальную температурную зависимость свечения АЛЭ при $E_{\text{возб}} = 10.3$ эВ и рентгеновском возбуждении (5) в $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$.

Данные моделирования представлены для случаев длины термализации l_{eh} , рассчитанной в предположении параболической формы веток энергетических зон (кривые 1 и 2) и для длины термализации $l_{eh}/2$ (кривые 1а и 2а).

Вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар зависит от температуры, что связано с изменением радиуса сферы Онсагера. Моделирование вероятности рекомбинации для $\hbar\omega - E_g = 5$ эВ, которое соответствует возбуждению в ВУФ области, а также и для

рентгеновского возбуждения, представлено на рис. 4.12б (кривые 1 и 2). Для случая ВУФ возбуждения мы предположили равенство кинетических энергий компонент электронно-дырочных пар (как описано выше). Для рентгеновского возбуждения низкоэнергетические вторичные $e-h$ пары будут преимущественно образовываться после всех неупругих рассеиваний носителей заряда в течение каскада релаксации вплоть до энергий ниже порога фотонного умножения. Результаты температурной зависимости моделирования представлены вместе с экспериментальными данными для $ZnWO_4:Mo$ (рис. 4.12б, кривые 3 и 4). Наблюдается качественное сходство поведения кривых. Так, уменьшение интенсивности более выражено для ВУФ возбуждения и более размыто для рентгеновского возбуждения, однако, корреляция между моделированием и экспериментальными данными не идеальна. Одной из причин может быть то, что модель не учитывает локализацию носителей заряда, например автолокализацию дырок на регулярных комплексах и на комплексах, возмущенных ионами лития. Как было показано, подобная локализация отвечает за перегибы в экспериментальной температурной зависимости свечения АЛЭ и MoO_6 . Другой причиной может являться переоценка значения длины термализации. Данные моделирования подтверждают экспериментальные данные для более низких значений длины термализации l_{eh} . Все кривые, промоделированные для длины термализации $l_{eh}/2$, обозначены на рис. 4.12 как (1а) и (2а). Данные кривые демонстрируют лучшее соответствие экспериментальным данным температурной зависимости (рис. 4.12б) и к тому же описывают экспериментальные данные энергетической зависимости вероятности рекомбинации электронно-дырочных пар. Вероятной причиной переоценки длины термализации l_{eh} является то, что она была сделана для предположения параболической формы энергетических зон. Это не может быть абсолютно верным для $ZnWO_4$, который характеризуется более сложной зонной структурой [130,264]. Однако моделирование для подобной зонной структуры сложная задача и не является целью данной работы. Учитывая, что использованная модель имеет целый ряд упрощений, уменьшение длины термализации в два раза для соответствия данным эксперимента, является обоснованным. Наблюдаемая корреляция между экспериментальными результатами и модельными кривыми демонстрирует применимость предложенной модели релаксации энергии для $ZnWO_4$ даже с определенными упрощениями. В частности, она ясно показывает, что наблюдаемое различие в температурной зависимости связано с различием пространственного распределения электронов и дырок, образованных при рентгеновском и ВУФ возбуждении.

4.3. Исследования люминесценции в кристаллах $ZnWO_4$, легированных ионами Li и F

Как следует из литературного обзора, легирование вольфраматов ионами фтора позволяет улучшить оптические и сцинтилляционные характеристики.

Нами были исследованы две серии кристаллов $ZnWO_4$, легированных и солегированных F и Li (серия 1 включает кристаллы 01-09, 02-09, 03-09, серия 2 – ВЦ-2, ВЦ-3, ВЦ-4, описание в части 2.1.3). Данные анализа примесного состава методом искровой масс-спектропии показали слабое вхождение фтора в процессе роста монокристаллов (см. главу 2). Кроме того, элементный анализ показал наличие существенного количества молибдена (400 ppm) в одной из серий образцов (серия 1). Тем не менее, изучение люминесцентных свойств легированных образцов демонстрирует зависимость этих свойств от присутствия примесей фтора и лития.

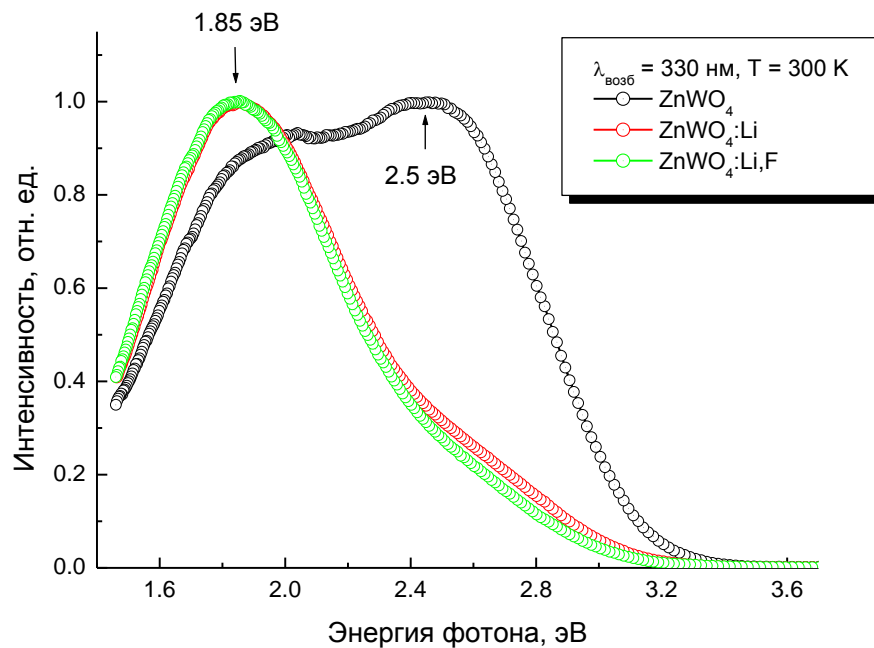


Рис. 4.13. Спектры люминесценции $ZnWO_4$, $ZnWO_4:Li$ и $ZnWO_4:Li,F$ при $\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$, $T = 300 \text{ К}$.

Люминесценция всех исследованных образцов $ZnWO_4$ состоит из полосы собственного свечения с пиком при 2.5 эВ и полосы свечения MoO_6 с пиком при 1.85 эВ. При возбуждении в области края фундаментального поглощения ($\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$) в спектре люминесценции беспримесного $ZnWO_4$ преобладает полоса с максимумом при 2.5 эВ. При возбуждении в области прозрачности ($\lambda_{\text{возб}} = 360 \text{ нм}$) наблюдается смещение максимума люминесценции в длинноволновую область, собственное свечение кристалла не наблюдается. В таблице 4.4 представлены значения максимумов полос люминесценции при возбуждении в указанных областях спектра. Как видно, вклад полосы при 1.85 эВ в спектр свечения на порядок слабее основной полосы при 2.5 эВ при $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$. При $\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$ имеет место конкуренция

двух различных каналов возбуждения люминесценции, которая проявляется в сосуществовании двух полос свечения (рис. 4.13). О природе и особенностях конкуренции полос люминесценции в вольфрамите цинка написано в предыдущем разделе данной главы 4.2. Для легированных образцов $\text{ZnWO}_4\text{:Li}$ и $\text{ZnWO}_4\text{:Li,F}$ наблюдается незначительное смещение максимума обеих полос свечения в длинноволновую область. Таким образом, можно утверждать, что легирование одновалентными примесями не влияет на спектральный состав люминесценции.

Таблица 4.4. Результаты разложения спектров люминесценции на гауссовы составляющие (в скобках относительный (в %) вклад полос в спектр).

Кристалл	Максимумы полос свечения при разном возбуждении $\lambda_{\text{возб}}$ (нм), эВ	
	300	360
ZnWO_4	2.51	1.85
$\text{ZnWO}_4\text{:Li}$	2.51 (100) 1.83 (10.8)	1.83
$\text{ZnWO}_4\text{:Li,F}$	2.47 (100) 1.82 (10.8)	1.82

Рассмотрим поведение спектров свечения легированных кристаллов вольфрамата цинка при межзонном возбуждении, когда появляются разделенные электроны и дырки, у которых есть возможность связаться в экситоны с дальнейшей автолокализацией и излучательным распадом (собственное свечение) или попасть на центры, связанные с дефектами структуры.

Спектры люминесценции как нелегированного, так и легированного ZnWO_4 при $\lambda_{\text{возб}} = 112\text{-}115$ нм при $T = 300$ и 10 К представлены на рис. 4.14. Наибольшая интенсивность свечения характерна для нелегированного образца ZnWO_4 . При легировании интенсивность свечения уменьшается. При низких температурах наиболее высокие значения интенсивности также свойственны нелегированному кристаллу. Более того, наблюдается та же зависимость, что и при комнатной температуре – легирование литием приводит к уменьшению интенсивности, а солегирование фтором и литием еще сильнее уменьшает интенсивность. Следует отметить, что изменения интенсивностей для обеих серий образцов коррелируют между собой независимо от температуры измерений.

Таким образом, введение в структуру ZnWO_4 лития и фтора приводит к уменьшению интенсивности свечения вольфрамата цинка при межзонном возбуждении как при комнатной, так и при низкой температурах.

Данный вывод подтверждается и результатами изучения влияния примесей фтора и лития на люминесценцию вольфрамата кадмия, изоструктурного вольфрамоту цинка. На рис. 4.15 представлены спектры люминесценции CdWO_4 и $\text{CdWO}_4\text{:Li,F}$ при межзонном возбуждении при $T = 300$ К и 10 К.

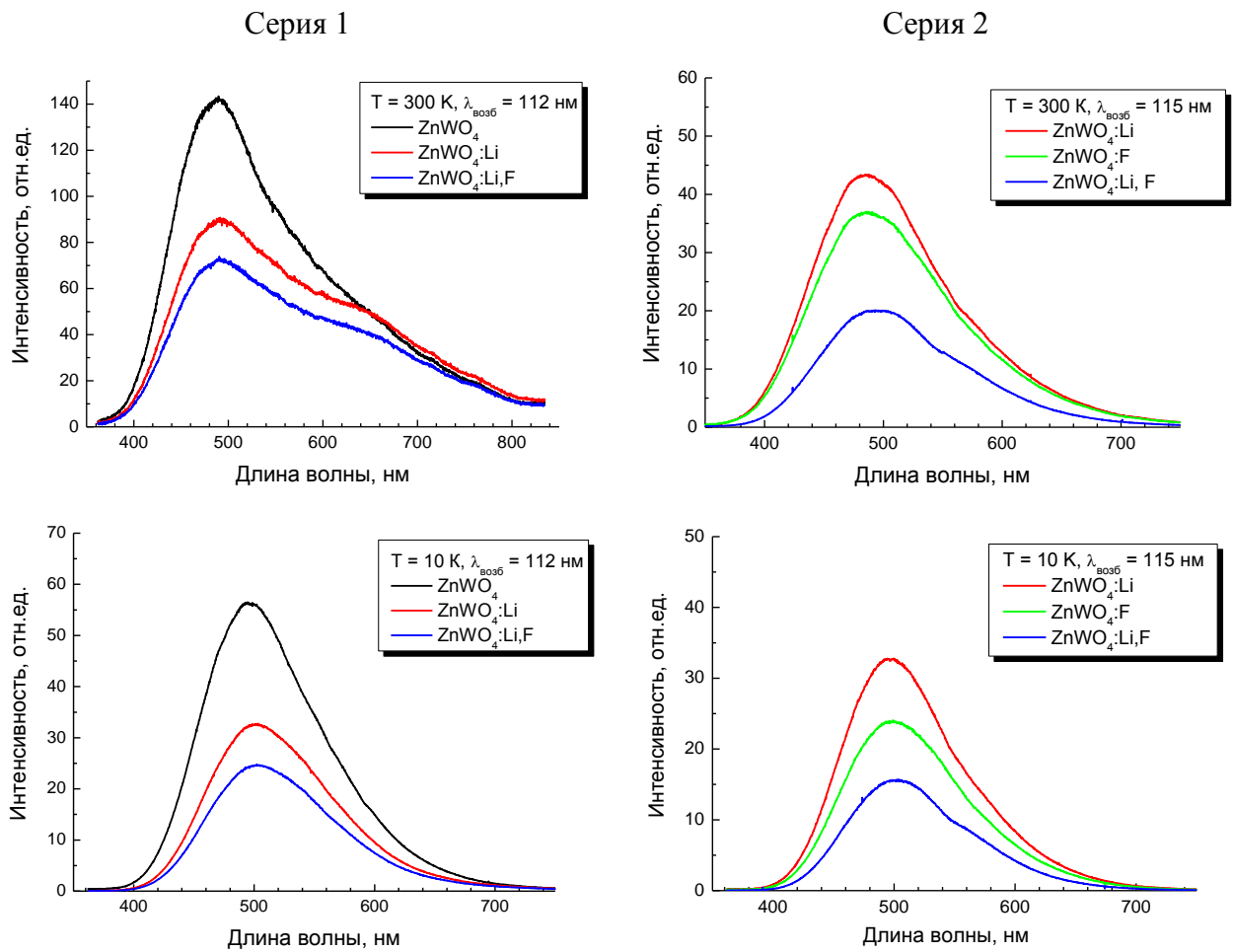


Рис. 4.14. Спектры люминесценции легированных кристаллов ZnWO₄ при межзонном возбуждении при T = 300 и 10 К.

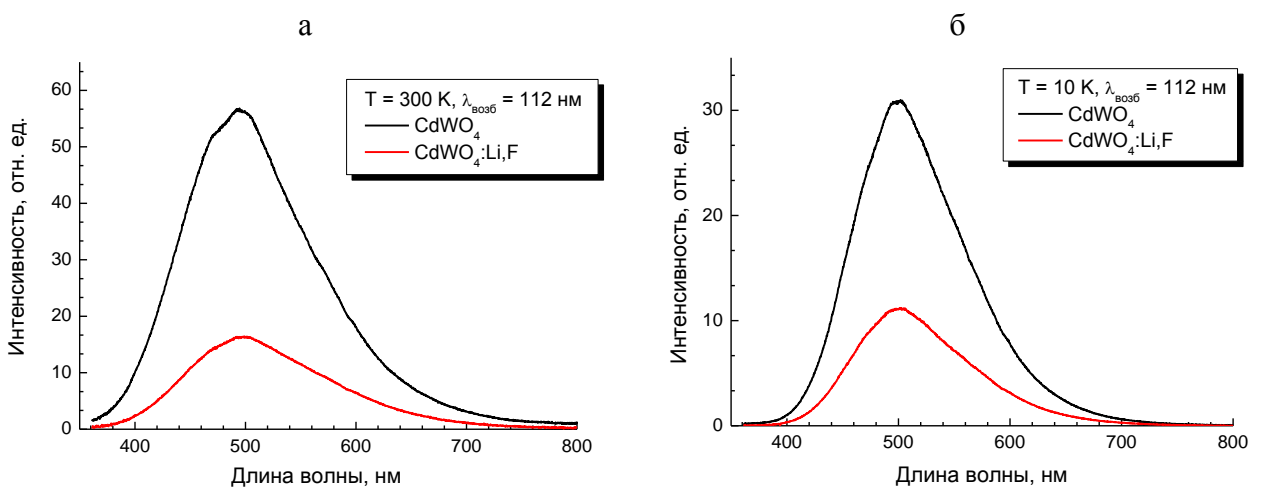


Рис. 4.15. Спектры люминесценции CdWO₄ и CdWO₄:Li,F при T = 300 К (а) и 10 К (б).

Люминесценция исследованных образцов CdWO₄ характеризуется одной полосой собственного свечения с максимумом при ~500 нм. Из спектров возбуждения следует, что

интенсивность свечения слабо зависит от энергии возбуждения в области 4-11 эВ (рис. 4.16б). Однако, интенсивность свечения $\text{CdWO}_4:\text{Li},\text{F}$ при межзонном возбуждении 112 нм существенно ниже, чем у CdWO_4 : при $T = 300\text{ K}$ интенсивность составляет 29%, при 10 К – 36% относительно нелегированного кристалла CdWO_4 .

Рассмотрим влияние солегирования фтором и литием на спектры возбуждения люминесценции ZnWO_4 . На рис. 4.16 представлены спектры возбуждения собственной люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 500\text{ нм}$) вольфрамата цинка и вольфрамата кадмия. Особенности поведения спектра возбуждения свечения АЛЭ для нелегированного ZnWO_4 при низкой температуре описаны в разделе 4.2. В результате солегирования одновалентными элементами спектр возбуждения для ZnWO_4 «проседает», что свидетельствует об уменьшении эффективности переноса энергии на центры собственного свечения (рис. 4.16а).

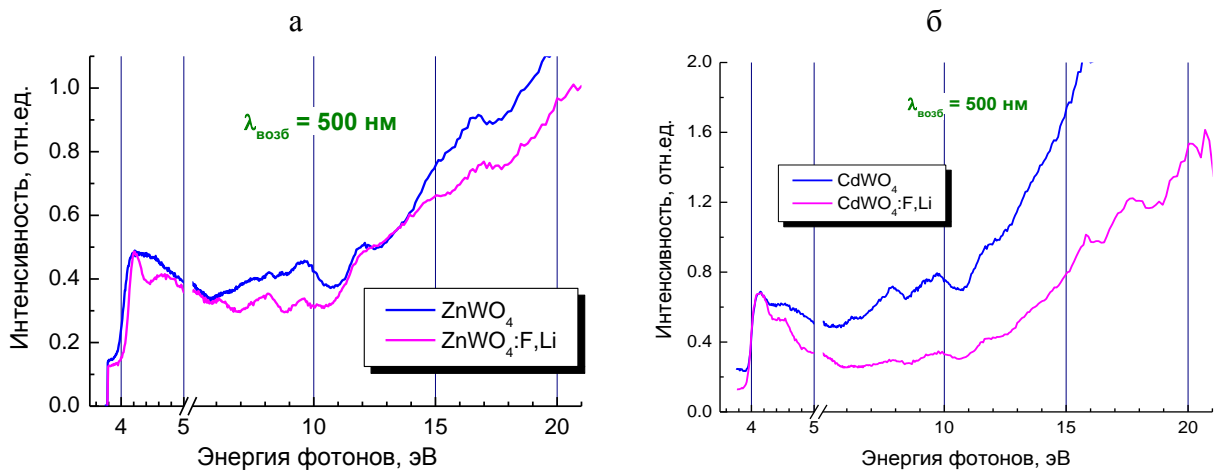


Рис. 4.16. Спектры возбуждения люминесценции АЛЭ ZnWO_4 (а) и CdWO_4 (б), нелегированных и солегированных ионами F и Li, $T = 10\text{ K}$.

Эффект примесей фтора и лития на спектр возбуждения более существенный в случае CdWO_4 (рис. 4.16б). При повышении энергии возбуждения от 4 до 11 эВ интенсивность в спектре возбуждения находится приблизительно на одном уровне в нелегированном CdWO_4 , тогда как она значительно уменьшается в $\text{CdWO}_4:\text{Li},\text{F}$.

Таким образом, примеси формируют альтернативный безизлучательный канал релаксации энергии, который конкурирует с АЛЭ и ловушками за разделенные пары. Это вызывает «проседание» спектра возбуждения в области создания разделенных пар и уменьшение сигнала ТСЛ, так как меньше электронов и дырок оказывается захваченными ловушками. Последнее согласуется с уменьшением времени послесвечения для кристалла $\text{ZnWO}_4:\text{F}$, известное из литературы [27], так как послесвечение связано с захватом на ловушки.

Кривые ТСЛ для серии 2 были измерены в нулевом порядке вторичного монохроматора, что позволяло регистрировать пики ТСЛ как собственной люминесценции, так и люминесценции, связанной с дефектами структуры. На рис. 4.17 приведены кривые ТСЛ легированных фтором и литием, а также солегированных фтором и литием кристаллов вольфрамата цинка. Кривые были измерены в одинаковых условиях, что позволяет сравнивать интенсивности пиков. Для сравнения также приведена кривая ТСЛ номинально беспримесного $ZnWO_4$ (смотри также рис. 4.10 раздела 4.2).

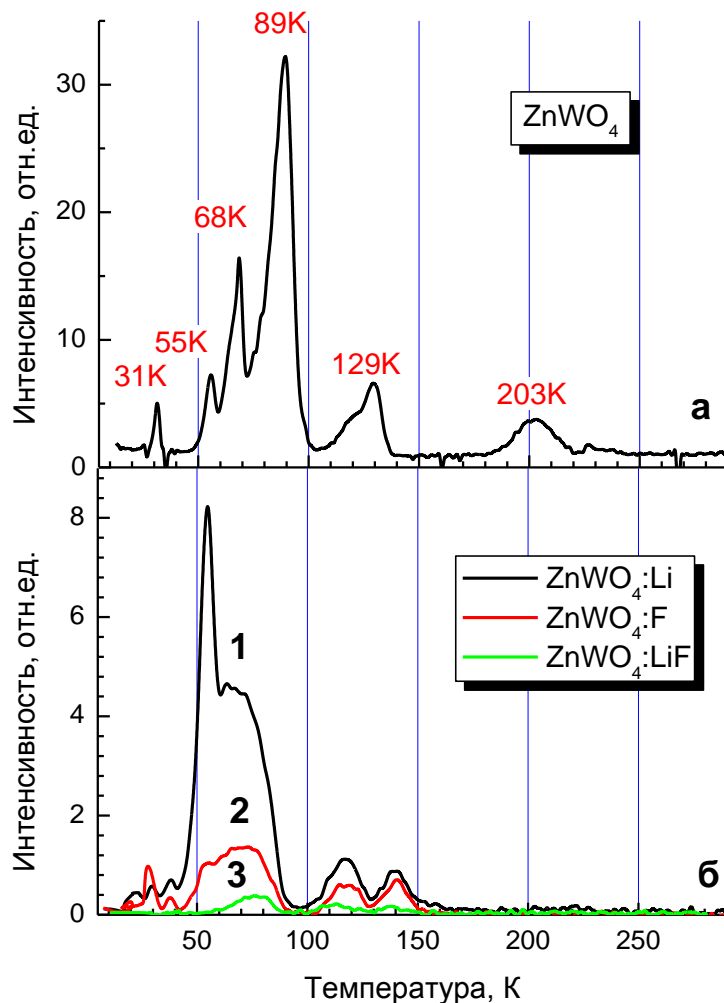


Рис. 4.17. Кривые ТСЛ для $ZnWO_4$ (а) и легированной Li и F серии кристаллов $ZnWO_4$ (б).

Из сравнения следует, что серия образцов не загрязнена примесью молибдена, так как в кривых ТСЛ отсутствуют пики в области $T > 200$ К. Другой отличительной особенностью кривых ТСЛ легированных образцов является наличие пика при ~ 140 К. $ZnWO_4:Li$ характеризуется наиболее интенсивными пиками ТСЛ во всем температурном диапазоне. Легирование фтором приводит к существенному уменьшению запасаемой светосуммы. С одной стороны это можно объяснить сокращением ловушек в кристалле за счет залечивания дефектов,

поскольку интенсивность пиков ТСЛ уменьшается. При этом можно было бы ожидать увеличения интенсивности люминесценции в случае легирования образца фтором. Однако, мы наблюдаем уменьшение интенсивности свечения. Это может быть связано с формированием дополнительного безизлучательного канала релаксации энергии с введением фтора. Видимо этот эффект может иметь систематический характер для вольфраматов, поскольку для исследованных нами кристаллов PbWO_4 наблюдался похожий эффект (см. раздел 3.2.4).

Из приведенных экспериментальных результатов по исследованию люминесценции кристаллов CdWO_4 и ZnWO_4 , солегированных ионами лития и фтора, можно сделать следующий вывод о том, что влияние примеси фтора на люминесцентные свойства вольфрамитов имеет систематический характер. Введение фтора в структуру вольфрамита приводит к уменьшению светового выхода монокристалла и сокращению ловушек в кристалле за счет залечивания дефектов.

Выводы к главе 4.

1. Методами оптической спектроскопии и электрон-парамагнитного резонанса установлена зависимость механизма внедрения примеси железа в ZnWO_4 от химического состояния железа. Показано, что солегирование кристаллов $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$ дополнительной примесью Li^+ позволяет убрать полосу поглощения при 460 нм, связанную с примесью Fe^{2+} , переводя ее в состояние Fe^{3+} и, таким образом, обесцветить ZnWO_4 . Установлено, что примесь железа более эффективно переходит в Fe^{3+} в $\text{ZnWO}_4:\text{Fe},\text{Li}$ в случае, когда эта примесь вводится в кристалл в металлическом состоянии.

2. Исследовано влияние сопутствующей примеси молибдена на процессы переноса энергии на центры свечения в ZnWO_4 . Показано, что примесные центры свечения, связанные с MoO_6 , конкурируют с собственными центрами свечения АЛЭ при межзонном возбуждении в температурном диапазоне до 60 К, при более низких температурах свечение центров MoO_6 полностью подавляется. Подавление происходит в результате автолокализации дырок на регулярных комплексах WO_6^{6-} . Отсутствие дополнительной полосы люминесценции при рабочих температурах криогенных сцинтилляторов является преимуществом ZnWO_4 . Однако примесь Мо является глубокой электронной ловушкой и частично препятствует переносу энергии на собственные центры свечения при низких температурах, что может уменьшать сцинтилляционный выход ZnWO_4 .

3. Проведено численное моделирование процессов конкуренции между центрами свечения АЛЭ и MoO_6 . Показано, что эффективность переноса энергии на центры свечения АЛЭ зависит от температуры в результате изменения радиуса сферы Онсагера. Также

численное моделирование проведено для описания разного характера температурной зависимости эффективности переноса энергии под воздействием ВУФ и рентгеновского возбуждения. Показана корреляция различия этих температурных зависимостей с различным пространственным распределением электронов и дырок при ВУФ и рентгеновском возбуждении.

4. Легирование и солегирование кристаллов $ZnWO_4$ ионами лития и фтора не влияет на спектральный состав люминесценции, но приводит к уменьшению интенсивности свечения при межзонном возбуждении. Показано, что это связано с уменьшением эффективности переноса энергии разделенных $e-h$ пар на центры собственного свечения. Легирование $ZnWO_4$ ионами фтора также приводит к существенному уменьшению сигнала ТСЛ, что может свидетельствовать об уменьшении концентрации ловушек в кристалле.

ГЛАВА 5. СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

Выше были представлены результаты исследований влияния на люминесцентные свойства вольфраматов легирования различными ионами в малых концентрациях, то есть примесями. Целью введения примесей в структуру монокристаллов является формирование новых центров свечения, центров окраски, целенаправленное залечивание дефектов, создание новых каналов релаксации энергии. При этом существенных изменений структурных свойств кристаллов (электронная структура энергетических зон, ширина запрещенной зоны, параметры кристаллической решетки) вследствие подобного легирования, не происходит.

Другим методом модификации оптических и люминесцентных свойств кристаллов является изовалентное замещение какого-либо элемента соединения вплоть до получения твердого раствора. Твердые растворы замещения (или смешанные кристаллы) характеризуются изменением вышеуказанных фундаментальных параметров. Интересным свойством таких систем является возможность нелинейного изменения светового выхода с возможностью его увеличения. Данный эффект наблюдался в ряде соединений, например в $(Lu_xY_{1-x})AlO_3:Ce$ [265], $Y_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}:Ce$ [266], $(Lu_xGd_{1-x})_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}:Ce$ [267], $(Lu_xY_{1-x})VO_3:Eu$ [268], $CsBrI$ [269]. Возможным объяснением подобного эффекта является уменьшение термализационной длины горячих носителей заряда на стадии релаксации энергии после поглощения кванта возбуждения [265]. Уменьшение термализационной длины может быть вызвано либо неоднородным распределением катионов замещения с формированием кластеров из одного компонента системы, либо модуляцией дна зоны проводимости и потолка валентной зоны электронными состояниями случайно и равномерно распределенных катионов замещения [265]. В обоих случаях следствием является увеличение эффективности переноса энергии на центры свечения.

Большинство упомянутых выше смешанных систем легированы редкоземельными ионами, которые обычно используются для получения высокого светового выхода и быстрого отклика от сцинтилляционного кристалла. Однако смешанные кристаллы с активаторным типом свечения не являются оптимальными модельными системами для изучения эффекта изменения термализационной длины.

«Модельные» смешанные кристаллы должны обладать следующими свойствами:

1. Центры свечения должны быть собственными для исследуемого кристалла, например это может быть свечение экситонов, автолокализованных на каких-либо элементах кристаллической структуры. В случае свечения АЛЭ эффективность процессов переноса энергии на центры свечения будет подразумевать собой вероятность создания экситонов из разделенных электрон-дырочных пар.

2. Элементы кристаллической решетки, на которых происходит автолокализация и последующее высвечивание экситона, не должны быть замещаемыми элементами в смешанном кристалле.

3. Необходимо выбрать смешанные кристаллы, в которых при любой относительной концентрации катионов замещения возможна кристаллизация в одной единственной фазе.

Смешанные кристаллы $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ удовлетворяют всем вышеперечисленным требованиям. Кристаллы $ZnWO_4$ и $MgWO_4$, которые являются составляющими таких систем, принадлежат к одному структурному типу вольфрамита (пространственная группа C_{2h}) и обладают интенсивной, термически не потушенной при комнатной температуре, люминесценцией, связанной со свечением экситонов, автолокализованных на комплексах WO_6 . Расчеты зонной структуры кристаллов $ZnWO_4$ и $MgWO_4$ показывают, что катионные состояния вносят пренебрежимо малый вклад в формирование дна зоны проводимости и потолка валентной зоны [130,135,138]. Кроме того, смешанные кристаллы $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ представляют интерес с практической точки зрения, так как кристаллы $ZnWO_4$ и $MgWO_4$ являются перспективными сцинтилляторами для криогенных сцинтилляционных болометров [12,30].

В настоящей главе мы представляем результаты исследований структурных и люминесцентных свойств смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, включая результаты по рамановской спектроскопии и исследования термостимулированной люминесценции. Исследования люминесцентных свойств составляющих компонент смешанных кристаллов также представлено в данной работе - $ZnWO_4$ в главе 4 и $MgWO_4$ в разделе 5.2.

5.1. Структурные особенности смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

Фазовый состав $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ контролировался с использованием рентгенофазового анализа. Установлено, что все выращенные кристаллы кристаллизуются в структурном типе вольфрамита. Параметры решетки каждого кристалла демонстрируют линейную зависимость от концентрации катиона x в исследуемых смешанных кристаллах (рис. 5.1).

В соответствии с теорией групп, вольфрамитовая структура имеет 18 активных рамановских мод $8 A_g + 10 B_g$. В этих соединениях из-за разницы валентностей и масс катионов W^{6+} и A^{2+} динамика решетки может быть представлена двумя типами колебательных мод [142]. Шесть из них относятся к колебаниям внутри ковалентно связанных WO_6 октаэдров (так называемые внутренние моды), тогда как другие возникают из-за движения катионов относительно WO_6 комплексов (внешние моды). Внутренние моды имеют более высокие частоты, чем внешние и обычно между ними существует щель в фононном спектре.

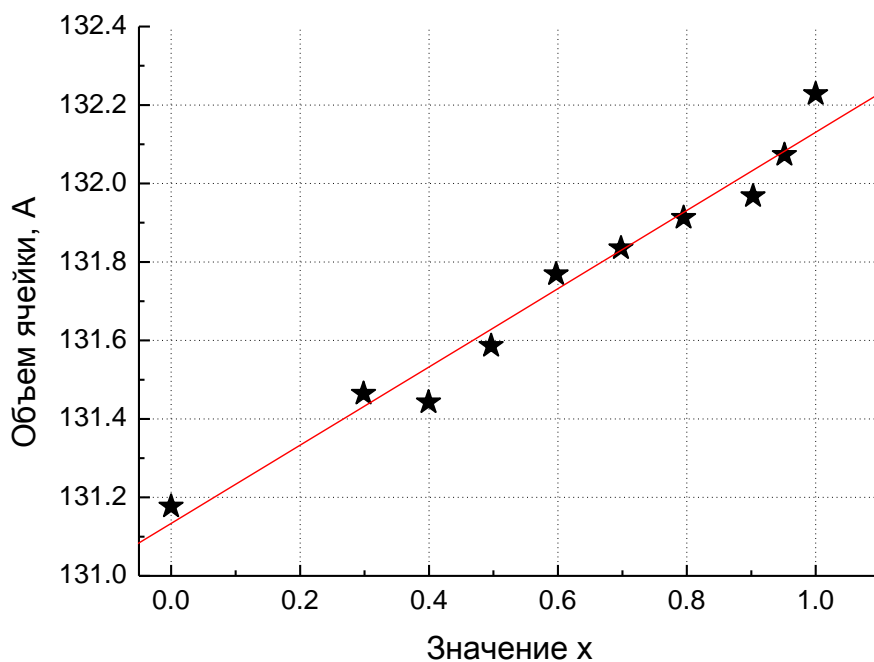


Рис. 5.1. Зависимость объема элементарной ячейки $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ от x .

Рамановские спектры смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ представлены на рис. 5.2. Необходимо отметить, что некоторые из мод не наблюдаются из-за неопределенной ориентации образцов или низкой интенсивности этих мод. Частоты зарегистрированных рамановских полос в $ZnWO_4$ ($x = 1$), $MgWO_4$ ($x = 0$) и $Zn_{0.5}Mg_{0.5}WO_4$, а также их соответствие рамановским модам представлено в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Колебательные частоты ряда составов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ с вольфрамитовой структурой.

$ZnWO_4$			$MgWO_4$			$Zn_{0.5}Mg_{0.5}WO_4$
ω (cm^{-1})	Мода		ω (cm^{-1})	Мода		ω (cm^{-1})
Данная работа	[141]		Данная работа	[142]		Данная работа
122	124	A_g				128
			154	155.9	A_g	158
				185.1	B_g	186
194	196	A_g				
274	276	A_g	277	277.1	A_g	272
			294	294.1	A_g	294
340	343	B_g				347
	356	B_g	353	351.9	A_g	
406	409	A_g		405.2	B_g	
			420	420.4	A_g	416
545	546	A_g	551	551.6	A_g	547
708	711	A_g	710	713.2	A_g	709
786	788	B_g				
906	909	A_g	917	916.8	A_g	913

Как можно видеть из табл. 5.1 наблюдаемые моды в кристаллах $ZnWO_4$ и $MgWO_4$ находятся в согласии с литературными данными [141,142,260]. Частоты 909 (A_g), 788 (B_g), 708.5 (A_g), 677 (B_g), 409 (A_g) и 341.4 (A_g) cm^{-1} в $ZnWO_4$ соответствуют валентным колебаниям W-O атомов в WO_6 группе [141,270]. Полосы с частотами 197 (A_g), 165 (B_g), 150 (B_g) и 125 (A_g) cm^{-1} приписываются колебаниям с участием катиона цинка [260]. В случае $MgWO_4$ внутренними модами являются A_g моды при 420, 552, 713 и 917 cm^{-1} и B_g моды при 684 и 809 cm^{-1} [142].

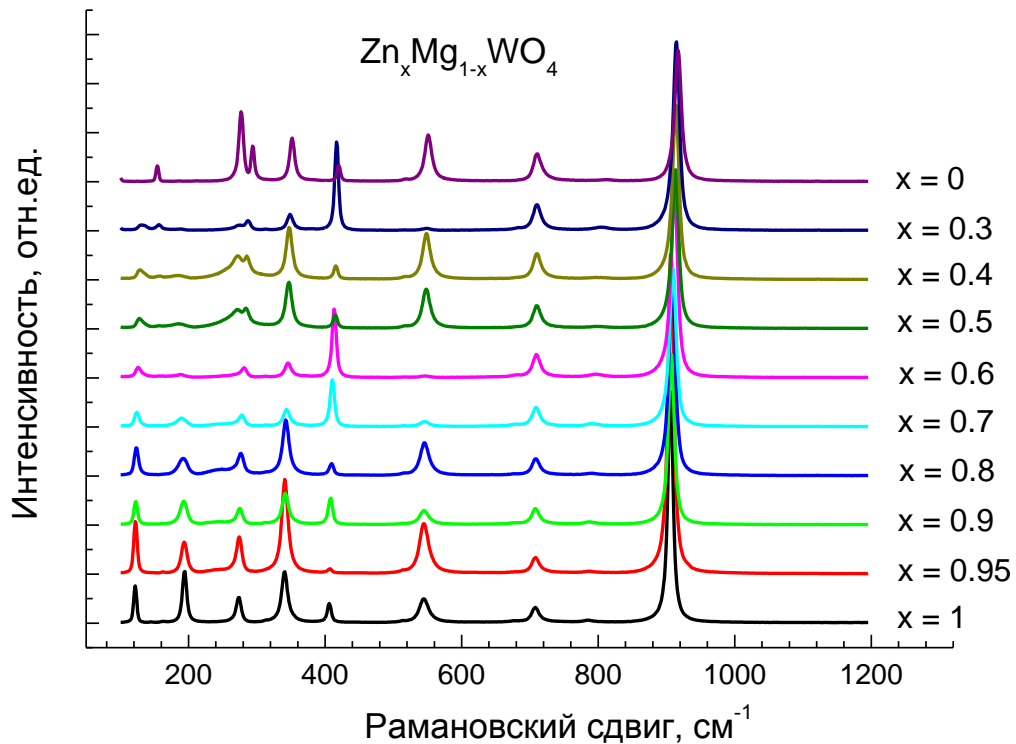


Рис. 5.2. Рамановские спектры кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ при $T = 300$ К.

Интенсивная рамановская A_g мода при ~ 910 cm^{-1} типична для вольфрамитов и соответствует симметричным внутренним колебаниям октаэдра WO_6 . На рис. 5.3 показано, что положение максимума соответствующей полосы изменяется от 906 до 917 cm^{-1} в зависимости от значения x в $Zn_xMg_{1-x}WO_4$. Наблюдаемая зависимость линейна (см. вставку рис. 5.3). Аналогичная тенденция наблюдается и для рамановской моды при ~ 120 cm^{-1} , которая связана с внешними колебаниями с участием катиона. Наблюдаемый линейный сдвиг вызван линейным увеличением параметров кристаллической решетки по мере изменения x . Интенсивность анализируемых рамановских мод уменьшается с увеличением x в обоих случаях. Ширина полосы, соответствующей внутренней моде, лишь немного увеличивается, тогда как для полосы, соответствующей внешней моде, увеличивается существенно, что отражает постепенное замещение катионов Zn катионами Mg. Представленные результаты указывают,

что $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ не могут рассматриваться как смесь двух составляющих кристаллов, но формируют новый уникальный кристалл при каждом значении x . Это утверждение основывается на наблюдаемом постепенном смещении максимумов колебательных мод. В том случае, если смешанный кристалл представлял собой смесь фаз составляющих компонентов (то есть $ZnWO_4$ и $MgWO_4$) мы бы наблюдали перераспределение интенсивностей рамановских мод, характерных для составляющих кристаллы компонентов.

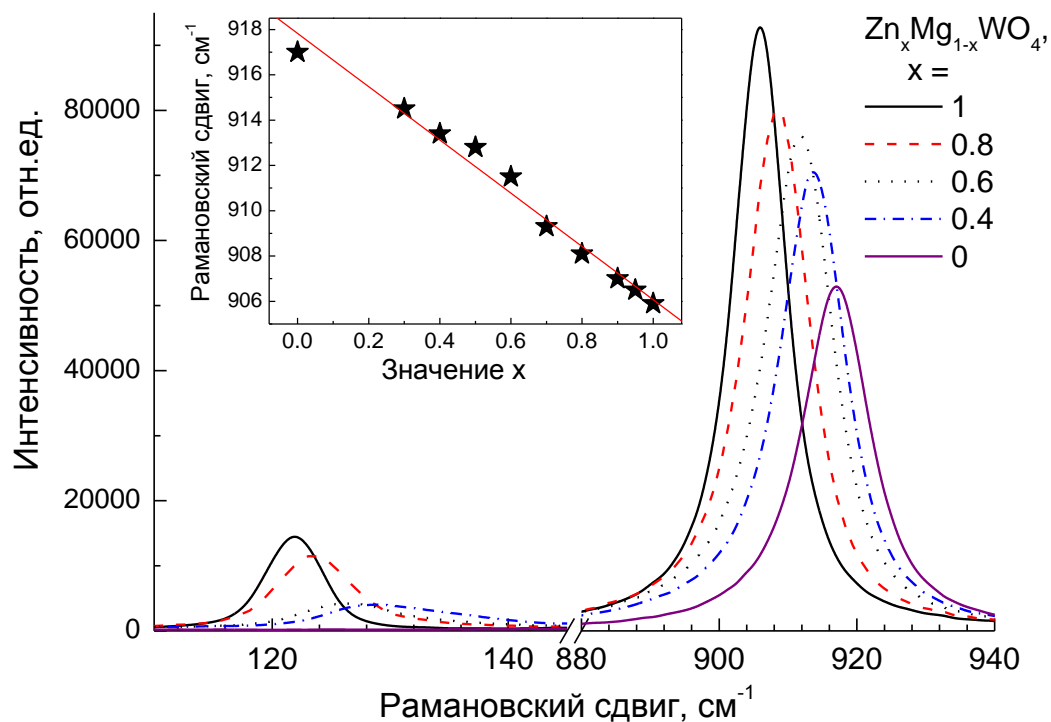


Рис. 5.3. Изменение рамановских полос при ~ 120 и 910 см^{-1} со значением x для $Zn_xMg_{1-x}WO_4$. На вставке показана зависимость положения максимума полосы при $\sim 910 \text{ см}^{-1}$ от x .

Прежде чем перейти к результатам изучения люминесцентных свойств смешанных кристаллов цинка-магния, рассмотрим свойства и характеристики компонента системы $MgWO_4$ ($x = 0$), особенно в контексте сравнительного анализа с другой составляющей $ZnWO_4$ ($x = 1$).

5.2. Влияние особенностей релаксации электронных возбуждений на люминесцентные свойства $MgWO_4$

Как было сказано в разделе 1.5, люминесцентные свойства $MgWO_4$ известны с первой половины 20 века, однако фазовый переход ниже температуры плавления (1358°C [115]) являлся серьезным препятствием для получения объемных монокристаллов, которые требуются для сцинтилляционных детекторов. Только недавно методом выращивания из расплава впервые были получены объемные монокристаллы вольфрамата магния [114] и возобновился интерес к

сцинтилляционным характеристикам данного оксида в связи с перспективами его применения в качестве криогенного сцинтиллятора для поиска редких событий [12,199]. Вольфрамат магния вызывает особый интерес для подобного применения из-за благоприятной комбинации тяжелых и легких элементов в своем составе [12].

Люминесцентные характеристики $MgWO_4$, такие как положение полосы люминесценции и время затухания люминесценции, подобны изоструктурным ему кристаллам $CdWO_4$ и $ZnWO_4$. Однако, световой выход $MgWO_4$ заметно ниже по сравнению с $CdWO_4$ и $ZnWO_4$. Действительно, значения светового выхода вольфрамата магния при комнатной температуре по разным данным составляют 35-37% относительно $CdWO_4$ [11,12] и 50-90% относительно $ZnWO_4$ [11,199]. При низких температурах (9 К) относительный световой выход $MgWO_4$ становится еще ниже – 27% относительно $CdWO_4$ и 33% относительно $ZnWO_4$ [11].

Выше упомянутые вольфрамиты могут быть выращены в виде монокристаллов высокого оптического качества. Таким образом, качество кристаллов не должно определять подобное отличие сцинтилляционных свойств, и оно имеет фундаментальную природу. В данном разделе будут рассмотрены люминесцентные свойства $MgWO_4$, а также особенности релаксации электронных возбуждений в вольфрамитах $MgWO_4$, $ZnWO_4$ и $CdWO_4$, возникающие из-за различия строения валентной зоны.

5.2.1. Люминесценция АЛЭ в $MgWO_4$

Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции исследованных монокристаллов вольфрамата магния, выращенных в разных лабораториях по разным ростовым методикам (описание образцов смотри в главе 2), представлены на рис. 5.4. Люминесценция $MgWO_4$, возбужденная в области прямого образования экситона ($E_{\text{возб}} = 4.2$ эВ), характеризуется одной интенсивной полосой свечения с пиком при 2.45 эВ и шириной на полувысоте 0.7 эВ. При межзонном возбуждении фотонами ВУФ-диапазона ($E_{\text{возб}} = 11$ эВ) или рентгеновским излучением во всем температурном диапазоне измерений 10–450 К в спектрах люминесценции исследованных образцов также наблюдалась только эта полоса свечения.

Спектры поглощения вольфрамата магния представлены на рис. 5.5. Порог в области 310 нм связан с поглощением в области края ФП и смещается в длинноволновую область при повышении температуры. Длинноволновый (низкоэнергетический край) в спектре возбуждения согласуется с положением края ФП и имеет аналогичную температурную зависимость. В области прозрачности кристалла наблюдается полоса поглощения при 350 нм. Эта полоса связана с дефектами кристаллической структуры и приводит к слабой желтоватой окраске $MgWO_4$ (№1).

При облучении кристаллов фотонами энергии менее 3.8 эВ (325 нм) не было зарегистрировано сигнала свечения, что указывает на отсутствие люминесценции, связанной с дефектами кристаллической структуры или с присутствием неконтролируемых примесей. Таким образом, в исследованных кристаллах присутствует исключительно собственная люминесценция.

Сходство характеристик люминесценции вольфрамов со структурой вольфрамита (MgWO_4 , CdWO_4 и ZnWO_4) указывает на то, что центры свечения в данных кристаллах одной природы и не связаны с катионом [137]. Согласно литературным данным собственная люминесценция вольфрамитов приписывается излучательной аннигиляции экситонов, автолокализованных на оксианионных комплексах WO_6 [137,200]. Однако до настоящего времени нет экспериментального подтверждения возможности автолокализации экситонов в MgWO_4 . Анализ спектральных особенностей в области края ФП позволяет получить такую информацию.

Край ФП вольфрамата магния определяется экситонными эффектами. Известно, что первый пик в спектре отражения при 4.78 эВ ($T = 10 \text{ K}$) связан с прямым созданием экситонов [137]. Действительно, постепенное смещение этого низкоэнергетического пика в спектрах отражения MgWO_4 в область низких энергий от 4.73 эВ до 4.68 эВ и его уширение с ростом температуры от 10 до 300 К является характерным проявлением экситонов в области края ФП (рис. 5.6, вставка (б)).

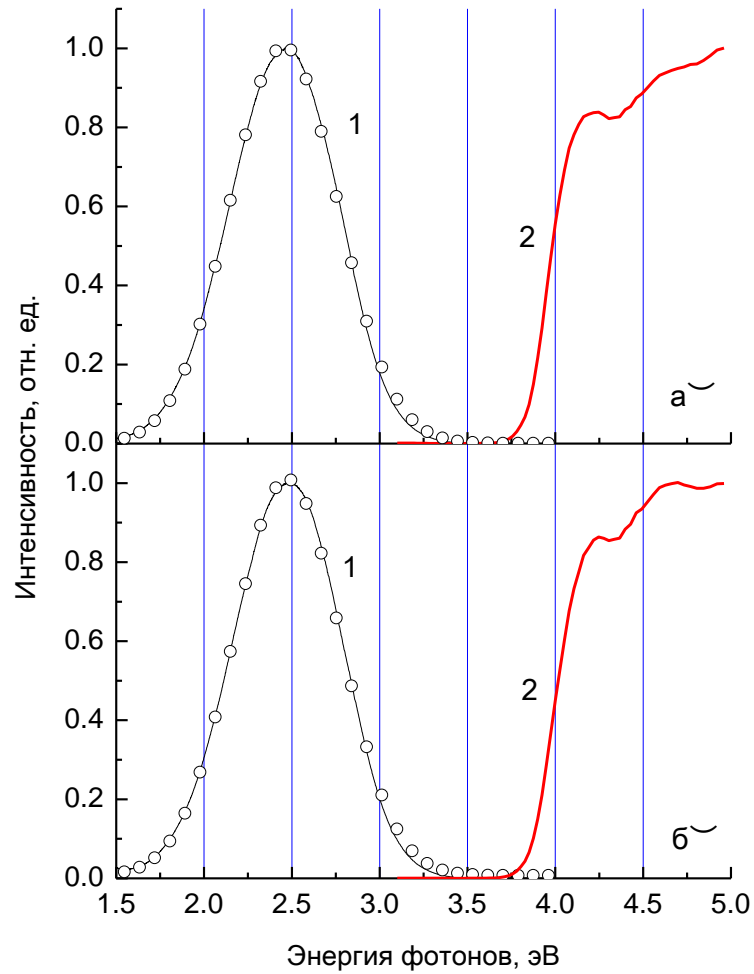


Рис. 5.4. Спектры свечения при $E_{\text{возб}} = 4.1$ эВ (1) и спектры возбуждения люминесценции при $E_{\text{свеч}} = 2.5$ эВ (2) образцов MgWO_4 (а - №1, б - №2), $T = 300$ К.

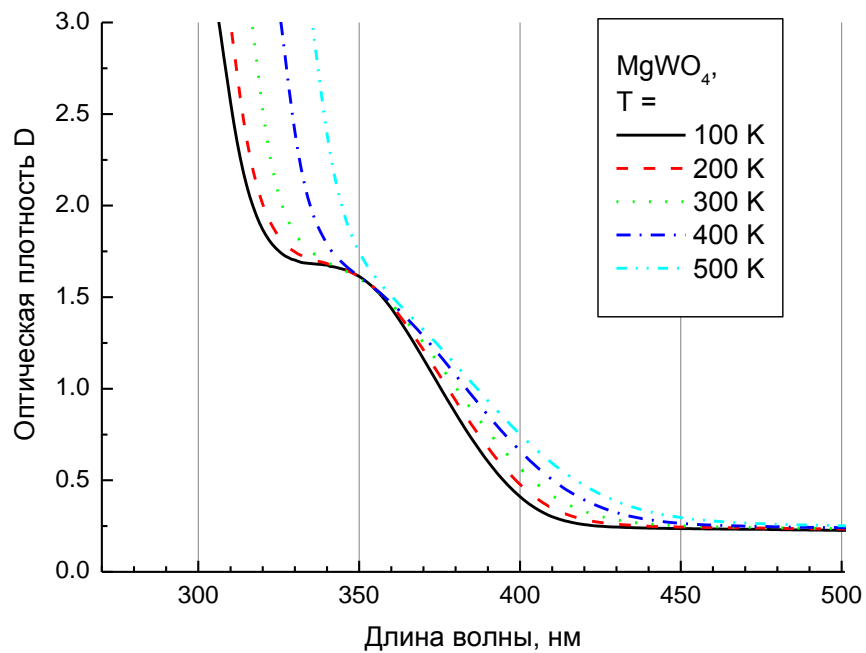


Рис. 5.5. Спектры оптической плотности MgWO_4 (№1) при $T = 100\text{-}500$ К.

В спектре возбуждения люминесценции первый пик наблюдается в области края ФП при 4.1–4.2 эВ и связан с прямым созданием экситонов [137]. Рассмотрим температурную зависимость низкоэнергетического края в спектрах возбуждения люминесценции MgWO_4 (рис. 5.6). Край смещается в низкоэнергетическую область при росте температуры от 10 до 290 К. Подобное температурно зависимое смещение характерно для Урбаховского хвоста края ФП. Спектры возбуждения собственной люминесценции совпадают со спектрами поглощения при относительно низких значениях коэффициента поглощения [271]. В связи с этим спектры возбуждения на краю области ФП можно также аппроксимировать с помощью хорошо известной формулы Урбаха [272]:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(-\sigma \frac{E_0 - E}{kT}\right), \quad (5.1)$$

где k – константа Больцмана, E_0 и α_0 – координаты точки пересечения кривых Урбаха, продленных в область больших значений коэффициента поглощения, σ – эмпирический коэффициент наклона. Отметим, что обычно для аппроксимации с использованием формулы Урбаха используются спектры поглощения, однако в случае MgWO_4 край спектров поглощения существенно искажен наличием полосы поглощения дефектов, что делает такую аппроксимацию невозможной. Именно поэтому для аппроксимации были использованы спектры возбуждения люминесценции.

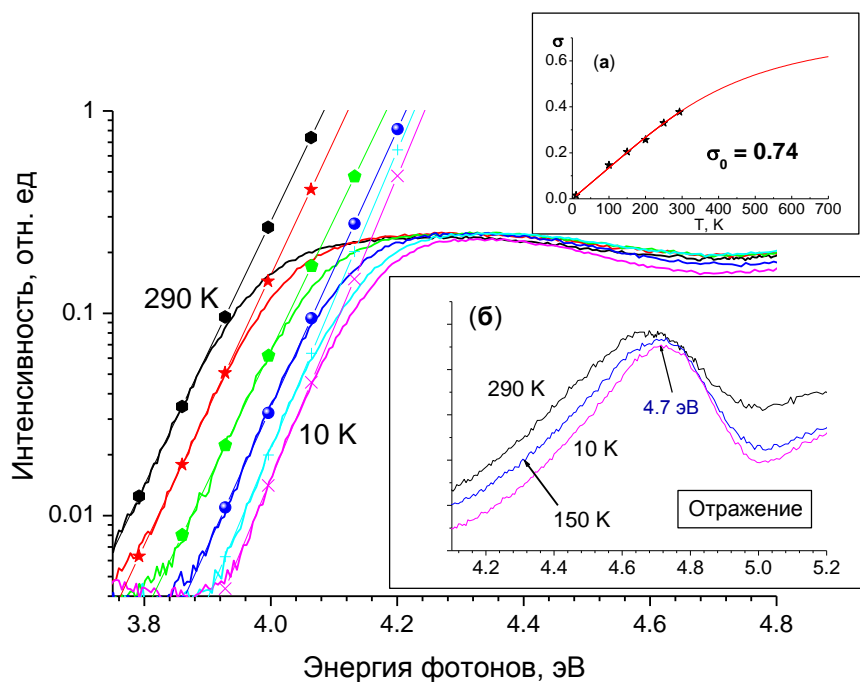


Рис. 5.6. Низкоэнергетический край спектров возбуждения при $T = 10, 100, 150, 200, 290$ К (линия) и их аппроксимация согласно правилу Урбаха (точки+линии) для MgWO_4 (№1). На вставке (а): температурная зависимость эмпирического коэффициента наклона σ и его аппроксимация по формуле 5.2. На вставке (б): температурная зависимость экситонного пика в спектре отражения.

Результаты расчетов для температур 10, 100, 150, 200, 250 и 290 К представлены прямыми линиями на рис. 5.6. Отклонение экспериментальных кривых от рассчитанных кривых в высокоэнергетической области является результатом насыщения излучательных переходов, когда падающее излучение полностью поглощено в кристалле. Коэффициент наклона σ , также как и параметр E_0 , были определены из аппроксимации. Известно, что E_0 соответствует положению экситонного пика [272]. Значение E_0 составляет 4.7 эВ и хорошо согласуется с положением первого экситонного пика в спектрах отражения $MgWO_4$ (рис. 5.6, вставка (б)). Форма пика зависит от температуры и характерна для экситонных пиков.

Полученные значения коэффициента наклона σ были использованы для определения возможности автолокализации экситонов в $MgWO_4$. Действительно, σ зависит от температуры согласно формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_p} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right), \quad (5.2)$$

где $\hbar\omega_p$ – энергия принципиально взаимодействующей фононной моды и σ_0 – предельное значение σ при высоких температурах. Такая зависимость σ от температуры происходит из того, что средняя колебательная амплитуда множества квантовых механических осцилляторов нелинейно зависит от температуры при низкой температуре, и стремится к нулевому значению [272]. Значения $\sigma_0 < 1$ характерны для соединений, в которых происходит автолокализация экситонов. Значение $\sigma_0 = 0.74$ получено для $MgWO_4$ из аппроксимации, представленной на рис. 5.6, вставка (а). Оно предполагает автолокализацию экситонов в $MgWO_4$.

Ранее было показано, что край ФП подчиняется правилу Урбаха и для изоструктурных вольфрамату магния кристаллов вольфраматов цинка и кадмия [255,273]. Для $CdWO_4$ было рассчитано значение $\sigma_0 = 0.31$, которое также указывает на автолокализацию экситонов в вольфраматах со структурным типом вольфрамита.

Таким образом, на основе полученных данных можно заключить, что собственная люминесценция вольфрамата магния связана с излучательным распадом экситонов, автолокализованных на оксианионных комплексах WO_6 .

5.2.2. Влияние ловушек и особенностей зонной структуры на перенос энергии в вольфрамитах

Люминесцентные характеристики $MgWO_4$, такие как положение полосы люминесценции [137] и время затухания люминесценции, подобны изоструктурным ему кристаллам $CdWO_4$ и $ZnWO_4$ (28 мкс для $ZnWO_4$ и 39 мкс для $MgWO_4$ при $E_{возб} = 4.1-4.4$ эВ). Однако, световой выход $MgWO_4$ заметно ниже по сравнению с $CdWO_4$ и $ZnWO_4$. В свете перспектив использования вольфрамитов в криогенных сцинтилляционных детекторах, эта проблема представляет не

только фундаментальный, но и практический интерес. Относительная интенсивность люминесценции вольфрамитов при возбуждении в области прямого создания экситонов в условиях низких температур сравнима, интенсивность свечения MgWO_4 составляет около 80 % от свечения кристалла ZnWO_4 . Это свидетельствует о том, что различие квантового выхода центров свечения MgWO_4 с одной стороны и ZnWO_4 и CdWO_4 с другой стороны весьма незначительно. Таким образом, отличия светового выхода могут быть связаны с особенностями релаксации высокоэнергетических возбуждений в этих кристаллах. Далее рассмотрим две возможные причины различий релаксации электронных возбуждений при низких температурах: 1 – различное влияние ловушек, 2 – отличие зонной структуры.

При низких температурах даже мелкие ловушки принимают участие в захвате разделенных носителей заряда и тем самым негативно влияют на световой выход. Как правило, это проявляется и в температурной зависимости интенсивности свечения. Например, для PbWO_4 нами была показана корреляция между интенсивным пиком ТСЛ при 50 К и уменьшением интенсивности свечения до 50% в температурной области 50–10 К (раздел 3.2.4). Можно предположить, что в MgWO_4 мелкие ловушки играют более заметную роль в релаксации энергии электронных возбуждений по сравнению с ZnWO_4 и CdWO_4 и приводят к существенному уменьшению интенсивности свечения при понижении температуры до 10 К.

Рассмотрим температурную зависимость интенсивности люминесценции АЛЭ и кривые ТСЛ для исследованных образцов MgWO_4 (рис. 5.7). Спектры свечения были измерены как при ВУФ-возбуждении ($E_{\text{возб}} = 11$ эВ) в температурном диапазоне 10–290 К, так и при рентгеновском возбуждении в области 88–480 К. Также были записаны кривые ТСЛ после облучения образцов ВУФ–излучением при 10 К и рентгеновским излучением при 88 К. Заметное уменьшение интенсивности свечения выше 260–270 К для обоих образцов MgWO_4 связано с внутрицентровым температурным тушением люминесценции (рис. 5.7а,б, кривые 1). При $E_{\text{возб}} = 11$ эВ температурная зависимость демонстрирует более сложное поведение с увеличением интенсивности с перегибом в области примерно 100 К (рис. 5.7а, кривая 2). Следует отметить, что подобная тенденция к росту интенсивности свечения при понижении температуры наблюдалась и для ZnWO_4 (раздел 4.2.2). Для ZnWO_4 нами ранее было показано, что различия в температурной зависимости интенсивности люминесценции при ВУФ- и рентгеновском возбуждении связаны с зависимостью пространственного распределения разделенных электронов и дырок от энергии возбуждения.

Для обоих исследованных образцов MgWO_4 получены кривые ТСЛ при рентгеновском возбуждении, которые несколько отличаются (рис. 5.7а и б, кривая 3). Действительно, для образца №1 наблюдается слабый пик при 103 К и интенсивный при 165 К, тогда как для

образца №2 – пик при 125 К и более интенсивный пик при 169 К. Спектральный состав люминесценции в пиках ТСЛ характеризуется наличием одной полосы свечения, совпадающей по положению с полосой АЛЭ. В более широком температурном диапазоне (от 10 К) измерения кривых ТСЛ были проведены для MgWO_4 (№1) после облучения кристалла фотонами ВУФ-диапазона. Помимо пиков при 103 и 165 К, кривая ТСЛ MgWO_4 (№1) характеризуется низкотемпературным пиком при 50 К (рис. 5.7а, кривая 4). Насколько нам известно, кривые ТСЛ для MgWO_4 ранее не публиковались.

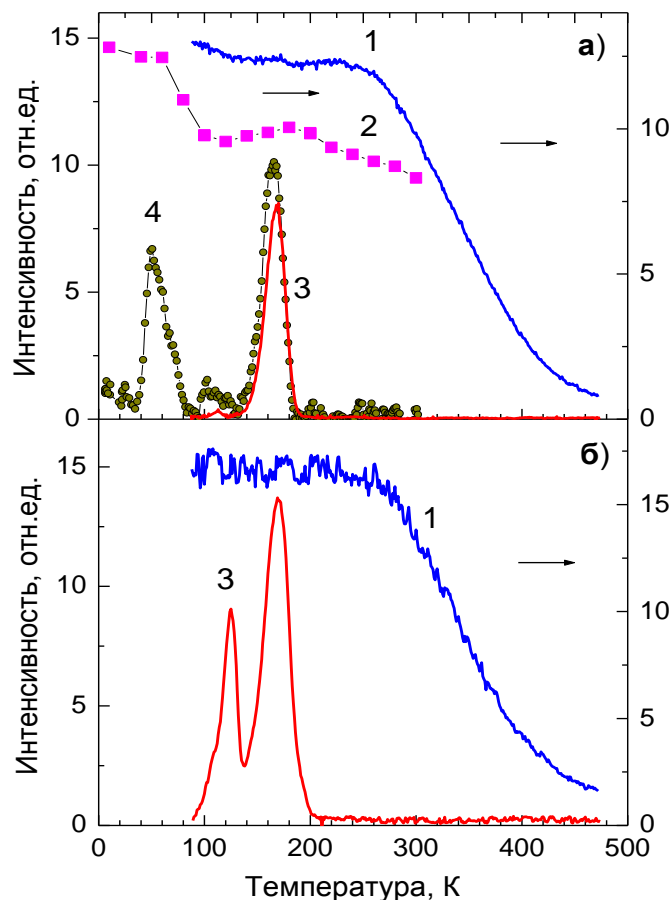


Рис. 5.7. Температурные зависимости интенсивности люминесценции и кривые ТСЛ при рентгеновском облучении (кривые 1 и 3) и $E_{\text{возб}} = 11$ эВ (кривые 2 и 4) для кристаллов MgWO_4 (а - №1, б - №2).

Измеренные кривые ТСЛ хорошо согласуются с данными для других вольфрамитов (раздел 4.2.2, [212]). Ранее показано, что для ZnWO_4 пики ТСЛ в области 50–75 К связаны с термическим освобождением дырок, автолокализованных на двух неэквивалентных положениях кислорода на комплексе WO_6^{6-} [212]. Можно предположить, что природа пика MgWO_4 при 50 К также связана с термическим распадом автолокализованных дырок.

Следует отметить, что в температурных зависимостях интенсивности люминесценции нет заметного спада интенсивности в области низких температур относительно пиков ТСЛ. Это

свидетельствует о слабом влиянии ловушек на процессы релаксации энергии возбуждения. Таким образом, наше предположение о связи низких значений световых выходов с более эффективным захватом носителей заряда на ловушки в MgWO_4 не подтверждается.

Относительно низкий выход не может быть связан с потенциально низким качеством кристалла и имеет физическое основание. Другой причиной отличий светового выхода MgWO_4 с одной стороны и CdWO_4 и ZnWO_4 с другой могут быть особенности строения энергетических зон. Вольфрамат магния характеризуется, по крайней мере, одной особенностью, которая отличает его от других представителей вольфрамитовой группы (CdWO_4 и ZnWO_4). Отсутствие d состояний Mg (изначально вакантные) в нижней части валентной зоны может вызывать изменения в процессах переноса энергии на центры свечения в MgWO_4 .

Такие особенности должны проявляться в процессе релаксации электронных возбуждений и наблюдаться в спектрах возбуждения люминесценции, измеренных в области ФП. Спектры возбуждения люминесценции MgWO_4 (№1 и №2), ZnWO_4 и CdWO_4 при температурах 10 и 300 К представлены на рис. 5.8. Представленные спектры нормированы на интенсивность первого пика возбуждения. Рассмотрим особенности формирования спектров возбуждения в области ФП.

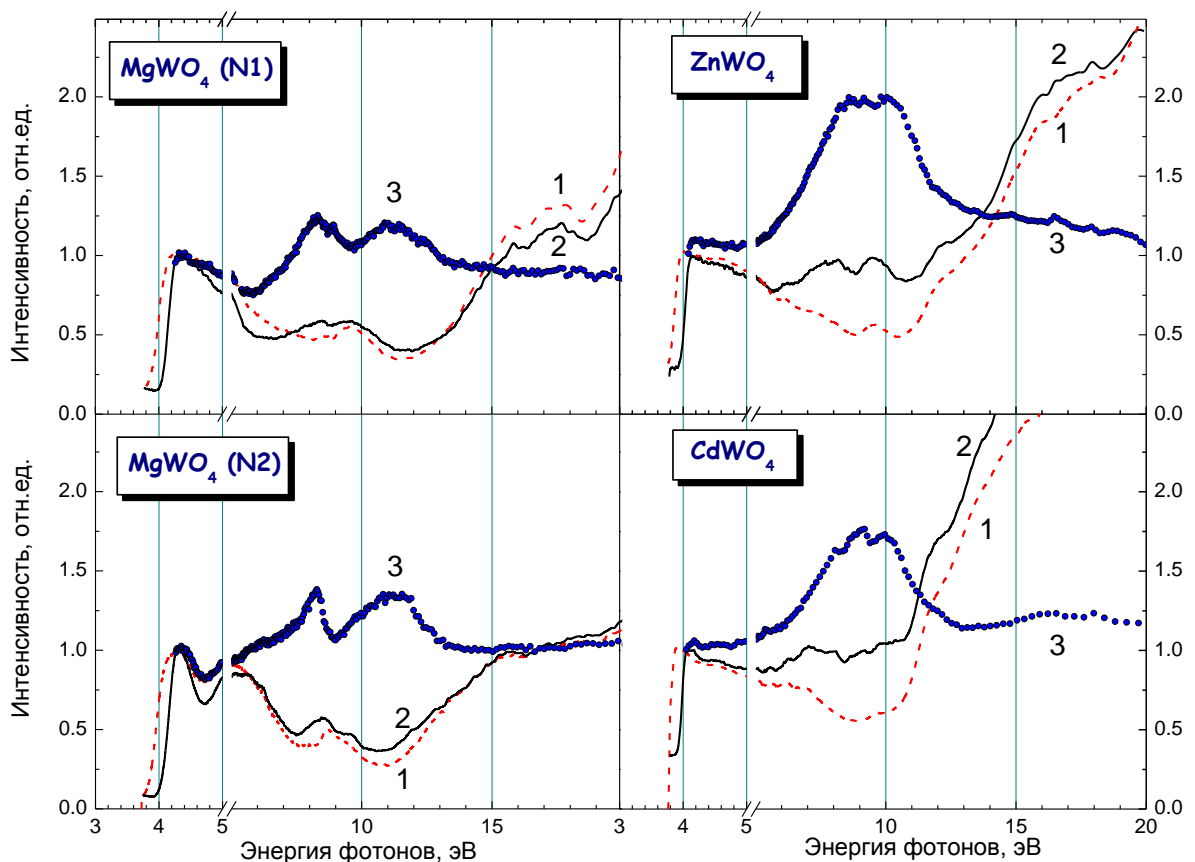


Рис. 5.8. Спектры возбуждения люминесценции MgWO_4 , ZnWO_4 и CdWO_4 при $T = 300$ К (1) и 10 К (2). 3 – отношение спектров возбуждения при 10 К и 300 К.

Порог при $E_{\text{возб}} > 3.8$ эВ в спектрах возбуждения соответствует области края ФП, а первый пик при 4.2–4.4 эВ связан с прямым созданием экситонов. Известно, что ширина запрещенной зоны для MgWO_4 ($E_g = 5.0$ эВ) больше, чем для ZnWO_4 и CdWO_4 ($E_g = 4.5\text{--}4.6$ эВ) приблизительно на 10% [137,127]. Разница в значениях E_g проявляется в спектрах возбуждения как сдвиг низкоэнергетического края при ~ 4 эВ и порога умножения электронных возбуждений при 11–12 эВ и выше. Это означает, что средняя энергия для образования одной электрон-дырочной пары выше для MgWO_4 по сравнению с ZnWO_4 и CdWO_4 . Значение светового выхода обратно пропорционально E_g согласно хорошо известной формуле расчета светового выхода (формула (1.1) в главе 1). Увеличение E_g на 10% приведет к соответствующему уменьшению светового выхода.

С дальнейшим ростом энергии возбуждения вероятность образования АЛЭ, как правило, уменьшается, поскольку разделенные электроны и дырки могут захватываться ловушками или центрами свечения, конкурирующими с АЛЭ. Если предположить отсутствие любых энергетических потерь на стадии миграции термализованных разделенных электрон-дырочных пар до образования экситона, интенсивность в спектре возбуждения должна быть приблизительно на одном уровне в энергетическом диапазоне от области прямого образования экситона (4.1 эВ) и до порога процесса фотонного умножения (приблизительно 11.5 эВ). Однако, наблюдаемое уменьшение интенсивности в спектрах возбуждения АЛЭ как MgWO_4 , так CdWO_4 и ZnWO_4 при $T = 300$ К указывает на существование конкурирующих безызлучательных каналов релаксации. Незначительные различия в профиле спектров разных образцов MgWO_4 связаны с разной ориентацией кристаллографических осей кристаллов относительно вектора \mathbf{E} падающего поляризованного синхротронного излучения.

Вероятность создания АЛЭ из разделенных электронов и дырок в ZnWO_4 и CdWO_4 существенно зависит от температуры. Действительно, для этих кристаллов наблюдается рост интенсивности в спектрах возбуждения свечения в области выше 6 эВ при уменьшении температуры до 10 К. В результате интенсивность в спектрах возбуждения люминесценции практически постоянна в области энергий от прямого создания АЛЭ и до порога фотонного умножения. Такой эффект связывается с увеличением вероятности образования экситона из разделенных электрон-дырочных пар за счет роста радиуса сферы эффективной рекомбинации электронов и дырок (сферы Онсагера) с уменьшением температуры [274]. Это означает, что с понижением температуры радиус сферы Онсагера превышает среднюю длину разлета разделенных термализованных электрон-дырочных пар в ZnWO_4 и CdWO_4 (см. раздел 4.2.3 и [275]), так что вероятность создания АЛЭ из таких пар приблизительно равна вероятности их создания в области прямого возбуждения АЛЭ. Соответственно, роль конкурирующих

безызлучательных каналов релаксации при понижении температуры становится незначительной. В отличие от $ZnWO_4$ и $CdWO_4$ профиль спектров возбуждения $MgWO_4$ характеризуется слабой зависимостью от температуры. Интенсивность в спектре возбуждения в области 6–11 эВ практически не растет при понижении температуры от 300 до 10 К. Наглядно это отличие представлено с использованием отношения спектров возбуждения люминесценции, измеренных при 10 и 300 К (рис. 5.8, кривая 3 для всех образцов). Отношение спектров возбуждения достигает 1.8–2.0 для $ZnWO_4$ и $CdWO_4$, тогда как для кристаллов $MgWO_4$ отношение составляет лишь 1.2–1.4.

Наблюдаемый эффект может быть связан как с меньшим радиусом сферы Онсагера, так и с большей средней длиной разлета термализованных электрон-дырочных пар в $MgWO_4$. Согласно формуле, определяющей радиус сферы Онсагера (раздел 4.2.3), разница радиусов разных соединений определяется разницей их статических диэлектрических проницаемостей. Поскольку значения статической диэлектрической проницаемости для $MgWO_4$ и $ZnWO_4$ различаются незначительно, можно сделать вывод, что изменение радиуса сферы Онсагера не может объяснить наблюдаемый эффект. Таким образом, слабая зависимость спектров возбуждения от температуры в случае $MgWO_4$ связана с тем, что средняя длина разлета разделенных термализованных $e-h$ пар в $MgWO_4$ больше, чем в $ZnWO_4$ и $CdWO_4$.

Мы полагаем, что отличие длины разлета определяется разным строением энергетических зон этих кристаллов. Наиболее выраженной особенностью структуры валентной зоны, которая отличает $CdWO_4$ и $ZnWO_4$ от $MgWO_4$, является наличие d состояний катиона (Cd и Zn) в нижней части валентной зоны [127,138]. Отсутствие d состояний катиона в нижней части валентной зоны $MgWO_4$ приводит к изменению энергетического и пространственного распределения вторичных электронов и дырок в зонах по сравнению с $ZnWO_4$ и $CdWO_4$. Кроме того, особенностью электронной структуры зоны проводимости всех трех соединений является наличие щели примерно на 2 эВ выше дна зоны проводимости, которая разделяет ее на две подзоны [135]. Переход электрона при термализации через эту щель может существенно тормозить релаксацию горячих электронов. Такая структура позволяет предполагать малую длину диффузии электронов с энергией ниже этой щели и существенно большую – для электронов выше этой щели. После неупругого рассеяния высокоэнергетических электронов и дырок в кристаллах $ZnWO_4$ и $CdWO_4$ доля электронов с низкой кинетической энергией (ниже щели) и дырок с высокой кинетической энергией будет выше, чем в $MgWO_4$. Принимая во внимание низкую подвижность электронов в нижней подзоне зоны проводимости, следует ожидать уменьшение среднего расстояния разлета между термализованными электронами и дырками в $ZnWO_4$ и $CdWO_4$ по сравнению с $MgWO_4$. В результате увеличение радиуса сферы

Онсагера с уменьшением температуры заметно влияет на вероятность создания АЛЭ в кристаллах $ZnWO_4$ и $CdWO_4$ с d состояниями на дне валентной зоны и практически не проявляется для кристалла $MgWO_4$, где такие состояния отсутствуют.

Необходимо также отметить, что вследствие отсутствия d состояний катиона в валентной зоне спектр возбуждения $MgWO_4$ демонстрирует менее заметный рост интенсивности при более высоких энергиях возбуждения в области фотонного умножения (> 11 эВ) (рис. 5.8). Действительно, при комнатной температуре при энергии 20 эВ интенсивность свечения относительно первого пика спектра возбуждения увеличивается в 2.5 и 3.5 раза для $ZnWO_4$ и $CdWO_4$ соответственно, тогда как для $MgWO_4$ лишь в 1.1–1.7 раза. При $T = 10$ К тенденция сохраняется – интенсивность увеличивается в 2.4 и 4.2 раза для $ZnWO_4$ и $CdWO_4$ соответственно, а для $MgWO_4$ только в 1.2–1.4 раза.

Таким образом, представленные результаты показывают, что низкие значения световых выходов $MgWO_4$ относительно $ZnWO_4$ и $CdWO_4$ имеют фундаментальную природу и связаны с различиями строения энергетических зон.

5.3. Процессы переноса энергии в смешанных кристаллах $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

Как упоминалось выше, смешанные кристаллы $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ можно рассматривать в качестве модельных для изучения эффекта изменения длины термализации электронов и дырок в зависимости от состава смешанного кристалла. Настоящий раздел диссертационной работы посвящена изучению эффективности создания АЛЭ в смешанных кристаллах $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ от относительной концентрации катионов замещения, которая определяется значением числа x . Помимо изучения спектров свечения и спектров возбуждения люминесценции, температурной зависимости интенсивности свечения и кривых ТСЛ, получена зависимость светового выхода от x и оценена ширина запрещенной зоны для каждого кристалла серии $Zn_xMg_{1-x}WO_4$. С целью обоснования гипотезы об изменении термализационной длины для промежуточных значений x проведено численное моделирование процессов создания АЛЭ под воздействием излучения УФ и ВУФ диапазонов. Результаты моделирования использованы для анализа наблюдаемых в эксперименте изменений в спектрах возбуждения люминесценции АЛЭ в смешанных кристаллах.

5.3.1. Спектры люминесценции АЛЭ для $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

Спектры люминесценции кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ при рентгеновском возбуждении представлены одной полосой при 495 нм, которая связана со свечением автолокализованных экситонов (рис. 5.9). Положение максимума полосы и ее кинетические характеристики слабо зависят от значения x . Характерные времена затухания люминесценции по всему ряду

составляют несколько десятков мкс. Значение времени затухания немного возрастает с уменьшением значений x от 28 мкс для $ZnWO_4$ ($x = 1$) до 35 мкс для $Zn_{0.5}Mg_{0.5}WO_4$ ($x = 0.5$) и вплоть до 39 мкс для $MgWO_4$ ($x = 0$) при возбуждении в области прямого создания АЛЭ ($E_{\text{возб}} = 4.1-4.4$ эВ). Это указывает на незначительное влияние электронных состояний катионов замещения на формирование дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, что также подтверждается результатами расчета зонной структуры [135,138].

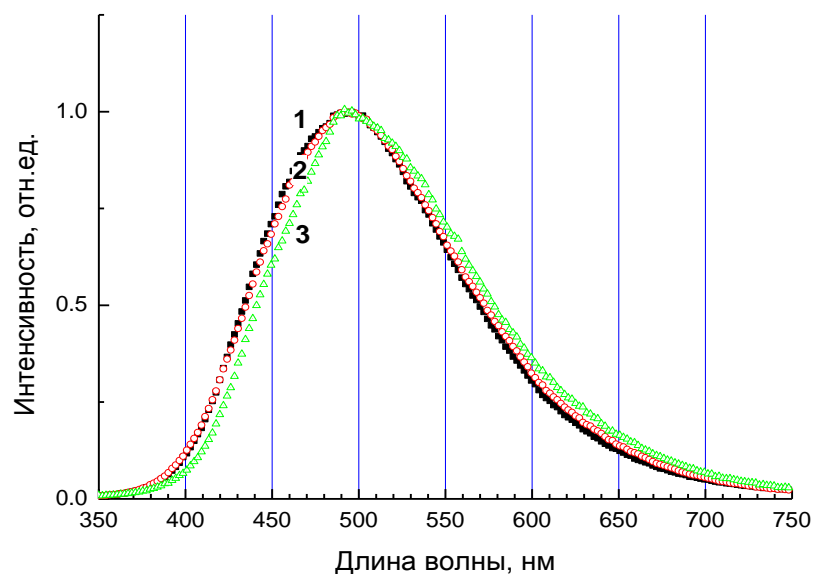


Рис. 5.9. Спектры свечения $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ под воздействием рентгеновского излучения для $x = 1$ (кривая 1), 0.5 (кривая 2) и 0 (кривая 3).

5.3.2. Температурные зависимости интенсивности свечения и кривые ТСЛ

Температурные зависимости интенсивности свечения АЛЭ для $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ представлены на рис. 5.10. Спектры люминесценции измерялись при возбуждении рентгеновским излучением в области температур 80-470 К, а затем сигнал интегрировался по всему спектру. Выраженное уменьшение интенсивности свечения при $T > 250$ К связано с температурным тушением люминесценции. Из рис. 5.10 следует, что как стабильность свечения АЛЭ, так и ширина запрещенной зоны увеличиваются в той же последовательности смешанных кристаллов. Можно предположить, что энергия связи экситона возрастает с увеличением ширины E_g в изученных смешанных кристаллах. Энергия, требуемая для ионизации, будет возрастать с увеличением ширины запрещенной зоны, так как при этом увеличивается энергия связи экситона. Различная температурная стабильность экситонов, локализованных на комплексах WO_4 , также наблюдалась в ряду шеелитов [276].

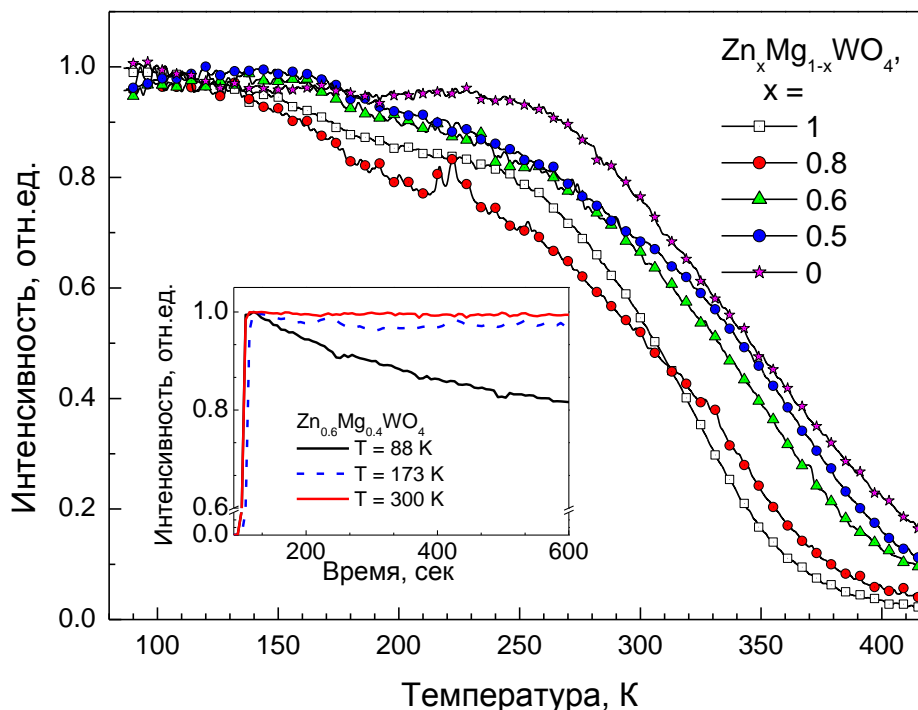


Рис. 5.10. Температурные зависимости интенсивности люминесценции при рентгеновском возбуждении для кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$. На вставке показана деградация интенсивности после 600 с рентгеновского облучения при разных температурах для образца $Zn_{0.6}Mg_{0.4}WO_4$.

Температурные зависимости, измеренные под рентгеновским возбуждением, не аппроксимируются формулой Мотта. Отклонения от такой аппроксимации возникают из-за наличия целого ряда процессов при релаксации электронов и дырок, которые конкурируют с высвечиванием поглощенного излучения в виде люминесценции АЛЭ, таких как безызлучательная релаксация разделенных электронов и дырок на дефектах кристаллической структуры, захват носителей заряда ловушками, создание наведенных дефектов в кристаллах под воздействием рентгеновского излучения. Последний из перечисленных процессов выражается в деградации интенсивности люминесценции до 80% от начального уровня при $T = 88$ К в кристалле $Zn_{0.6}Mg_{0.4}WO_4$ после облучения в течение 600 сек. (рис. 5.10, вставка). Эти дефекты нестабильны при повышении температуры, когда деградация люминесценции со временем не наблюдается. Аналогичный эффект деградации наблюдался ранее для кристаллов $PbWO_4$ при низких температурах и приводил к деградации светового выхода сцинтилляций [16]. Принимая во внимание, что вольфраматы рассматриваются в качестве материала для криогенных сцинтилляционных детекторов, низкая радиационная стойкость может стать серьезным препятствием для такого применения.

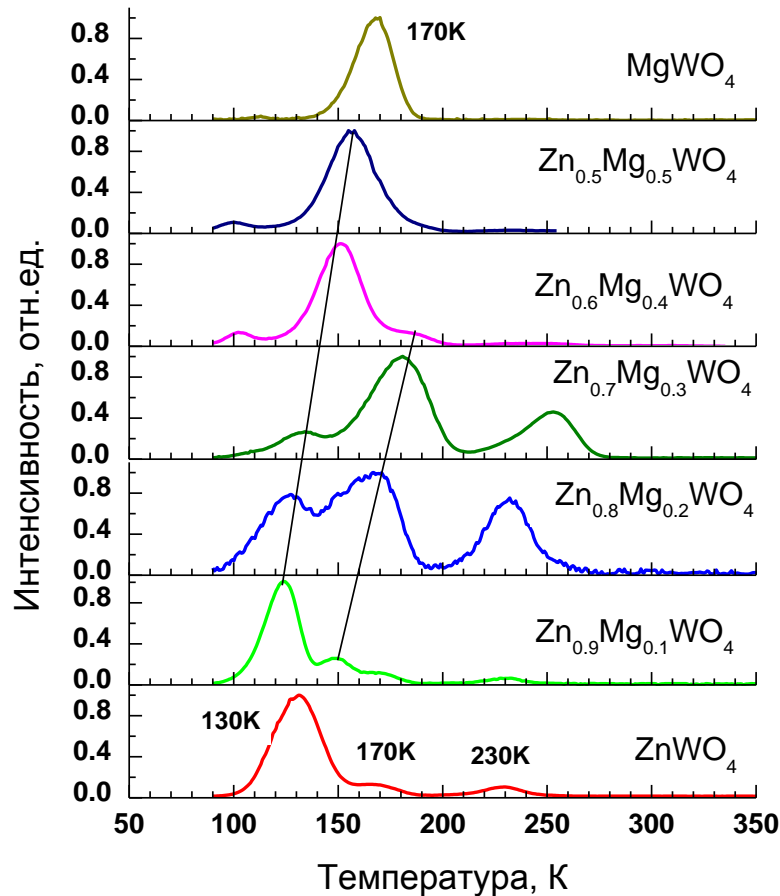


Рис. 5.11. Кривые ТСЛ кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ после облучения рентгеновским излучением при $T = 80$ К в течение 600 с.

На рис. 5.11 представлены кривые ТСЛ кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$. Для каждого из исследованных образцов наблюдались пики ТСЛ. Для вольфрамата цинка ($x = 1$) зарегистрирован интенсивный пик ТСЛ при 130 К и два слабых пика при 170 и 230 К. Пик при 230 К может быть приписан свечению примеси молибдена, загрязняющего кристалл, тогда как пик при 170 К связан с примесью ионов лития, сопутствующей примеси в кристаллической структуре. Для вольфрамата магния ($x = 0$) наблюдается только пик при 170 К. Необходимо отметить, что пики при 170 К у вольфрамов цинка и магния, скорее всего, имеют разную природу, несмотря на одинаковое положение. Действительно, через всю серию смешанных кристаллов прослеживается тенденция к линейному сдвигу положения пиков ТСЛ в область высоких температур с уменьшением значения x . Сдвиг указывает на увеличение глубины ловушек и соответствует увеличению ширины запрещенной зоны смешанных кристаллов. На кривых ТСЛ линиями указаны две группы пиков ТСЛ, которые демонстрируют линейное смещение их положения в зависимости от значения x (рис. 5.11).

Наиболее интенсивные пики ТСЛ наблюдаются для смешанных кристаллов с промежуточными значениями x , а именно для $Zn_{0.7}Mg_{0.3}WO_4$ и $Zn_{0.6}Mg_{0.4}WO_4$. Это может

объясняться частичным разупорядочением кристаллической структуры, что приводит к увеличению концентрации ловушек.

Таким образом, положение пиков ТСЛ смещается в высокотемпературную область с увеличением x , тем самым указывая на увеличение глубины ловушек. Это хорошо согласуется с выводом о постепенном увеличении ширины запрещённой зоны $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, который сделан ниже.

5.3.3. Спектры возбуждения люминесценции $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ и их численное моделирование

Значение оптической запрещенной зоны кристаллов может быть оценено из спектров поглощения или спектров возбуждения люминесценции АЛЭ, так как низкоэнергетический порог в этих спектрах совпадает с краем фундаментального поглощения. Спектры поглощения смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ имеют полосу поглощения в области 350 нм аналогично кристаллу вольфрамата магния (рис. 5.12 и 5.5). Люминесценция при возбуждении в этой полосе поглощения нами не наблюдалась. Спектры возбуждения для всех исследованных образцов в области энергий 3.4-4.4 эВ представлены на рис. 5.13. Наблюдается постепенный низкоэнергетический сдвиг края фундаментального поглощения с увеличением x от 0 до 1. Действительно, по литературным данным значение ширины запрещенной зоны $MgWO_4$ ($E_g = 5.0$ эВ) превышает таковое у $ZnWO_4$ ($E_g = 4.5$ эВ) [137]. Таким образом, наблюдаемый сдвиг указывает на линейное увеличение значения ширины запрещенной зоны с уменьшением x , оценка которых приведена на вставке рис. 5.13. E_g оценена по интерполяции порога в спектрах возбуждения к оси абсцисс.

Как было показано для случая $ZnWO_4$, спектры возбуждения АЛЭ несут информацию о вероятности создания экситонов из генетических электрон-дырочных пар и могут быть сравнены с рассчитанными зависимостями $p(\hbar\omega)$ (см. раздел 4.2.3 главы 4). Предполагается, что стохастическая рекомбинация электрон-дырочных пар имеет низкую вероятность, так как компоненты пар, которые покидают сферу Онсагера в процессе термализации, могут быть захвачены неконтролируемыми в процессе роста примесями, наличие которых подтверждено для каждого из исследованных образцов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ (табл. 2.9, глава 2). Эти примеси действуют как конкурирующие с АЛЭ излучательные (например, примесь Mo) или безызлучательные каналы релаксации.

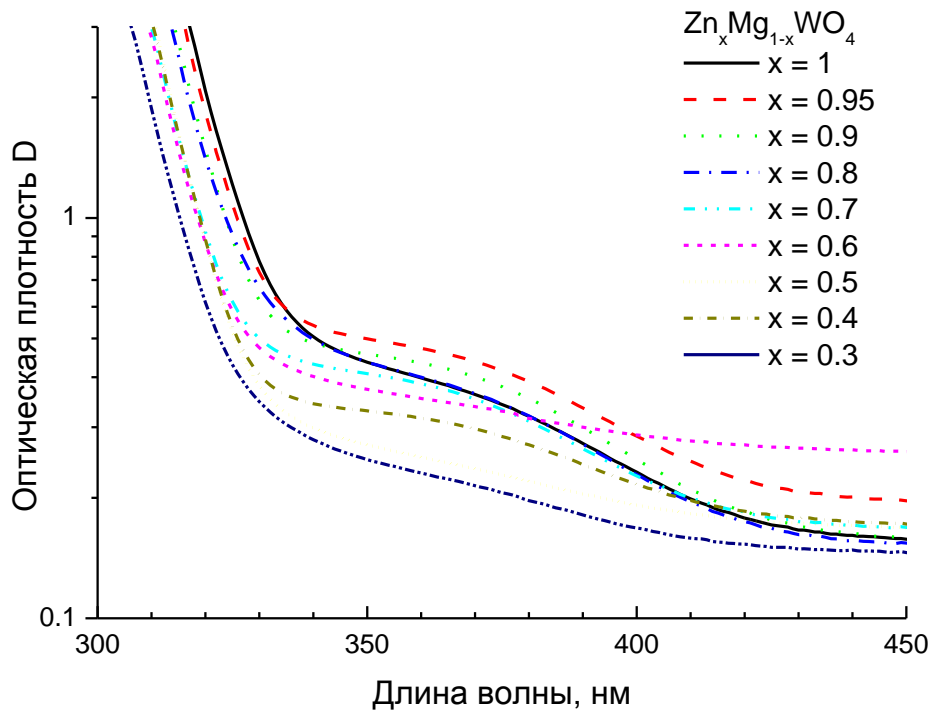


Рис. 5.12. Спектры оптической плотности кристаллов серии $Zn_xMg_{1-x}WO_4$.

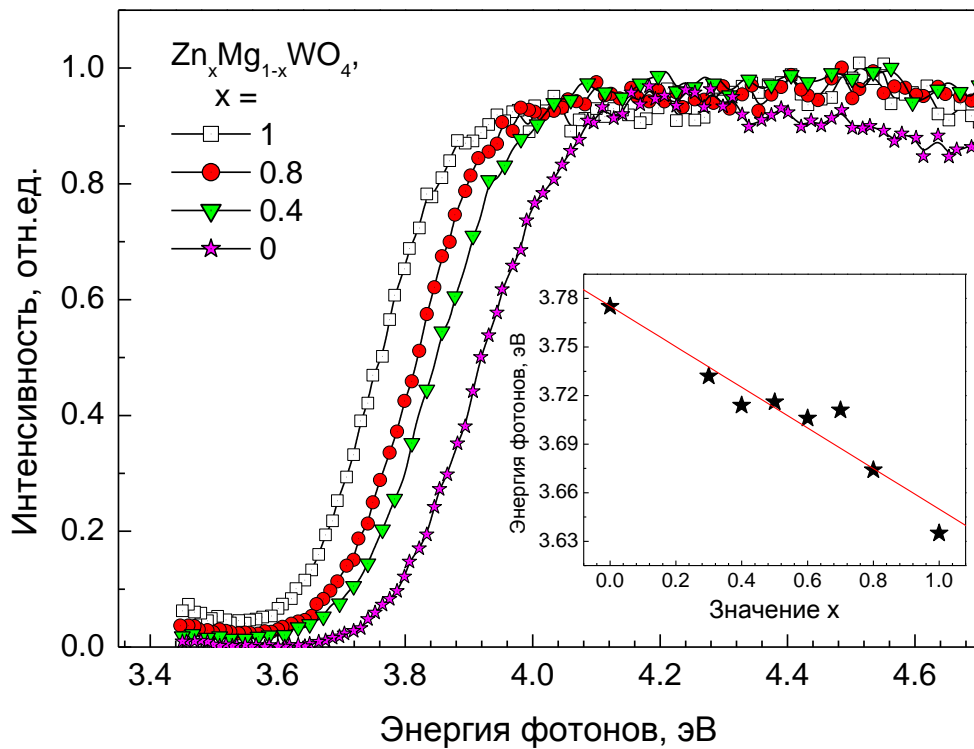


Рис. 5.13. Спектры возбуждения люминесценции АЛЭ кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ при $\lambda_{\text{возб}} = 500$ нм, $T = 300$ К. На вставке показана зависимость оптической ширины запрещенной зоны E_g от значения x .

Таким образом, мы предполагаем, что в смешанных кристаллах $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ спектры возбуждения АЛЭ главным образом определяются рекомбинацией генетических электрон-дырочных пар и эти спектры могут быть промоделированы в области энергий от ширины запрещенной зоны E_g и вплоть до порога размножения электронных возбуждений (11-12 эВ).

Вероятность генетической рекомбинации электрон-дырочной пары $p(\hbar\omega)$ может быть рассчитана с использованием модели Онсагера [257,258] по формуле (4.3) из главы 4. При этом термализационная длина электрона $l_e(E_e)$ (и дырки $l_h(E_h)$) может быть оценена в приближении параболических электронных зон и единственной продольной оптической фононной моды согласно формуле (4.1). Функции $p(\hbar\omega)$ были рассчитаны для $ZnWO_4$ и $MgWO_4$ с использованием всех необходимых для расчета параметров, значения которых представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Параметры $ZnWO_4$ и $MgWO_4$ для численного моделирования.

	$ZnWO_4$	$MgWO_4$
m_e^*/m_0 [262]	1.59	2.84
m_h^*/m_0 [262]	2.54	6.25
ϵ_{st} [277]	16.1	18.0
n [278]	2.1	2.03
$\hbar\Omega_{LO}$ (eV) [279]	0.1	0.1

Распределение избытка энергии фотонов ($\hbar\omega - E_g$) между кинетическими энергиями электрона и дырки было учтено обратно пропорционально их эффективным массам. Результаты расчета представлены на рис. 5.14а. Кристаллы $MgWO_4$ характеризуются более высокой вероятностью рекомбинации генетических электрон-дырочных пар по сравнению с $ZnWO_4$. Такое различие связано с уменьшением термализационной длины в $MgWO_4$ вследствие более высоких значений эффективных масс электронов и дырок.

Спектры возбуждения свечения АЛЭ для кристаллов $ZnWO_4$, $MgWO_4$ и $Zn_{0.8}Mg_{0.2}WO_4$ представлены на рис. 5.15. Спектры возбуждения нормированы по интенсивности по первому пику, который вызван прямым возбуждением АЛЭ. Интенсивность в спектре возбуждения в области 4-11 эВ выше для кристалла $MgWO_4$ по сравнению с $ZnWO_4$ (рис. 5.15, вставка). Этот результат хорошо согласуется с результатами расчета вероятности $p(\hbar\omega)$ (рис. 5.14а) для этих кристаллов и показывает, что результаты моделирования могут быть использованы для анализа спектров возбуждения АЛЭ. Эффективность переноса энергии на центры свечения в этом случае главным образом определяется вероятностью создания экситонов из генетических электрон-дырочных пар.

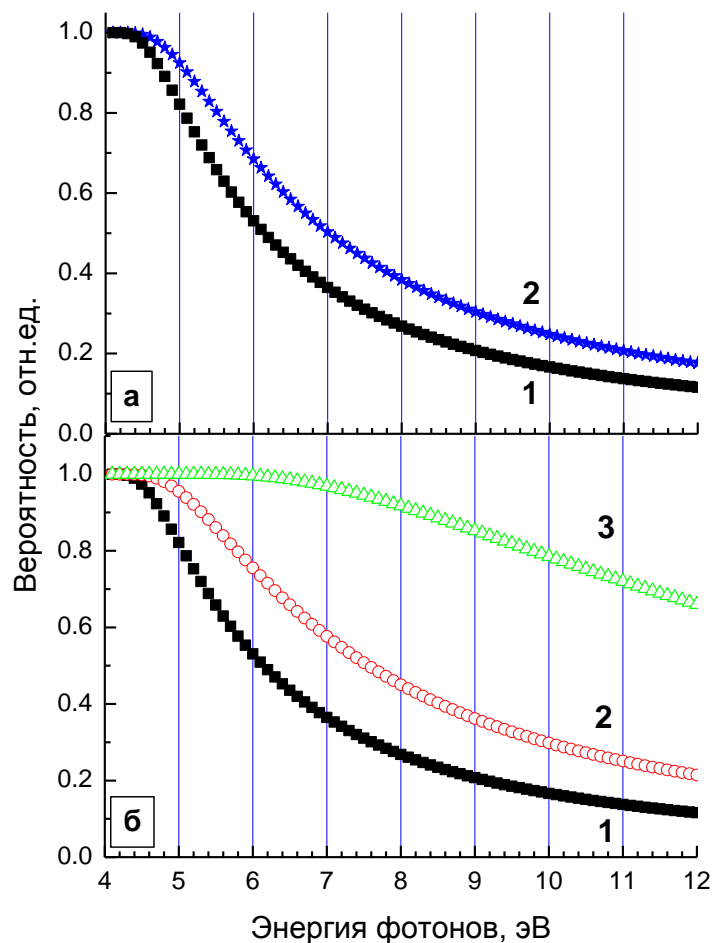


Рис. 5.14. (а) Вероятность создания экситонов из генетических электрон-дырочных пар, рассчитанная для ZnWO_4 (кривая 1) и MgWO_4 (кривая 2). (б) Вероятность создания экситонов для термализационной длины, соответствующей ZnWO_4 (кривая 1) и для термализационных длин, уменьшенных в 2 раза (кривая 2) и в 10 раз (кривая 3).

При этом более высокий световой выход кристаллов ZnWO_4 по сравнению с MgWO_4 при рентгеновском возбуждении в этом случае нуждается в дополнительном объяснении. Действительно, данные эксперимента, представленные на рис. 5.15 и соответствующий результат моделирования, представленный на рис. 5.14а, указывают на более высокую вероятность генетической рекомбинации пар именно в вольфрамите магния. Следовательно, именно у MgWO_4 можно ожидать более высокий световой выход и при высокоэнергетическом возбуждении. Возможным объяснением этого противоречия является разная электронная структура энергетических зон кристаллов вольфрамов магния и цинка. Значение ширины запрещенной зоны E_g для MgWO_4 больше, чем для ZnWO_4 на величину 0.4 эВ [137]. Различие в E_g проявляется в спектрах возбуждения АЛЭ как смещение низкоэнергетического порога спектра при ~ 4 эВ и порога начала размножения электронных возбуждений при 11-12 эВ в высокоэнергетическую область при переходе от ZnWO_4 к MgWO_4 (рис. 5.15). Это означает, что

средняя энергия, расходуемая на создание одной электрон-дырочной пары, выше в MgWO_4 по сравнению с ZnWO_4 .

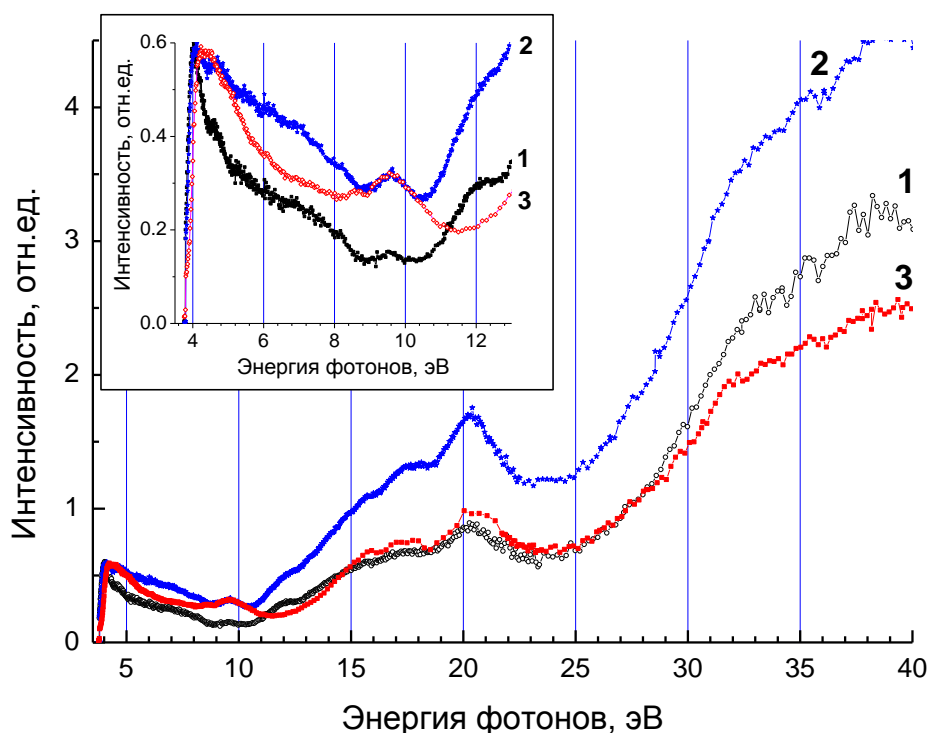


Рис. 5.15. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ для $x = 1$ (кривая 1), 0.8 (2) и 0 (3), измеренные с использованием синхротронного излучения, $\lambda_{\text{свеч}} = 500$ нм. Во вставке: спектры возбуждения в области от края ФП до области начала размножения электронных возбуждений.

Необходимо отметить, что этот результат по эффективности создания АЛЭ в ZnWO_4 и MgWO_4 в области до фотонного умножения противоречит рассуждениям, приведенным в части 5.2.2, из которых следует большая длина разлета e-h пары в MgWO_4 за счет особенностей строения валентной зоны. Возможным объяснением противоречия является не совсем корректная оценка эффективной массы носителей заряда в MgWO_4 в [262]. Действительно, учитывая отсутствие существенных отличий строения зонной структуры дна ЗП и потолка ВЗ ZnWO_4 и MgWO_4 , не совсем ясна природа столь существенного различия (в 2 и более раз) эффективной массы электрона и, особенно, дырки.

Из рис. 5.15 следует, что интенсивность спектра возбуждения смешанного кристалла $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{WO}_4$ выше, чем у кристаллов ZnWO_4 и MgWO_4 . Этот результат свидетельствует о более высокой эффективности создания экситонов из генетических электрон-дырочных пар именно в смешанных кристаллах.

В соответствии с представленной моделью такое поведение может быть вызвано уменьшением термализационной длины в смешанных кристаллах. Было проведено

моделирование вероятности $p(\hbar\omega)$ для случая уменьшения термализационной длины. Зависимости $p(\hbar\omega)$, рассчитанные для случая термализационной длины l_{ch} , полученной с использованием параметров кристалла $ZnWO_4$, а также в предположении уменьшения длины термализации в два и десять раз ($l_{ch}/2$ и $l_{ch}/10$), представлены на рис. 5.14б. Проведенное моделирование показывает, что уменьшение термализационной длины приводит к росту вероятности рекомбинации. Именно такое поведение наблюдается для кристалла $Zn_{0.8}Mg_{0.2}WO_4$ и является подтверждением того, что в смешанных кристаллах $0 < x < 1$ термализационная длина короче, чем в кристаллах $ZnWO_4$ и $MgWO_4$. В области энергий выше порога размножения электронных возбуждений неупругое рассеяние горячих электронов и дырок приводит к созданию дополнительных низкоэнергетических электрон-дырочных пар; термализационная длина будет также меньше именно в смешанных кристаллах. Это уменьшение длины термализации в $Zn_{0.8}Mg_{0.2}WO_4$ приводит к увеличению интенсивности в спектре возбуждения АЛЭ и в высокоэнергетической области ВУФ диапазона и в результате к увеличению светового выхода при рентгеновском возбуждении по сравнению с кристаллами $ZnWO_4$ и $MgWO_4$.

Спектры возбуждения были измерены в УФ-диапазоне для всего ряда исследуемых смешанных кристаллов и результат представлен на рис. 5.16. Спектры возбуждения не были исправлены на аппаратную функцию установки. Постепенный рост вероятности излучательной рекомбинации АЛЭ проявляется в спектрах возбуждения с уменьшением значения x от 1 до 0.5 (рис. 5.16а). Обратная зависимость наблюдается, когда x уменьшается от 0.5 до 0 (рис. 5.16б). Представленные результаты также свидетельствуют о постепенном изменении длины термализации в смешанных кристаллах $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ с наименьшим значением этой длины при $x = 0.5$. Этот результат прекрасно согласуется с тем, что наиболее высокое значение светового выхода при рентгеновском возбуждении наблюдалось именно для образца с $x = 0.5$ (рис. 5.17).

Данные по световому выходу при возбуждении кристаллов рентгеновским излучением представлены на вставке рис. 5.17. Для образцов с $x = 0.3$ и 0.8 измерения не проводились, так как размеры выращенных кристаллов были меньше размеров других кристаллов серии, и фактор разной геометрии образцов мог повлиять на результат. Для остальных кристаллов данные показывают, что происходит постепенный рост величины светового выхода для исследуемой серии твердых растворов с максимумом при $x = 0.5$. Действительно, для кристаллов с $x = 0.5$ световой выход приблизительно в полтора раза выше относительно $ZnWO_4$ и в ~ 2.1 раза выше относительно $MgWO_4$. На рисунке также представлены данные по относительному сцинтилляционному выходу под воздействием α -частиц для кристаллов $MgWO_4$ и $ZnWO_4$ по данным работы [11], которые хорошо согласуются с полученными нами данными по световому выходу этих кристаллов под воздействием рентгеновского излучения.

Принимая во внимание, что значение абсолютного светового выхода кристаллов $ZnWO_4$ составляет 21500 фот/МэВ [278], то можно ожидать увеличение светового выхода до ~ 32000 фот/МэВ в твердом растворе $Zn_{0.5}Mg_{0.5}WO_4$ при $T = 300$ К. Учитывая повышенный интерес к вольфраматам для сцинтилляционных применений, продемонстрированная возможность увеличения светового выхода может быть интересной с практической точки зрения.

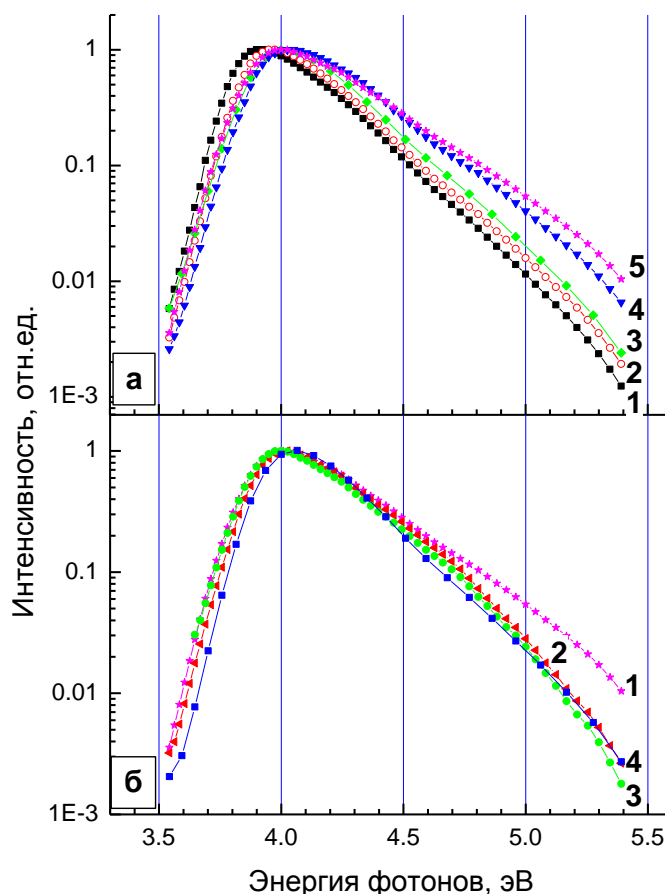


Рис. 5.16. (а) Спектры возбуждения люминесценции $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ для $x = 1$ (кривая 1), 0.8 (2), 0.7 (3), 0.6 (4), 0.5 (5), $\lambda_{\text{свеч}} = 500$ нм. (б) Спектры возбуждения люминесценции $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ для $x = 0.5$ (кривая 1), 0.4 (2), 0.3 (3), 0 (4) и 0 (6), $\lambda_{\text{свеч}} = 500$ нм.

Полученные результаты показывают, что увеличение светового выхода в смешанных кристаллах является характерной особенностью не только кристаллов, активированных РЗ ионами, но и соединений с люминесценцией АЛЭ. Увеличение светового выхода, которое ранее регистрировалось для активированных соединений, объяснялось с использованием гипотезы уменьшения расстояния между термализованными электронами и дырками. Результаты численного моделирования длины термализации в смешанных кристаллах $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, которое включает термализационную длину в качестве параметра, приведены выше.

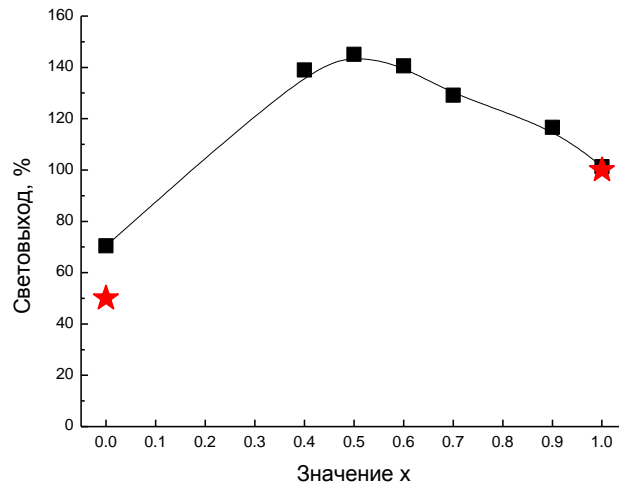


Рис. 5.17. Зависимость относительного светового выхода в $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ от значения x под воздействием рентгеновского излучения. Также представлены данные по относительному световому выходу сцинтилляций кристаллов $MgWO_4$ и $ZnWO_4$ под воздействием α -частиц по данным работы [11].

Также может быть предложена иная причина, приводящая к уменьшению среднего расстояния между термализованными электроном и дыркой. Неоднородное распределение компонент смешанного кристалла будет приводить к пространственным флуктуациям положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Такие флуктуации можно ожидать из-за того, что разница ширины запрещенной зоны кристаллов $ZnWO_4$ и $MgWO_4$ составляет около 0.4 эВ. Это может приводить к появлению локальных минимумов на дне зоны проводимости и локальных максимумов на потолке валентной зоны. Такие флуктуации будут играть существенную роль в процессе диффузии электронов и дырок с кинетической энергией ниже 0.4 эВ. Амплитуда таких флуктуаций должна быть наиболее высокой для смешанного кристалла с одинаковой концентрацией катионов замещения Zn и Mg или для $x=0.5$. Этот эффект также будет приводить к уменьшению расстояния между генетическими электроном и дыркой и повышать вероятность создания экситонов. Однако обоснование приведенных выше предположений требует проведения дальнейших исследований и разработки модели рекомбинации генетических пар с учетом пространственного распределения флуктуаций электронов и дырок.

Таким образом, выяснение причин, приводящих к уменьшению термализационной длины в смешанных кристаллах, требует проведения дополнительных исследований. Точный расчет вероятности $p(\hbar\omega)$ для смешанных кристаллов в настоящее время невозможен, поскольку неизвестны все параметры, необходимые для расчета. Можно сделать предположение, что этот эффект связан с повышенной эффективной массой электронов и дырок в смешанных кристаллах по сравнению с $ZnWO_4$ и $MgWO_4$. К сожалению, на настоящий момент нет данных

по расчету зонной структуры для смешанных кристаллов, которые необходимы для получения данных об эффективной массе.

Выводы к главе 5.

1. Исследованы люминесцентные свойства вольфрамата магния. Для образцов MgWO_4 , выращенных разными методами, наблюдалась исключительно собственная люминесценция, связанная со свечением экситонов. Показано, что температурная зависимость низкоэнергетического края в спектрах возбуждения подчиняется правилу Урбаха. Коэффициент крутизны, оцененный из данной зависимости, указывает на автолокализацию экситонов в MgWO_4 . Отсутствие d состояний катиона в валентной зоне является отличительной особенностью MgWO_4 , которая проявляется в спектрах возбуждения люминесценции.

2. Продемонстрирована линейная зависимость от величины x следующих характеристик смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$: энергии колебательных рамановских мод, ширины запрещенной зоны, положения пиков в кривых термостимулированной люминесценции. Также показано, что температурная стабильность люминесценции АЛЭ постепенно уменьшается с уменьшением значения x . Эти данные указывают, что каждый смешанный кристалл $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ не является смесью двух компонент, но обладает оригинальной кристаллической структурой, а также оптическими и люминесцентными свойствами.

3. Показано, что световой выход беспримесных смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ имеет максимум при $x = 0.5$ при 300 К. Люминесценция этих кристаллов связана со свечением экситонов, которые автолокализованы на WO_6 комплексах. В спектрах возбуждения экситонного свечения в области фундаментального поглощения также наблюдается рост вероятности создания экситонов из генетических электрон-дырочных пар для промежуточных значений x . Используя результаты люминесцентной спектроскопии и численного моделирования было показано, что наблюдаемое увеличение связано с увеличением вероятности создания экситонов из разделенных электрон-дырочных пар по мере того, как расстояние между ними уменьшается и становится минимальным при $x = 0.5$.

4. Полученные результаты позволяют рассматривать $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ в качестве новых перспективных материалов для различных применений, включая криогенные сцинтилляционные детекторы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе приводятся результаты комплексного исследования вольфраматов свинца и цинка, а также смешанных кристаллов цинка-магния. Основным методом исследования являлась люминесцентная спектроскопия при возбуждении УФ, ВУФ, рентгеновским и синхротронным излучением. Анализ полученных результатов позволил сделать следующие выводы:

1. Установлена оптимальная среда роста – аргоновая - для обеспечения наиболее высокой прозрачности кристаллов PbWO_4 в видимой области. Легирование фтором приводит к улучшению оптических свойств вольфрамата свинца, уменьшая интенсивность полосы поглощения при 350 нм.

2. Объяснен механизм влияния легирования фтором на структурные, оптические и люминесцентные свойства кристаллов PbWO_4 . Показано, что вхождение фтора приводит к увеличению постоянной решетки, уменьшению концентрации кислородных вакансий, образованию центров WO_3F , приводящих к появлению дополнительной полосы люминесценции при 550 нм.

3. Установлено, что световыход PbWO_4 при $T = -25^\circ\text{C}$, соответствующей рабочей температуре создаваемого калориметра PANDA, возрастает при солегировании кристаллов фтором и молибденом.

4. Легирование и солегирование кристаллов ZnWO_4 ионами Li и F не влияет на спектральный состав люминесценции, но приводит к уменьшению интенсивности свечения при межзонном возбуждении. Показано, что это связано с уменьшением эффективности переноса энергии разделенных e-h пар на центры собственного свечения.

5. В результате анализа полученных экспериментальных данных и численного моделирования установлено, что в ZnWO_4 свечение примесных центров, связанных с MoO_6 , конкурирует со свечением автолокализованных экситонов при межзонном возбуждении в температурном диапазоне 60-300 К. При $T < 60$ К свечение центров MoO_6^{6-} полностью подавляется при межзонном возбуждении в результате автолокализации дырок на WO_6^{6-} комплексах.

6. Установлено, что люминесценция MgWO_4 определяется свечением экситонов, автолокализованных на WO_6^{6-} комплексах, аналогично изоструктурным ZnWO_4 и CdWO_4 . Меньший сцинтилляционный выход MgWO_4 по сравнению с изоструктурным ZnWO_4 объяснен различиями строения валентной зоны кристаллов, а именно отсутствием d состояний катиона в валентной зоне MgWO_4 .

7. Впервые исследованы структурные и люминесцентные свойства новых смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$. Формирование твердого раствора подтверждено линейной зависимостью энергии колебательных рамановских мод, ширины запрещенной зоны, положения пиков кривых термостимулированной люминесценции от x .

8. Установлено, что световой выход смешанных кристаллов $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ при рентгеновском возбуждении имеет максимум при $x = 0.5$ при 300 К. На основе результатов люминесцентной спектроскопии и численного моделирования показано, что этот эффект связан с увеличением вероятности создания экситонов из разделенных $e-h$ пар за счет уменьшения длины термализации горячих электронов и дырок при промежуточных значениях x .

Благодарности

Эту работу я посвящаю всем тем людям, благодаря которым я смогла ее сделать и представить к защите. В первую очередь, хочу высказать свою огромное уважение и благодарность людям, сыгравшим ключевую роль в моей научной карьере: моей тётке Марии, благодаря которой я осталась на физическом факультете после первой сессии; профессору Мариану Владиславовичу Пашковскому, благодаря которому я узнала о вольфраматах и многому научилась; профессору Виталию Васильевичу Михайлину, благодаря которому я работаю в МГУ и который руководил моей диссертационной работой.

Свою признательность выражаю сотрудникам кафедры физики полупроводников ЛНУ и кафедры оптики, спектроскопии и физики наносистем МГУ за помощь и поддержку в процессе выполнения и подготовки данной работы. Особенно я благодарна Ирине Александровне Каменских, Андрею Николаевичу Васильеву, Андрею Новомировичу Бельскому, Виталию Николаевичу Колобанову, а также Роману Евгеньевичу Гладышевскому, Степану Ивановичу Мудрому, Зеновию Теодоровичу Морозу и Владимиру Павловичу Савчину. Отдельная благодарность Ивану Михайловичу Сольскому, Ирине Тупицыной, Алексею Шеховцову, Борису Ивановичу Заднепровскому, Владимиру Николаевичу Шлегелю за предоставленные кристаллы для исследований. Я также благодарна за участие и поддержку Андрею Корнило, Виктории Левушкиной, няне Лене, Тане Шалапской.

В завершение хочу сказать огромное СПАСИБО моим родным и близким за вдохновение, понимание, неоценимую помощь и неувядающий интерес на протяжении этого длинного пути, особенно ДИМЕ, Андрею, Ярославу, мамі, татові, Юлі, Олі, Максимові, Софії, Андрею Васильевичу и Тамаре Ивановне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A. Borisevich, V. Dormenev, J. Houzvicka, M. Korjik, R.W. Novotny. New Start of Lead Tungstate Crystal Production for High-Energy Physics Experiments // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2016. – Vol. 63. – 569-573.
- [2] M. Nikl. Wide Band Gap Scintillation Materials: Progress in the Technology and Material Understanding // Phys. Stat. Sol. A. – 2000. – Vol. 178. – 595-620.
- [3] A.A. Annenkov, M.V. Korzhik, P. Lecoq. Lead tungstate scintillation material // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2002. – Vol. 490. – 30-50.
- [4] A. Breskin, R. Voss (Eds.). The CERN Large Hadron Collider: Accelerator and Experiments. Vol. 1–2. CERN, Geneva. – 2009.
- [5] CMS Collaboration, Phys. Lett. B. – 2012. – Vol. 710. – p.403.
- [6] R.W. Novotny, D. Bremer, V. Dormenev, W. Döring, T. Eißner, M. Korzhik, T. Kuske, O. Mishevitch, M. Moritz. The PANDA electromagnetic calorimeter – a high-resolution detector based on PWO-II // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – Vol. 57, N. 3. – 1441-1446.
- [7] L. Bardelli, M. Bini, P.G. Bizzeti, F.A. Danevich et al. Pulse-shape discrimination with PbWO₄ crystal scintillators // Nucl. Instr. Meth. A. – 2008. – Vol. 584. – 129-134.
- [8] M.V. Korzhik, A.E. Borisevich, A.A. Fedorov, O.V. Mishevitch. Lead tungstate scintillator for the future particle physics detectors // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2008. – N40-5. P. 2847-49.
- [9] R. Deych, E. Dolazza. New trends in X-ray CT imaging. - In book “Radiation Detectors for Medical Applications”. – 2006, Springer. – 15-35.
- [10] T.A. Edison. Notes // Nature. – 1896. – Vol. 53. – 470.
- [11] V.B. Mikhailik, H. Kraus. Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures // Phys. Stat. Sol. B. – 2010. – Vol. 247, N. 7. – 1583–1599.
- [12] F.A. Danevich, D.M. Chernyak, A.M. Dubovik, B.V. Grinyov et al. MgWO₄ – A new crystal scintillator // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2009. – Vol. 608, № 1. – 107-115.
- [13] R. Bernabei, P. Belli, F. Cappella, V. Caracciolo et al. Crystal scintillators for low background measurements // AIP Conference Proceedings. – 2013. – Vol. 1549. – 189-196.
- [14] P. Belli, A. Incicchitti, F. Cappella. Inorganic scintillators in direct dark matter investigation // Int. Journal of Modern Physics A. – 2014. – Vol. 29, N. 19. – 1443011.
- [15] E. Auffray, M. Korjik, S. Zazubovich. Luminescence and photothermally stimulated defects creation processes in PbWO₄:La³⁺, Y³⁺ (PWO II) crystals // J. of Lum. – 2015. – Vol. 168. – 256-260.

- [16] S. Burachas, M. Ippolitov, V. Manko, S. Nikulin, A. Vasiliev, A. Apanasenko, A. Vasiliev, A. Uzunian, G. Tamulaitis. Temperature dependence of radiation hardness of lead tungstate (PWO) scintillation crystals // *Rad. Measur.* – 2010. – Vol. 45. – 83-88.
- [17] J. Xie, Y. Shi, H. Yuan, J. Wang, Y. Hu, L. Chen, W. Xiong, Ch. Ye, J. Liao. Influence of negative ions (F^- , Cl^- , I^- and S^{2-}) doping on scintillation properties of $PbWO_4$ crystals // *Nucl. Instr. Meth. A.* – 2009. – Vol. 604, N 3. – 527-530.
- [18] X. Liu, G. Hu, X. Feng, Y. Huang, Y. Zhang. Influence of PbF_2 Doping on Scintillation Properties of $PbWO_4$ Single Crystals // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2002. – Vol. 190, N. 1. – R1-R3.
- [19] H. Huang, X. Feng, T.B. Tang, M. Dong, Z.-G. Ye. Dielectric response of F-doped $PbWO_4$ single crystal // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2003. – Vol. 196, N. 2. – R7-R9.
- [20] Ch. Ye, J. Liao, P. Shao, J. Xie. Growth and scintillation properties of F-doped PWO crystals // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A.* – 2006. – Vol. 566. – 757–761.
- [21] W. Li, X. Feng, Ch. Duan, J. Zhao, D. Cao, M. Gu. Spectral properties and energy transfer in $PbWO_4$ co-doped with Cr^{3+} and F // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – Vol. 18. – 6065-6070.
- [22] Ch. Ye, W. Xiang, J. Liao. Growth and uniformity improvement of large-size $PbWO_4$ crystal with PbF_2 doping // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A.* – 2008. – Vol. 592. – 472-475.
- [23] V.N. Baumer, Yu.N. Gorobets, O.V. Zelenskaya, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov. Growth of $PbWO_4:MeF_2$ ($MeF_2 = PbF_2, BaF_2$) Single Crystals and Their Properties // *Crystallography Reports.* – 2008. – Vol. 53, N. 7. – 1252-1255.
- [24] J. Xie, Y. Shi, H. Yuan, H.-H. Cheng, W.-P. Wu, J.-Y. Liao. Spectral properties and thermoluminescence of codoped $PbWO_4:(Mo,Y)$ and $PbWO_4:(F,Y)$ crystals // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2009. – Vol. 206, N. 1. – 121-125.
- [25] H. Kraus, F.A. Danevich, S. Henry, V.V. Kobychyev, V.B. Mikhailik, V.M. Mokina, S.S. Nagorny, O.G. Polischuk, V.I. Tretyak. $ZnWO_4$ scintillators for cryogenic dark matter experiments // *Nucl. Instr. Meth. A.* – 2009. – Vol. 600. – 594-598.
- [26] P. Belli, R. Bernabei, F. Cappella, R. Cerulli et al. Search for double beta decay of zinc and tungsten with low background $ZnWO_4$ crystal scintillators // *Nuclear Physics A.* – 2009. – Vol. 826. – 256-273.
- [27] L.L. Nagornaya, A.M. Dubovik, Yu.Ya. Vostretsov, B.V. Grinyov, F.A. Danevich, K.A. Katrunov, V.M. Mokina, G.M. Onishchenko, D.V. Poda, N.G. Starzhinskiy, I.A. Tupitsyna. Growth of $ZnWO_4$ crystal scintillators for high sensitivity 2β experiments // *IEEE Trans. On Nuclear Science.* – 2008. – Vol. 55, N. 3. – 1469-72.

- [28] H. Kraus, V.B. Mikhailik, Y. Ramachers, D. Day, K.B. Hutton, J. Telfer. Feasibility study of a ZnWO_4 scintillator for exploiting materials signature in cryogenic WIMP dark matter searches // *Phys. Lett. B.* – 2005. – V. 610. – 37-44.
- [29] P. Belli, R. Bernabei, F. Cappella, R. Cerulli et al. Radioactive contamination of ZnWO_4 crystal scintillators // *Nucl. Instr. Meth. A.* – 2011. – Vol. 626-627. – 31-38.
- [30] P. Belli, R. Bernabei, F. Cappella, R. Cerulli, F.A. Danevich, S. d'Angelo, A. Incicchitti, V.V. Kobychyev, D.V. Poda, V.I. Tretyak. Final results of an experiment to search for 2β processes in zinc and tungsten with the help of radiopure ZnWO_4 crystal scintillators // *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* – 2011. – Vol. 38. – 115107.
- [31] P. Belli, R. Bernabei, F. Cappella, R. Cerulli, F.A. Danevich, S. d'Angelo, A. Incicchitti, V.V. Kobychyev, D.V. Poda, V.I. Tretyak. Search for rare processes with ZnWO_4 crystal scintillators // *EPJ Web of Conferences.* – 2014. – Vol. 65. – 01002.
- [32] V. Nagirnyi, S. Chernov, L. Grigorjeva, L. Jonsson, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, D. Millers, V.A. Nefedov, V. Pankratov, B.I. Zadneprovski. Iron-related luminescence centers in $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ // *Rad. Effects and Defects in Solids.* – 2002. – Vol. 157. – 1123-1126.
- [33] V. Nagirnyi, L. Jonsson, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, I. Martinson, A. Watterich, B.I. Zadneprovski. Luminescence study of pure and Fe- or Mo-doped ZnWO_4 crystals // *Rad. Measur.* – 2004. – Vol. 38. – 519-522.
- [34] И.Я. Кушниренко, З.Т. Мороз, Л.Л. Нагорная, С.Г. Неделько, А.И. Стецун, И.А. Тупицина. Особенности низкотемпературной люминесценции монокристаллов вольфрамата кадмия // *Украинский Физический Журнал.* – 1992. – Т. 56. – 246.
- [35] P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik, Ch. Pedrini. *Inorganic Scintillators for Detector Systems.* – Springer. – Heidelberg, Germany. – 2006. – 251.
- [36] Gektin A.V., Belsky A.N., Vasilev A.N. Scintillation Efficiency Improvement by Mixed Crystal Use // *IEEE Trans. Nucl. Sc.* – 2014. – Vol. 61. – 262-270.
- [37] R.E. Gladyshevsky, Yu.V. Zorenko, Z.T. Moroz, S.I. Mudry, **N.R. Krutyak**, M.V. Pashkovsky, I.M. Solsky. Stability of PbWO_4 crystal lattice // *Funct. Mat.* – 2003. – V. 10. – 80-85.
- [38] **N. Krutyak**, R. Gladyshevskii, Z. Moroz, S. Mudry, M. Pashkovskii, I. Solskii. Influence of PbF_2 and MoO_3 on properties of PbWO_4 crystals // *Rad. Measur.* – 2004. – V. 38. – 563-566.
- [39] A. Kornlyo, A. Jankowska-Frydel, B. Kuklinski, M. Grinberg, **N. Krutiak**, Z. Moroz, M. Pashkovsky. Spectroscopic properties of ZnWO_4 single crystal doped with Fe and Li impurities // *Rad. Measur.* – 2004. – V. 38. – 707-710.
- [40] V. Kolobanov, **N. Krutyak**, M. Pashkovsky, D. Spassky. Temperature dependence of the doped lead tungstate crystals luminescence // *Rad. Measur.* – 2007. – V. 42. – 887-890.

[41] L. Bardelli, M. Bini, P.G. Bizzeti, F.A. Danevich, T.F. Fazzini, **N. Krutyak**, V.V. Kobychiev, P.R. Maurenzig, V.M. Mokina, S.S. Nagorny, M. Pashkovskii, D.V. Poda, V.I. Tretyak, S.S. Yurchenko. Pulse-shape discrimination with PbWO_4 crystal scintillators // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. – 2008. – V. 584. – 129-134.

[42] F.A. Danevich, B.V. Grinyov, H. Kraus, **N. Krutyak**, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, L.L. Nagornaya, A.S. Nikolayko, O.G. Polischuk, A.N. Shekhovtsov, V.I. Tretyak, Yu.Ya. Vostretsov. Feasibility study of PbWO_4 and PbMoO_4 crystal scintillators for cryogenic rare events experiments // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. – 2010. – V. 622. – 608-613.

[43] **Н.Р. Крутяк**, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, В.Н. Колобанов, Ю.Н. Горобец, М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов, М.В. Пашковский. Люминесценция монокристаллов PbWO_4 , легированных фтором // ЖПС. – 2012. – Т. 79. – 228-235.

[44] **N.R. Krutyak**, V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev, D.A. Spassky, I.A. Tupitsyna, A.M. Dubovik, E.N. Galashov, V.N. Shlegel, A.N. Belsky. The features of energy transfer to the emission centers in ZnWO_4 and $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ // J. of Luminescence. – 2013. – V. 144. – 105-111.

[45] D. Spassky, S. Omelkov, H. Magi, V. Mikhailin, A. Vasil'ev, **N. Krutyak**, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky. Energy transfer in solid solutions $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ // Optical Materials. – 2014. – V. 36. – 1660-1664.

[46] **N. Krutyak**, V. Nagirnyi, D. Spassky, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Belsky. Luminescent and structural properties of $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ mixed crystals // Rad. Measur. – 2016. – V. 90. – 43-46.

[47] **Н.Р. Крутяк**, Д.А. Спасский, И.А. Тупицына, А.М. Дубовик. Влияние особенностей релаксации электронных возбуждений на люминесцентные свойства MgWO_4 // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. – 50-57.

[48] Yu. Zorenko, **N. Krutyak**, Z. Moroz, M. Pashkovsky, A. Jankowska-Frydel. Nonstoichiometry in the PbWO_4 single crystals // Book of Abstracts of the Int. Workshop “Physical Aspects of the Luminescence of Complex Oxide Dielectrics” (LOD'2001), 2001, Kyiv, Ukraine, p.42.

[49] R.E. Gladyshevsky, Yu.V. Zorenko, Z.T. Moroz, S.I. Mudry, **N.R. Krutyak**, M.V. Pashkovsky, I.M. Solsky. The stability of PbWO_4 crystalline lattice // Book of Abstracts of the Int. Workshop “Physical Aspects of the Luminescence of Complex Oxide Dielectrics” (LOD'2002), 2002, Lviv, Ukraine, p.13.

[50] R. Gladyshevskii, Z. Moroz, S. Mudry, **N. Krutyak**, M. Pashkovskii, I. Solskii. Characteristics of the formation of structural defects in lead tungstate // Collected Abstracts of VIII Int. Conference on crystal Chemistry of Intermetallic compounds, 2002, Lviv, Ukraine, p.149.

[51] M.V. Pashkovsky, **N.R. Krutyak**, Ya.O. Lominsky, Z.T. Moroz. Nature of the absorption band at 350 nm in lead tungstate // Book of Abstracts of the Int. Students and Young Scientists Conf. in Theoretical and Experimental Physics EURECA-2003, 2003, Lviv, Ukraine, p.130.

[52] A. Kornyllo, A. Jankowska-Frydel, B. Kuklinski, M. Grinberg, **N. Krutyak**, Z. Moroz, M. Pashkovskyi. Dependence of the luminescence of $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ crystals on Fe doping methods // Book of Abstracts of Conference "Spectroscopy in special applications (SSA)", 2003, Kyiv, Ukraine, p.67.

[53] **Krutyak N.R.**, Kornyllo A.V., Moroz Z.T., Pashkovsky M.V. Photoluminescence properties of PbF_2 doped PbWO_4 single crystals // Book of Abstracts of the Students and Young Scientists Conference "Modern questions of material science", 2003, Kharkiv, Ukraine, p.89.

[54] A. Kornyllo, A. Jankowska-Frydel, B. Kuklinski, M. Grinberg, **N. Krutyak**, Z. Moroz, M. Pashkovsky. Spectroscopic properties of ZnWO_4 single crystal doped with Fe and Li impurities // Book of Abstracts of the 5th European Conference of Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2003), 2003, Prague, Czech Republic, p.95.

[55] R. Hladyshyevs'kyi, **N. Krutyak**, Z. Moroz, S. Mudryi, M. Pashkovs'kyi, I. Sol'skyi. The influence of PbF_2 and MoO_3 on the structural properties of PbWO_4 crystals // Book of Abstracts of the 5th European Conference of Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2003), 2003, Prague, Czech Republic, p.146.

[56] R. Gladyshevskii, **N. Krutyak**, O. Mykolajchuk, S. Mudry, M. Pashkovsky, I. Solskii. Tendency to the complexing in melted PbWO_4 // Materials of II Int. Conference "Physics of disordered systems" ФНС-II, 2003, Lviv, Ukraine, 173-174.

[57] **Крутяк Н.Р.**, Пашковский М.В. Люминесценция монокристаллов PbWO_4 , легированных PbF_2 // Сборник тезисов X Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-10), 2004, Москва, Россия, с.585.

[58] R. Koziy, **N. Krutyak**, M. Pashkovsky. Doping of tungstates by high-temperature diffusion method // Book of Abstracts of the Int. Students and Young Scientists Conference in Theoretical and Experimental Physics EURECA-2004, 2004, Lviv, Ukraine, p.89.

[59] I. Yaremchuk, **N. Krutyak**, M. Pashkovsky. Urbach rule in the tungstates and molybdates // Book of Abstracts of the Int. Students and Young Scientists Conference in Theoretical and Experimental Physics EURECA-2004, 2004, Lviv, Ukraine, p.127.

[60] R. Gladyshevskii, **N. Krutyak**, S. Mudry, M. Pashkovskii, I. Solskii. Phase transition in lead tungstates // Book of Abstracts of the Xth Int. Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'04), 2004, Lviv, Ukraine, p.14.

[61] **N. Krutyak**, M. Pashkovsky, V. Belukh, I. Yaremchuk. The role of excitons in formation of absorption edge in the condensed systems // Book of Abstracts of the 6th Int. Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON'04), 2004, Krakow, Poland, p.28.

[62] R. Gladyshevskii, **N. Krutyak**, S. Mudry, M. Pashkovskii, I. Solskii. Structure of defects in lead tungstate crystals // Book of Abstracts of the III Int. Workshop "Physical aspects of the luminescence of complex oxide dielectrics (LOD'2004)", 2004, Kharkiv, Ukraine, p.12.

[63] **N. Krutyak**, A. Kornyllo, M. Grinberg, B. Kuklinski, M. Pashkovskii. Effect of doping on emission centers in PbWO_4 // Book of Abstracts of III Int. Workshop "Physical aspects of the luminescence of complex oxide dielectrics (LOD'2004)", 2004, Kharkiv, Ukraine, p.19.

[64] **Н.Р. Крутяк**, Р.Е. Гладышевский, С.И. Мудрый, М.В. Пашковский, И.М. Сольский. Термодинамическая стойкость PbWO_4 // Сборник тезисов 11^{ой} Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2004, 2004, Москва, Россия, с.233.

[65] **N. Krutyak**. IR-absorption peculiarities of PbWO_4 and CaWO_4 single crystals // Programme and Abstracts of the Conf. of Young Scientists and Post-Graduates IEP-2005, 2005, Uzhgorod, Ukraine, p.97.

[66] **N. Krutyak**, M. Pashkovskii, S. Mudry, R. Gladyshevskii. Crystal chemical conditions for clustering in PbWO_4 // Book of Abstracts of the IX Int. Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-IX), 2005, Lviv, Ukraine, p.62.

[67] **Krutyak N.R.**, Pashkovskii M.V., Savchyn V.P., Solskii I.M. Radiation induced colour centers in tungstate crystals // Book of Abstracts of the Int. Conference "Vacuum ultraviolet spectroscopy and radiation interaction with condensed matter" (VUVS), 2005, Irkutsk, Russia, p.78.

[68] V. Kolobanov, **N. Krutyak**, M. Pashkovsky, D. Spassky. Temperature dependence of the doped lead tungstate crystals luminescence // Book of Abstracts of the 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2006), 2006, Lviv, Ukraine, p.259.

[69] **N. Krutyak**, M. Grinberg, A. Kornyllo, M. Pashkovsky, V. Savchyn, D. Spassky. Luminescent properties of $\text{PbWO}_4\text{:F}$ single crystals under different excitations // Book of Abstracts of the 4th Int. Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials (ISL NOM-4), 2006, Prague, Czech Republic, p.117.

[70] Колобанов В.Н., **Крутяк Н.Р.**, Михайлин В.В, Спаский Д.А., Космына М.Б., Назаренко Б.П., Пузиков В.М., Шеховцов А.Н. Люминесцентные свойства кристаллов PbWO_4 , легированных фтором и барием // Тезисы Международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ-2008), 2008, Харьков, Украина, с.117.

[71] **Крутяк Н.Р.** Люминесценция кристаллов PbWO_4 , активированных ионами фтора // Тезисы научной конференции «Ломоносов-2008», 2008, МГУ, Москва, с.14.

[72] **N.R. Krutyak**, V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V. Kolobanov, Yu.N. Gorobets, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, M. Pashkovsky. Modification of the optical and luminescence properties of PbWO_4 doped with PbF_2 and BaF_2 // Book of Abstracts of Int. Scientific Workshop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application – OMEE”, 2009, Lviv, Ukraine, p.104.

[73] **N.R. Krutyak**, D.A. Spassky, V.V. Mikhailin, V.N. Kolobanov, B.I. Zadneprovski, L.L. Nagornaya, I.A. Tupitsyna, A.M. Dubovik. Spectroscopic properties of $\text{ZnWO}_4\text{:Li,F}$ crystals // Abstracts of 2nd Int. Conference on Physics of Optical Materials and devices (ICOM'2009), 2009, Herceg Novi, Montenegro, p.35.

[74] Yu.N. Gorobets, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, **N.R. Krutyak**, V.V. Mikhailin, D.A. Spassky. Characterization Of $\text{PbWO}_4\text{:}(\text{PbF}_2, \text{BaF}_2)$ Single Crystals // Book of Abstracts of the 7th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2009), 2009, Krakow, Poland, p.152.

[75] **Н.Р. Крутяк**, Д.А. Спасский, В.В. Михайлин, Л.Л. Нагорная, И.А. Тупицына, А.М. Дубовик. Исследование люминесценции в кристаллах ZnWO_4 , легированных ионами лития и фтора // Тезисы XIV Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК 2010), 2010, Москва, Россия, с.153.

[76] V.M. Kudovbenko, R.S. Boyko, F.A. Danevich, E.N. Galashov, B.V. Grinyov, L.I. Ivleva, M.B. Kosmyna, H. Kraus, **N. Krutyak**, V.B. Mikhailik, L.L. Nagornaya, L.I. Potkin, I.A. Tupitsyna, A.N. Shekhovtsov, O.G. Polischuk, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasilev. Measurements of scintillating characteristics of crystals for cryogenic experiments for searching of dark matter particles and double β -decay // Book of Abstracts of Xth Int. Conference "Relativistic Astrophysics, Gravitation and Cosmology", 2010, Kyiv, Ukraine, p.28.

[77] Тупицына И.А., Вострецов Ю.Я., Гринев Б.В., Дубовик А.М., Катрунов К.А., **Крутяк Н.Р.**, Михайлин В.В., Нагорная Л.Л., Онищенко Г.М., Спасский Д.А. Влияние гетеровалентных примесей на оптические и сцинтилляционные свойства ZnWO_4 // Тезисы Международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ–2010, 2010, Харьков, Украина, с.78.

[78] **Krutyak N.**, Mikhailin V.V., Spassky D.A., Nagornaya L.L., Tupitsyna I.A., Dubovik A.M. Spectroscopic characterization of zinc tungstate single crystals doped with lithium and fluorine // Abstracts of the Satellite workshop of the Int. Conf. “Functional Materials” ICFM'2011, 2011, Simferopol, Ukraine, p.443.

[79] **Крутяк Н.Р.**, Спасский Д.А., Михайлин В.В. Особенности переноса энергии на центры люминесценции в $ZnWO_4$ при УФ и ВУФ возбуждении // Сборник тезисов конференции «Ломоносовские чтения», 2012, МГУ, Москва, Россия, с.9-10.

[80] **N. Krutyak**, V.V. Mikhailin, D. Spassky. Processes governing the temperature dependence of luminescence intensity in some tungstates // Book of Abstracts of 8th Int. Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2012), 2012, Halle (Saale), Germany, P-Tue-2148.

[81] **Krutyak N.**, Mikhailin V.V., Spassky D., Tupitsyna I.A., Dubovik A.M. Luminescent properties of $MgWO_4$ crystals // Int. Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE 2012). – 2012. – 235-236.

[82] **N. Krutyak**, V.V. Mikhailin, D. Spassky, I.A. Tupitsyna, A.M. Dubovik. Luminescent properties of $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ solid solutions // Program and Book of Abstracts of Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science (BSANS-2012), 2012, Riga, Latvia, p.40.

[83] **Н. Крутяк**, В.В. Михайлин, Д. Спасский, И.А. Тупицина, А.М. Дубовик. Низкотемпературная люминесценция в сцинтилляционных кристаллах $ZnWO_4$ и $MgWO_4$ // Тезисы Третьей Международной конференции "Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии" - ИСМАРТ-2012, 2012, Дубна, Россия, с.40-41.

[84] **N.R. Krutyak**, V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev, D.A. Spassky, I.A. Tupitsyna, A.M. Dubovik, E.N. Galashev, V.N. Shlegel, A.N. Belsky. Temperature dependence of energy transfer to the luminescence centers in $ZnWO_4$ and $ZnWO_4:Mo$ // Book of Abstracts of Int. Conference "Functional materials and nanotechnologies" (FM&NT), 2013, Tartu, Estonia, p.278.

[85] **N. Krutyak**, V.V. Mikhailin, D. Spassky, I.A. Tupitsyna, A.M. Dubovik. Low temperature luminescence in some tungstates // Book of Abstracts of Int. Conf. Of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2013, 2013, Lviv, Ukraine, B36.

[86] Spassky D., Omelkov S., Mägi H., Mikhailin V., **Krutyak N.**, Tupitsyna I., Dubovik A., Belsky A. Energy transfer in solid solutions $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ // Book of Abstracts of the Fourth Int. Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM), 2013, Gdansk, Poland, p.61.

[87] Spassky D., Omelkov S., Mägi H., Levushkina V., Mikhailin V., **Krutyak N.**, Tupitsyna I., Dubovik A., Yakubovskaya A., Belsky A., Tret'yakova M., Zadneprovski B. The modification of energy transfer in the solid solutions of tungstates and RE-doped borates // Book of Abstracts of the Int. Conference on Advanced Scintillation Materials ASM'2013, 2013, Kharkov, Ukraine, p.24.

[88] **N. Krutyak**, D. Spassky, A.N. Belsky, I.A. Tupitsyna, A.M. Dubovik. The influence of band structure on the luminescent properties of $MgWO_4$ single crystals // Book of Abstracts of the

Fifth Int. Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'2015), 2015, Gdańsk, Poland, p.118.

[89] N. Krutyak, V. Nagirnyi, D. A. Spassky, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Belsky. Luminescence and structural properties of $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ mixed crystals // Book of Abstracts of the 9th Int. Conf. on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2015), 2015, Tartu, Estonia, Tu-P-39.

[90] P.A. Rodnyi. Phys. Processes in Inorg. Scintillators. – CRC Press, 1997, Boca Raton, USA.

[91] M. Nikl. Scintillation detectors for x-rays // Meas. Sci. Technol. – 2006. – Vol. 17. – R37.

[92] D.J. Robbins. On Predicting the Maximum Efficiency of Phosphor Systems Excited by Ionizing Radiation // J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – 2694-2702.

[93] A. Lempicki, A.J. Wojtowicz, E. Berman. Fundamental limits of scintillator performance // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 1993. – Vol. 333. – 304-311.

[94] P.A. Rodnyi, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. Energy Loss in Inorganic Scintillators // Phys. Stat. Sol. B. – 1995. – Vol. 187. – 15-29.

[95] A.N. Vasil'ev. Polarization approximation for electron cascade in insulators after high-energy excitation // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 1996. – Vol. 107. – 165-171.

[96] A.N. Vasil'ev, A.V. Gektin. Multiscale Approach to Estimation of Scintillation Characteristics // IEEE Trans. On Nucl. Sci. – 2014. – Vol. 61, N. 1. – 235-245.

[97] M. Nikl, A. Vedda, V.V. Laguta. Energy transfer and storage processes in scintillators: The role and nature of defects // Rad. Measur. – 2007. – Vol. 42. – 509-514.

[98] M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda. Energy transfer and charge carrier capture processes in wide-band-gap scintillators // Phys. Stat. Sol. A. – 2007. – Vol. 204. – 683-89.

[99] R. Hofstadter. The Detection of Gamma-Rays with Thallium-Activated Sodium Iodide Crystals // Phys. Rev. – 1949. – Vol. 75. – 796-810.

[100] W. van Sciver, R. Hofstadter. Scintillations in Thallium-Activated CaI_2 and CsI // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 84. – 1062-63.

[101] R.H. Gillette. Calcium and Cadmium Tungstate as Scintillation Counter Crystals for Gamma-Ray Detection // Rev. Sci. Instrum. – 1950. – Vol. 21. – 294-301.

[102] M.J. Weber, R.R. Monchamp. Luminescence of $Bi_4Ge_3O_{12}$: Spectral and decay properties // J. Appl. Phys. – 1973. – Vol. 44. – 5495-99.

[103] J. Seco, B. Clasié, M. Partridge. Review on the characteristics of radiation detectors for dosimetry and imaging // Phys. Med. Biol. – 2014. – Vol. 59, N 20. – R303-347.

[104] C.W.E. van Eijk. Radiation detector developments in medical applications: inorganic scintillators in positron emission tomography // Radiat. Prot. Dosim. – 2008. – Vol. 129. – 13-21.

- [105] C.W.E. van Eijk. Inorganic Scintillators for Thermal Neutron Detection // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2012. – Vol. 59, N 5. – 2242-47.
- [106] W. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink. Temperature Quenching of Yellow Ce³⁺ Luminescence in YAG:Ce // Chem. Materials. – 2009. – Vol. 21. – 2077-84.
- [107] Röntgen W.C. On a new kind of rays // Science. – 1896. – Vol. 3. – 227-31.
- [108] Phosphor handbook. Ed. under the auspices of the Phosphor Research Society. – CRC Press, 1999.
- [109] P. Lecoq. Ten years of lead tungstate development // Nucl. Instr. Meth. A. – 2005. – Vol. 537, N 1-2. – 15-21.
- [110] A. Annenkov, E. Auffray, G. Drobychev, M. Korzhik, V. Kostylev, O. Kovalev, P. Lecoq, V. Ligoun, O. Missevitch, R. Zouevski. Large-scale production of PWO scintillation elements for CMS ECAL // Nucl. Instr. Meth. Phys. A. – 2005. – Vol. 537. – 173-176.
- [111] Korzhik M.V., Borisevich A.E., Fedorov A.A., Missevitch O.V. Lead tungstate scintillator for the future particle physics detectors // IEEE Nucl. Sci. Sympos. Conf. Record. – 2008. – Vol. 40, N 5. – 2847-49.
- [112] F.A. Danevich, A.Sh. Georgadz, V.V. Kobychyev, B.N. Kropivyansky, S.S. Nagorny et al. Application of PbWO₄ crystal scintillators in experiment to search for 2β decay of ¹¹⁶Cd // Nucl. Instr. Meth. Phys. A. – 2006. – Vol. 556. – 259-265.
- [113] M. Minowa, K. Itakura, S. Moriyama, W. Ootani. Measurement of the property of cooled lead molybdate as a scintillator // Nucl. Instr. Meth. Phys. A. – 1992. – Vol. 320. – 500-503.
- [114] Nagornaya L.L., Danevich F.A., Dubovik A.M., Grinyov B.V. et al. Tungstate and Molybdate Scintillators to Search for Dark Matter and Double Beta Decay // IEEE Trans. on Nucl. Sci. – 2009. – Vol. 56, № 4. – 2513-18.
- [115] Chang Luke L.Y., Scroger M.G., Phillips B. Alkaline-Earth Tungstates: Equilibrium and Stability in the M-W-O Systems // J. Amer. Ceramic Soc. – 1966. – Vol. 49, N 7. – 385-390.
- [116] Л.Н. Лимаренко, А.Е. Носенко, М.В. Пашковский, Д.Л. Футорский, Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов. – Вища школа, Львов. – 1978, 160с.
- [117] A.W. Sleight. Accurate cell dimensions for ABO₄ molybdates and tungstates // Acta Crystallogr. B. – 1972. – Vol. 28. – 2899.
- [118] R.D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – A32. – 751-767.
- [119] F.M. Jaeger, H.C.Germers. Uber die binaren Systeme der Sulfate, Chromate, Molybdate und Wolframate des Bleies // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1921. – Vol. 119. – 145-76.

- [120] Г.Ф. Плахов, Е.А. Победимская, М.А. Симонов, Н.В. Белов. Кристаллическая структура PbWO_4 // Кристаллография. – 1970. – Т. 15. – 1067-1068.
- [121] L.L.Y. Chang. Phase Relation in the system PbO-WO_3 // J. Amer. Ceram. Soc. – 1971. – Vol. 54, N. 7. – 357-358.
- [122] P.W. Richter, G.J. Kruger, C.W.F.T. Pistorius. PbWO_4 -III (a high-pressure form) // Acta Cryst. – 1976. – B32. – 928.
- [123] Moreau J., Gladyshevskii R., Galez Ph., Peigneux J., Korzhik M. A new structural model for Pb-deficient PbWO_4 // J. Alloys Comp. – 1999. – Vol. 284. – 104-107.
- [124] E.G. Devitsin, V.A. Kozlov, S.Y. Potashov, A.R. Terkulov, V.A. Nefedov, E.V. Polyansky, B.I. Zadneprovski, P. Kjellberg, V. Korbel. Non-stoichiometry defects and radiation hardness of lead tungstate crystals PbWO_4 // Nucl. Instr. Meth. A. – 2002. – Vol. 486. – 336-344.
- [125] I.M. Solskii, A.V. Gektin, M.V. Korzhik et al. // Functional Materials. – 1999. – Vol. 6, N. 2. – 349-353.
- [126] R.A. Evarestov, A. Kalinko, A. Kuzmin, M. Losev, J. Purans. First-principles LCAO calculations on 5d transition metal oxides: electronic and phonon properties // Integrated Ferroelectrics. – 2009. – Vol. 108. – 1-10.
- [127] Kim D.W., Cho In-Sun, Shin S.S., Lee S., Noh T.H., Kim D.H., Jung H.S., Hong K.S. Electronic band structures and photovoltaic properties of MWO_4 ($\text{M} = \text{Zn, Mg, Ca, Sr}$) compounds // J. of Sol. St. Chem. – 2011. – Vol. 184. – 2103.
- [128] V.B. Kravchenko. Crystal structure of the monoclinic form of magnesium tungstate MgWO_4 // J. of Structural Chem. – 1969. – Vol. 10. – 139-140.
- [129] P.F. Schofield, K.S. Knight, S.A.T. Redfern, G. Cressey. Distortion Characteristics Across the Structural Phase Transition in $(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{WO}_4$ // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1997. – Vol. 53. – 102-112.
- [130] A. Kalinko, A. Kuzmin, R.A. Evarestov. Ab initio study of the electronic and atomic structure of the wolframite-type ZnWO_4 // Sol. St. Com. – 2009. – Vol. 149. – 425-428.
- [131] Y.C. Zhang, N.A.W. Holzwarth, R.T. Williams, M. Nikl. Electronic band structure and spectroscopy of PbWO_4 // Proc. of the Third Intern. Conf. “Excitonic processes in condensed matter”. – Pennington, USA. – 1998. – 420-426.
- [132] R.T. Williams, Y.C. Zhang, Y. Abraham, N.A.W. Holzwarth. Electronic structure of pure and defective PbWO_4 , CaWO_4 , and CdWO_4 // Proc. 5th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Use in Scientific and Industrial Applications SCINT’99. – 1999. – Moscow: Yanus-K. – 118.
- [133] Hizhnyi Yu.A., Nedilko S.G. Investigation of the luminescent properties of pure and defect lead tungstate crystals by electronic structure calculations // J. Lum. – 2003. – V. 102-103. – 688-693.

- [134] Itoh M., Yokota H., Horimoto M., Fujita M., Usuki Y. Urbach Rule in PbWO_4 // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 2002. – Vol. 231, N. 2. – 595-600.
- [135] O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, V.V. Atuchin, E.N. Galashov, V.N. Shlegel. Electronic properties of ZnWO_4 based on ab initio FP-LAPW band-structure calculations and X-ray spectroscopy data // *Mat. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 140. – 588-595.
- [136] M. Itoh, N. Fujita, Y. Inabe. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electronic Structures of Scheelite- and Wolframite-Type Tungstate Crystals // *J. of the Phys. Soc. of Japan*. – 2006. – Vol. 75, N. 8. – 084705.
- [137] Kolobanov V.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Shpinkov I.N., Spassky D.A., Zadneprovsky B.I., Potkin L.I., Zimmerer G. Optical and luminescent properties of anisotropic tungstate crystals // *Nucl. Instrum. Meth. A*. – 2002. – Vol. 486. – 496-503.
- [138] J. Ruiz-Fuertes, S. Lopez-Moreno, J. Lopez-Solano, D. Errandonea et al. Pressure effects on the electronic and optical properties of AWO_4 wolframites ($A = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{and Zn}$): The distinctive behavior of multiferroic MnWO_4 // *Phys.Rev. B*. – 2012. – Vol. 86. – 125202.
- [139] M. Itoh, T. Katagiri, T. Aoki, M. Fujita. Photo-stimulated luminescence and photo-induced infrared absorption in ZnWO_4 // *Rad. Measur.* – 2007. – Vol. 42. – 545-548.
- [140] V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jonsson, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, V.A. Nefedov, B.I. Zadneprovski. Energy transfer in ZnWO_4 and CdWO_4 scintillators // *Nucl. Instr. Meth. A*. – 2002. – Vol. 486. – 395-398.
- [141] Liu Y., Wang H., Chen G., Zhou Y.D., Gu B.Y., Hu B.Q. Analysis of Raman spectra of ZnWO_4 single crystals // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 64. – 4651-4653.
- [142] Ruiz-Fuertes J., Errandonea D., López-Moreno S., González J. et al. High-pressure Raman spectroscopy and lattice-dynamics calculations on scintillating MgWO_4 : Comparison with isomorphous compounds // *Phys. Rev. B*. – 2011. – Vol. 83. – 214112.
- [143] F.A. Kröger. *Some Aspects of the Luminescence of Solids*. – Elsevier Publ. Co, Amsterdam, New York. – 1948.
- [144] Blasse G., Bril A. Luminescence of lead tungstate and related centres // *Philips Research Reports*. – 1969. – Vol. 24, N. 4. – 275-83.
- [145] Van Loo W. Luminescence of lead molybdate and lead tungstate I. Experimental // *Phys. Stat. Sol. A*. – 1975. – Vol. 27, N. 2. – 565-74.
- [146] V.G. Baryshevsky, M.V. Korzhik, V.I. Moroz, V.B. Pavlenko et al. Single crystals of tungsten compounds as promising material for the total absorption detectors of the E.M. calorimeters // *Nucl. Instr. Meth. A*. – 1992. – Vol. 322. – 231-34.

- [147] M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, H. Yahagi. Scintillation characteristics of PbWO_4 single crystals at room temperature // *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A.* – 1993. – Vol. 333. – 429-433.
- [148] Л.В. Антрощенко, С.Ф. Бурачас, Б.В. Гринев. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы излучений на их основе. – Наукова думка, Киев. – 1998. – 310с.
- [149] М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. – Акта, Харьков. – 2000. – 408с.
- [150] Laguta V.V., Nikl M., Zazubovich S. Physics of Lead Tungstate Scintillators // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* – 2008. – Vol. 55, N 3. – 1275-82.
- [151] M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2008. – Vol. 245, N 9. – 1701-22.
- [152] P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray, M. Scheegans, M.V. Korzhik, O.V. Missevitch, V.B. Pavlenko, A.A. Fedorov, A.N. Annenkov, V.L. Kostylev, V.D. Ligun. Lead tungstate (PbWO_4) scintillators for LHC EM calorimetry // *Nucl. Instr. Meth. A* – 1995. – Vol. 365. – 291-98.
- [153] R.M. Hazen, L.W. Finger, J.W.E. Mariathasan. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1985. – Vol. 46. – 253-263.
- [154] van Loo W. Luminescence of lead molybdate and lead tungstate. II. Discussion // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1975. – Vol. 28, N 1. – 227-35.
- [155] S. Baccaro, L.M. Barone, B. Borgia, F. Castelli et al. Ordinary and extraordinary complex refractive index of the lead tungstate (PbWO_4) crystal // *Nucl. Instr. Meth. A.* – 1997. – Vol. 385. – 209-214.
- [156] Коржик М.В. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов. – Мн.: БГУ. – 2003. – 263с.
- [157] А.А. Блистанов, Б.И. Заднепровский, В.А. Нефедов, В.С. Петраков. Влияние отжига и примесей на оптические свойства кристаллов вольфрамата свинца // *Материалы электронной техники.* – 2002. – № 1. – 39-42.
- [158] Baccaro S., Barone L.M., Borgia B., Castelli C. et al. Influence of vacuum annealing on optical and scintillation properties of PbWO_4 crystals // *CMS TN/96-087 EC-XL, CERN, Geneve,* 1996.
- [159] S. Burachas, M. Ippolitov, V. Manko, V. Lomonosov, S. Nikulin, A. Vasiliev, Yu. Savelev, A. Apanasenko, G. Tamulaitis. Defect clusters of variable composition as an origin of coloration of oxide crystals under thermal treatment and irradiation // *Rad. Measur.* – 2007. – Vol. 42. – 561-64.

- [160] Kobayashi M., Usuki Y., Ishii M., Senguttuvan N. et al. Radiation hardness of doped PbWO_4 // Proc. of the Fifth Int. Conf. on Inorg. Scintillators and their Application (SCINT'99). – 2000. – Moscow. – 137-146.
- [161] Q. Lin, X. Q. Feng, Z. Man, Y. Zhang, Z. Yin, Q. Zhang. Origin of the radiation-induced 420nm color center absorption band in PbWO_4 crystals // Sol. State Com. – 2001. – Vol. 118. – 221-23.
- [162] M. Nikl, K. Nitsch, J. Hybler, J. Chval, P. Reiche. Origin of the 420 nm absorption band in PbWO_4 single crystals // Phys. Stat. Sol. (b). – 1996. – Vol. 196. – K7-10.
- [163] M. Nikl, K. Nitsch, S. Baccaro, A. Cecilia et al. Radiation induced formation of color centers in PbWO_4 single crystals // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 82. – 5758.
- [164] Q. Lin, X. Feng, Z. Man, Z. Shi, Q. Zhang. Formation of the 350 nm Intrinsic Color Center in PbWO_4 Crystals // Phys. Stat. Sol. (a). – 2000. – Vol. 181. – R1-3.
- [165] B. Han, X. Feng, G. Hu, P. Wang, Zh. Yin. Observation of dipole complexes in $\text{PbWO}_4:\text{La}^{3+}$ single crystals // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. – 2831-34.
- [166] Q. Lin, X. Feng. Computer simulation study of extrinsic defects in PbWO_4 crystals // J. Phys: Condens. Matter. – 2003. – Vol. 15. – 1963-75.
- [167] Belsky A.N., Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N., Dafinei I., Lecoq P., Pedrini C., Chevallier P., Dhez P., Martin P. Fast luminescence of undoped PbWO_4 crystal // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 243. – 552-558.
- [168] A.N. Belsky, R.A. Glukhov, P. Martin, V. V. Mikhailin, C. Pedrini, A.N. Vasil'ev. VUV excitation of intrinsic luminescence of ionic crystals with complicated band structure. Simulation // J. Lumin. – 1997. – Vol. 72-74. – 96-97.
- [169] H. Alves, A. Hofstatter, F. Leiter, B.K. Meyer, N.G. Romanov, R. Novotny, M.V. Korzhik. Green emitting molybdate complexes in PbWO_4 – results of an ODMR study // Rad. Measur. – 2001. – Vol. 33. – 641-644.
- [170] Itoh M., Alow D., Fujita M. Exciton luminescence of scheelite- and raspite-structured PbWO_4 crystals // J. Luminescence. – 2000. – Vol. 87-89. – 1243-45.
- [171] Shpinkov I.N., Kamenskikh I.A., Kirm M., Kolobanov V.N., Mikhailin V.V., Vasilev A.N., Zimmerer G. Optical functions and luminescence quantum yield of lead tungstate // Phys. Stat. Sol. (a). – 1998. – Vol. 170, N 1. – 167-73.
- [172] A. Annenkov, A. Borisevitch, A. Hofstaetter, M. Korzhik, V. Ligun, P. Lecoq, O. Missevitch, R. Novotny, J.P. Peigneux. Improved light yield of lead tungstate scintillators // Nucl. Instr. Meth. A. – 2000. – Vol. 450. – 71-74.
- [173] V.V. Laguta, J. Rosa, M.I. Zaritskii, M. Nikl, Y. Usuki. Polaronic WO_4^{3-} centres in PbWO_4 single crystals // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – Vol. 10, N 32. – 7293-7302.

[174] M. Böm, F. Henecker, A. Hofstaetter, M. Luh, B.K. Meyer, A. Scharmann, O.V. Kondratiev, M.V. Korzhik. Electron traps in the scintillator material PbWO_4 and their correlation to thermally stimulated luminescence // *Radiat. Eff. Defects Solids.* – 1999. – Vol. 150. – 21-27.

[175] M. Martini, G. Spinolo, A. Vedda, M. Nikl, Y. Usuki. Shallow traps in PbWO_4 studied by wavelength-resolved thermally stimulated luminescence // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60, – 4653-58.

[176] Laguta V.V., Martini M., Vedda A., Nikl M., Mihokova E., Bohacek P., Rosa E., Hofstatter A., Meyer B.K., Usuki Y. Photoinduced Pb^+ center in PbWO_4 : Electron spin resonance and thermally stimulated luminescence study // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64, N 16. – 165102.

[177] V.V. Laguta, M. Martini, A. Vedda, E. Rosetta, M. Nikl, E. Mihokova, J. Rosa, Y. Usuki. Electron traps related to oxygen vacancies in PbWO_4 // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. – 205102.

[178] M. Nikl, P. Boháček, K. Nitsch, E. Mihoková et al. Decay kinetics and thermoluminescence of $\text{PbWO}:\text{La}^{3+}$ // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71. – 3755.

[179] S. Baccaro, P. Bohacek, B. Borgia, A. Cecilia et al. Influence of La^{3+} -Doping on Radiation Hardness and Thermoluminescence Characteristics of PbWO_4 // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1997. – Vol. 160. – R5-6.

[180] S. Baccaro, P. Boháček, A. Cecilia, I. Dafinei et al. The influence of defect states on scintillation characteristics of PbWO_4 // *Radiat. Eff. Defects Solids.* – 1999. – Vol. 150. – 15-19.

[181] V.V. Laguta, M. Martini, F. Meinardi, A. Vedda, A. Hofstaetter, B.K. Mayer, M. Nikl, E. Mihokova, J. Rosa, Y. Usuki. Photoinduced $(\text{WO}_4)^{3-}-\text{La}^{3+}$ center in PbWO_4 : Electron spin resonance and thermally stimulated luminescence study // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 62. – 10109.

[182] V.V. Laguta, A. Vedda, D. Di Martino, M. Martini, M. Nikl, E. Mihoková, J. Rosa, Y. Usuki. Electron capture in PbWO_4 : Mo and $\text{PbWO}_4:\text{Mo},\text{La}$ single crystals: ESR and TSL study // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – 235108.

[183] A. Hofstaetter, R. Oeder, A. Scharman, D. Schwabe, B. Vitt. Paramagnetic Resonance and Thermoluminescence of the $\text{PbWO}_4/\text{PbMoO}_4$ Mixed Crystal System // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1978. – Vol. 89. – 375-380.

[184] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, M. Martini, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Kobayashi. Complete characterization of doubly doped $\text{PbWO}_4:\text{Mo},\text{Y}$ scintillators // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91, N 5. – 2791-97.

[185] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, T. Yazawa, K. Hara, M. Tanaka, M. Nikl, K. Nitsch. Improvement in transmittance and decay time of PbWO_4 scintillating crystals by La-doping // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 1997. – Vol. 399. – 261.

- [186] Y.B. Abraham, N.A.W. Holzwarth, R.T. Williams, G.E. Matthews, A.R. Tackett. Electronic structure of oxygen-related defects in PbWO_4 and CaMoO_4 crystals // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64. – 245109.
- [187] M. Kobayashi, S. Sugimoto, Y. Yoshimura, Y. Usuki, M. Ishii, N. Senguttuvan, K. Tanji, M. Nikl. A new heavy and radiation-hard Cherenkov radiator based on PbWO_4 // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 2001. – Vol. 459. – 482-93.
- [188] A. Krasnikov, V.V. Laguta, M. Nikl, S. Zazubovich. Localized excitons and their decay into electron and hole centres in PbWO_4 single crystals grown by the Bridgman method // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19. – 306202.
- [189] A. Krasnikov, M. Nikl, S. Zazubovich. Localized excitons and defects in PbWO_4 single crystals: a luminescence and photo-thermally stimulated disintegration study // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2006. – Vol. 243, N 8. – 1727-43.
- [190] Semenov P.A., Uzunian A.V., Davidenko A.M., Derevschikov A.A. et al. First study of radiation hardness of lead tungstate crystals at low temperatures // *Nucl. Instr. Meth. A.* – 2007. – Vol. 582, N 2. – 575-580.
- [191] P. Lecoq, M. Korzhik, A. Annenkov, O. Jarolimek, M. Nikl, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Diemoz, I. Dafinei. Improvement of several properties of lead tungstate crystals with different doping ions // *Nucl. Instr. Meth. A.* – 1998. – Vol. 402, N 1. – 75-84.
- [192] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, N. Senguttuvan, K. Tanji, M. Chiba, K. Hara, H. Takano, M. Nikl, P. Bohacek, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Diemoz. Significant improvement of PbWO_4 scintillating crystals by doping with trivalent ions // *Nucl. Instr. Meth. A.* – 1999. – Vol. 434. – 412.
- [193] Batenchuk M., Konstankevych I., Limarenko L., Moroz Z., Pashkovsky M., Zorenk, Yu. On the principal possibility of improvement of PbWO_4 characteristics for scintillation applications // *Proc. of the Int. Workshop on Tungstate Crystals.* – Roma. – 1999. – 49-54.
- [194] Zadneprovskii B.I., Nefedov V.A., Bykov I.S., Polyansky E.V. Spectral–luminescent properties of molybden-doped PbWO_4 // *Proc. Of the Fifth Int. Conference on Inorganic Scintillators and their Application.* – 2000. – Moscow. – 643-647.
- [195] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, M. Itoh, M. Nikl. Further study on different dopings into PbWO_4 single crystals to increase the scintillation light yield // *Nucl. Instr. Meth. A.* – 2005. – Vol. 540, N 2–3. – 381-394.
- [196] Tao K., Zhang Q., Liu T., Zhang F. Ab initio lattice relaxation and compensation mechanism for the lightly fluorine doped PbWO_4 // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 2005. – Vol. 202. – 2413-18.

- [197] Y. Huang, K.H. Jang, E.S. Kim, L. Shi, H.J. Seo. Luminescence and Scintillation Properties of Doubly-Doped PbWO_4 Single Crystals with $\text{Mo}^{6+}/\text{PbF}_2$, $\text{Mo}^{6+}/\text{Gd}^{3+}$ and $\text{PbF}_2/\text{Y}^{3+}$ // J. of the Korean Phys. Soc. – 2008. – Vol. 52, N 2. – 449-454.
- [198] W. Li, Y. Long, X. Feng, J. Zhao. Study on the photoluminescence of Cr^{3+} and doping mechanism in F^- codoped PbWO_4 single crystal // Phys. Stat. Sol. A. – 2009. – Vol. 206. – 1584-88.
- [199] Mikhailik V.B., Kraus H., Kapustyanyk V., Panasyuk M., Prots Yu., Tsybul'skyi V., Vasylechko L. Structure, luminescence and scintillation properties of the MgWO_4 – MgMoO_4 system // J. Phys. Condens. Matt. – 2008. – V. 20, N 36. – 365219.
- [200] Ovechkin A.E., Ryzhikov V.D., Tamulaitis G., Žukauskas A. Luminescence of ZnWO_4 and CdWO_4 crystals // Phys. Stat. Sol (a). – 1987. – Vol. 103. – 285-290.
- [201] Grigorieva L., Millers D., Chernov S., Pankratov V., Watterich A. Luminescence and transient absorption in ZnWO_4 and ZnWO_4 -Fe crystals // Rad. Measur. – 2001. – Vol. 33. – 645-648.
- [202] S. Chernov, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Watterich. Luminescence spectra and decay kinetics in ZnWO_4 and CdWO_4 crystals // Phys. Stat. Sol. B. – 2004. – Vol. 241. – 1945-48.
- [203] Takagi K., Oi T., Fukuzawa T. Growth of high purity ZnWO_4 single crystals // J. Crystal Growth. – 1981. – Vol. 52. – 580-583.
- [204] I. Földvári, R. Capelletti, Á. Péter, I. Cravero, A. Watterich. Spectroscopic properties of ZnWO_4 single crystals // Solid State Commun. – 1986. – Vol. 59, N 12. – 860.
- [205] I. Földvári, L.A. Kappers, O.R. Gilliam, D.S. Hamilton, Li-Ji Lyu, I. Cravero, F. Schmidt. The luminescence of molybdenum in ZnWO_4 single crystals // J. Phys. Chem. Sol. – 1990. – Vol. 51. – 953-956.
- [206] Nilsen W.G., Kurtz S.K. Paramagnetic resonance spectra of Fe^{3+} in ZnWO_4 // Phys. Rev. A. – 1964. – Vol. 136. – 262-266.
- [207] I. Földvári, Á. Péter, S. Kszthelyi-Zándori, R. Capelletti, I. Cravero, F. Schmidt. Improvement of the quality of ZnWO_4 single crystals for scintillation applications // J. Cryst. Growth. – 1986. – Vol. 79. – 714-719.
- [208] Л.Н. Лимаренко, Ю.В. Зоренко, М.М. Батенчук, З.Т. Мороз, М.В. Пашковский, И.В. Констанкевич. Роль собственных дефектов и примесей в формировании оптических характеристик кристаллов ZnWO_4 и CdWO_4 // ЖПС. – 2000. – Т. 67, № 2. – 211-216.
- [209] Watterich A., Gilliam O.R., Kappers L.A. Coloration, impurities and non-local charge-compensation in ZnWO_4 // Sol. St. Commun. – 1993. – Vol. 88. – 619-621.
- [210] A. Kotlov, L. Jonsson, M. Kirm, A. Lushchik, V. Nagirnyi, E. Rivkin, A. Watterich, B.I. Zadneprovski. Luminescence study of self-trapped holes in pure and Fe- or Mo-doped ZnWO_4 crystals // Rad. Measur. – 2004. – Vol. 38. – 715-718.

[211] N.Y. Garces, M.M. Chirila, H.J. Murphy, J.W. Foise, E.A. Thomas, C. Wicks, K. Grenczewicz, L.E. Halliburton, N.C. Giles. Absorption, luminescence, and electron paramagnetic resonance of molybdenum ions in CdWO_4 // *J. of Phys. Chem. of Solids.* – 2003. – Vol. 64. – 1195.

[212] A. Watterich, L. Kovacs, R. Würz, F. Schön, A. Hofstaetter, A. Scharmann. Electron spin-resonance (ESR) and electron-nuclear double-resonance (ENDOR) study of the self-trapped hole in ZnWO_4 single crystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2001. – Vol. 13. – 1595-1607.

[213] A. Watterich, A. Hofstaetter. O^- - Li_{Zn} centers in Li-doped ZnWO_4 single crystals characterized by ESR and ENDOR spectroscopy // *Sol. State. Com.* – 1998. – Vol. 105. – 357-362.

[214] A.N. Belsky, C. Dujardin, C. Pedrini, A. Petrosyan, W. Blanc, J.C. Gacon, E. Auffray, P. Lecoq. Status of development of YAP-LuAP mixed scintillators. Optical, luminescence and light yield studies. – *Proc. SCINT.* – Moscow, Russia. – 1999. – 363-368.

[215] C. Pedrini, A.N. Belsky, A.N. Vasil'ev, D. Bouttet, C. Dujardin, B. Moine, P. Martin, M.J. Weber. Fluorescence properties of CeF and of some other cerium doped crystals and glasses under VUV and X-ray synchrotron excitation // *Proc. MRS.* – 1994. – Vol. 348. – 225-234.

[216] A. Taoufyq, F. Guinneton, J-C. Valmalette, M. Arab, A. Benlhachemi, B. Bakiz, S. Villain, A. Lyoussi, G. Nolibe, J-R. Gavarri. Structural, vibrational and luminescence properties of the $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{CdWO}_4$ system // *J. of Sol. State Chemistry.* – 2014. – Vol. 219. – 127-137.

[217] A. Taoufyq, V. Mauroy, F. Guinneton, B. Bakiz, S. Villain, A. Hallaoui, A. Benlhachemi, G. Nolibe, A. Lyoussi, J-R. Gavarri. Role of the chemical substitution on the luminescence properties of solid solutions $\text{Ca}(1-x)\text{Cd}(x)\text{WO}_4$ ($0 < x < 1$) // *Mat. Res. Bullet.* – 2015. – Vol. 70. – 40-46.

[218] A. Taoufyq, L. Patout, F. Guinneton, A. Benlhachemi, B. Bakiz, S. Villain, A. Lyoussi, G. Nolibe, J-R. Gavarri. Study of two tungstates $\text{Ca}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{WO}_4$ and $\text{Ca}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{WO}_4$ by transmission electron microscopy // *J. of Microscopy.* – 2015. – Vol. 261, N 1. – 14-26.

[219] A. Hallaoui, A. Taoufyq, M. Arab, B. Bakiz, A. Benlhachemi, L. Bazzi, S. Villain, J-C. Valmalette, F. Guinneton, J-R. Gavarri. Influence of chemical substitution on the photoluminescence of $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ solid solution // *J. of Sol. St. Chemistr.* – 2015. – Vol. 227. – 186-195.

[220] S. Burachas, S. Beloglovski, I. Makov, Y. Saveliev, N. Vassilieva, M. Ippolitov, V. Manko, S. Nikulin, A. Vassiliev, A. Apanasenko, G. Tamulaitis. Lead tungstate crystals for the ALICE/CERN experiment // *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A.* – 2002. – Vol. 486. – 83-88.

[221] С.Ф. Бурачас, С.Я. Белогловский, Д.В. Елизаров, И.В. Маков и др. Особенности получения кристаллов вольфрамата свинца для проекта ЦЕРН ALICE// *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исследования.* – 2002. – № 2. – 5-9.

[222] И.М. Сольский. Диссертационная работа кандидата технических наук «Разработка технологий выращивания и исследования крупногабаритных монокристаллов сложных оксидов для функциональной электроники». – НПО «Карат». – Львов, Украина. – 2001.

[223] Е.Н. Галашов, В.А. Гусев, В.Н. Шлегель, Я.В. Васильев. Выращивание монокристаллов CdWO_4 и ZnWO_4 из расплава низкоградиентным методом Чохральского // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 3. – 592-594.

[224] Я.В. Васильев, Ю.А. Боровлев, Е.Н. Галашов и др. Низкоградиентная технология роста скнтилляционных оксидных кристаллов. – Скнтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. – 2011. – Харьков, «ИСМА». – 119-180.

[225] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, M. Nikl. Doping PbWO_4 with different ions to increase the light yield // Nucl. Instr. Meth. Phys. A. – 2002. – Vol. 486. – 170-175.

[226] E. Mihokova, M. Nikl, P. Bohacek, V. Babin, A. Krasnikov, A. Stolovich, S. Zazubovich, A. Vedda, M. Martini, T. Grabowski. Decay kinetics of the green emission in $\text{PbWO}_4:\text{Mo}$ // J. of Luminescence. – 2003. – Vol. 102–103. – 618-622.

[227] Young R., Larson A., Paiva-Santos C. Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. – 1998. – School of Physics. – Georgia Institute of Technology: Atlanta (GA). – 56p.

[228] Sheldrick G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures // Acta Crystallogr. – 1990. – Vol. A 46. – 467-473.

[229] Sheldrick G.M. SHELXS-97. - Univ. Gottingen. – Gottingen, Germany. – 1999.

[230] В.В. Михайлин. Синхротронное излучение в спектроскопии. – Изд. «КДУ», Москва. – 2011. – 164с.

[231] Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB // Nucl. Instr. Meth. A. – 1991. – Vol. 308. – 178-186.

[232] Zimmerer G. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation // Rad. Measur. – 2007. – Vol. 42, N 4–5. – 859-864.

[233] Д.А. Спасский. Диссертационная работа кандидата физико-математических наук «Люминесценция вольфраматов при возбуждении синхротронным излучением в области фундаментального поглощения». – МГУ. – Москва, Россия. – 2001.

[234] T. Balasubramanian, B. N. Jensen, S. Urpelainen, B. Sommarin, U. Johansson, M. Huttula, R. Sankari, E. Nõmmiste, S. Aksela, H. Aksela, R. Nyholm. The Normal Incidence Monochromator Beamline I3 on MAX III // AIP Conf. Proc. – 2010. – Vol. 1234. – 661-664.

[235] А.Е. Савон. Диссертационная работа кандидата физико-математических наук «Оптические и люминесцентные свойства молибдатов при возбуждении синхротронным излучением в области фундаментального поглощения». – МГУ. – Москва, Россия. – 2012.

[236] H. Kraus, V.B. Mikhailik, D. Wahl. Multiple photon counting coincidence (MPCC) technique for scintillator characterisation and its application to studies of CaWO_4 and ZnWO_4 scintillators // Nucl. Instr. Meth. A. – 2005. – Vol. 553, N 3. – 522-534.

[237] Luke L.Y. Chang. Phase Relations in the System PbO-WO_3 // J. of the Amer. Ceramic Soc. – 1971. – Vol. 54. – 357-58.

[238] W. Zhu, X. Feng, Zh. Wu, Zh. Man. On the annealing mechanism in PbWO_4 crystals // Physica B. – 2002. – Vol. 324. – 53-58.

[239] S. Burachas, Yu. Saveliev, M. Ippolitov, V. Manko, V. Lomonosov, A. Vasiliev, A. Apanasenko, A. Vasiliev, A. Uzunian, G. Tamulaitis. Physical origin of coloration and radiation hardness of lead tungstate scintillation crystals // J. of Crystal Growth. – 2006. – Vol. 293. – 62-67.

[240] Yin Z.W., Xue Z.L. Recent progress on the R&D of large size CsI(Tl) and PbWO_4 crystals // Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT'95. – 1996. – Delft, the Netherlands. – 490-494.

[241] T. Liu, Q. Zhang, X. Mi, X. Feng. A New Absorption Band and the Decomposition of the 350 nm Absorption Band of PbWO_4 // Phys. Stat. Sol. (a). – 2001. – Vol. 184, N 2. – 341-48.

[242] Moreau, J., Galez, Ph., Peigneux, J., Korzhik, M. Structural characterization of PbWO_4 and related new phase $\text{Pb}_7\text{W}_8\text{O}_{(32-x)}$ // J. Alloys Comp. – 1996. – Vol. 238. – 46-48.

[243] Mikhailin V.V., Belsky A.N., Kamenskikh I.A., Kolobanov V.N., Orekhanov P.A., Shpinkov I.N., Spassky D.A., Vasil'ev A.N. Study of optical and luminescent properties of some inorganic scintillators in the fundamental absorption region // Nucl. Instr. Meth. A. 2002. – Vol. 486. – 367-73.

[244] R.W. Gurney, N.F. Mott. Luminescence in solids // Trans. Faraday Soc. – 1939. – Vol. 35. 69-73.

[245] Михайлин В.В., Васильев А.Н. Введение в спектроскопию твердого тела. – М.: МГУ. – 1987. – 192с.

[246] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, E. Mihokova, I. Dafinei, E. Auffray, P. Lecoq, P. Reiche, R. Uecker, G.P. Pazzi. Slow components in the photoluminescence and scintillation decays of PbWO_4 single crystals // Phys. Stat. Sol. B. – 1996. – Vol. 195. – 311-323.

[247] D. Millers, L. Grigorjeva, S. Chernov, A. Popov, P. Lecoq, E. Auffray. The Temperature Dependence of Scintillation Parameters in PbWO_4 Crystals // Phys. Stat. Sol. B. – 1997. – Vol. 203, N 2. – 585-89.

- [248] M. Itoh, T. Aoki. Observation of polarized luminescence from Jahn–Teller split states of self-trapped excitons in PbWO_4 by time-resolved spectroscopy // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – Vol. 22. – 045503.
- [249] H. Grassmann, H.G. Moser, E. Lorenz. Scintillation properties of ZnWO_4 // *J. Lumin.* – 1985. – Vol. 33. – 109-113.
- [250] L. Malicsko, A. Peter, W. Erfurth. Characterization of $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ single crystals by optical and scanning electron microscopic methods // *J. Cryst Growth.* – 1995. – Vol. 151. – 127-133.
- [251] Lammers M.J.J., Blasse G., Robertson D.S. The luminescence of cadmium tungstate (CdWO_4) // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1981. – Vol. 63. – 569-572.
- [252] H. Wang, F.D. Medina, M.S. Antonius, C. Parkanyi, J.E. Haky, D.M. Barid, Y. Zhou. Spectroscopic studies of ZnWO_4 single crystals // *Chem. Phys. Let.* – 1993. – Vol. 205. – 497-501.
- [253] V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, I.N. Shpinkov, D.A. Spassky, M. Kirm, G. Zimmerer, V.N. Makhov. Optical properties of cadmium and zinc tungstate single crystals // *Proc. of the 5th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications.* – 2000. – Moscow, Russia. – 648-652.
- [254] R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, D. Martinez-Garcia, A. Segura. Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius // *EPL.* – 2008. – Vol. 83. – 37002.
- [255] Nagirnyi V., Kirm M., Kotlov A., Lushchik A., Jonsson L. Separation of excitonic and electron-hole process in metal tungstate // *J. Lumin.* – 2003. – Vol. 102-103. – 597603.
- [256] V.B. Mikhailik, H. Kraus, G. Miller, M.S. Mykhaylyk, D. Wahl. Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 97. – 083523.
- [257] R. Kirkin, V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev. Recombination of Correlated Electron–Hole Pairs With Account of Hot Capture With Emission of Optical Phonons // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* – 2012. – Vol. 59. – 2057-2064.
- [258] Васильев А.Н., Михайлин В.В., Овчинникова И.В. Влияние “горячего” разлета электрон – дырочных пар на квантовый выход кристаллофосфора с ловушками. // *Известия АН СССР, серия физическая.* – 1985. – Т. 49, №10. – 2044-2048.
- [259] W.S. Brower, P.H. Fang. Dielectric Constants of Zinc Tungstate // *J. Appl. Phys.* – 1970. – Vol. 41. – 2266.
- [260] Fomichev V.V., Kondratov O.I., Vibrational spectra of compounds with the wolframite structure // *Spectrochimica Acta.* – 1994. – Vol. 50A. – 1113-1120.
- [261] W. Setyawan, S. Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools // *Comp. Mat. Sci.* – 2010. – Vol. 49. – 299-312.

[262] S. Curtarolo, W. Setyawan, S. Wang, J. Xue et al. AFLOWLIB.ORG: a distributed materials properties repository from high-throughput ab initio calculations // *Comp. Mat. Sci.* – 2012. – Vol. 58. – 227-235.

[263] A.N. Vasil'ev. From Luminescence Non-Linearity to Scintillation Non-Proportionality // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* – 2008. – Vol. 55. – 1054-1061.

[264] M.G. Brik, V. Nagirnyi, M. Kirm. Ab-initio studies of the electronic and optical properties of ZnWO₄ and CdWO₄ single crystals // *Mat. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 134. – 1113-20.

[265] A.N. Belsky, E. Auffray, P. Lecoq, C. Dujardin, N. Garnier, H. Candibano, C. Pedrini, A.G. Petrosyan. Progress in the development of LuAlO₃-based scintillators // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2001. – Vol. 48. – 1095-1100.

[266] O. Sidletskiy, V. Kononets, K. Lebbou, S. Neicheva et al. Structure and scintillation yield of Ce-doped Al-Ga substituted yttrium garnet // *Mat. Res. Bull.* – 2012. – Vol. 47. – 3249-52.

[267] K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl. Composition engineering in cerium-doped (Lu, Gd) (Ga,Al) O single-crystal scintillators // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – Vol. 11. – 4484-4490.

[268] В.С. Левушкина, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, Б.И. Заднепровский, М.С. Третьякова. Люминесцентные свойства твердых растворов боратов, легированных редкоземельными ионами // *ФТТ.* – 2014. – Т. 55. – 2176-2186.

[269] A. Gektin, N. Shiran, V. Shlyahurov, A. Belsky. Development of fast scintillators on the basis of CsI doped with homological impurities // *Proc. Int. Conf. SCINT95.* – 1995. – Delft, The Netherlands. – 415-418.

[270] Perakis A., Sarantopoulou E., Raptis C. Pressure and temperature dependent Raman study of ZnWO₄ // *High Pres. Research.* – 2000. – Vol. 18. – 181-187.

[271] Spassky D., Vasil'ev A., Kamenskikh I., Kolobanov V., Mikhailin V., Savon A., Ivleva L., Voronina I., Berezovskaya L. Luminescence investigation of zinc molybdate single crystals // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2009. – Vol. 206, N 7. – 1579.

[272] K.S. Song, R.T. Williams. *Self-Trapped Excitons.* – Springer. – 1996.

[273] Nagirnyi V., Dorenbos P., Feldbach E., Jönsson L. et al. Conduction band structure in oxyanionic crystals // *Proc. 8th Int. Conf. SCINT2005.* – Alushta, Ukraine. – 2005. – 36-39.

[274] Васильев А.Н., Михайлин В.В. Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть II. Вторичные процессы. – М.: КДУ. – 2010. – 238с.

[275] Ржевская О.В., Спасский Д.А., Колобанов В.Н., Михайлин В.В., Нагорная Л.Л., Тупицина И.А., Заднепровский Б.И. Оптические и люминесцентные свойства монокристаллов CdWO₄ и CdWO₄:Mo // *Опт. и спектр.* – 2008. – Т. 104, № 3. – 415-422.

[276] Laasner R., Nagirnyi V., Vielhauer S., Kirm M., Spassky D., Sirutkaitis V., Grigonis R., Vasil'ev A.N. Cation influence on exciton localization in homologue scheelites // *J. Phys. Cond. Mat.* – 2015. – Vol. 27. – 385501.

[277] F.P. Emmenegger, H. Roetschi. Dielectric properties of some niobates and tungstates // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1971. – Vol. 32. – 787-790.

[278] I. Bavykina, G. Angloher, D. Hauff, M. Kiefer, F. Petricca, F. Probst. Development of cryogenic phonon detectors based on CaMoO_4 and ZnWO_4 scintillating crystals for direct dark matter search experiments // *Opt. Mat.* – 2009. – Vol. 31. – 1382-87.

[279] G.M. Clark, W.P. Doyle. Infrared spectra of anhydrous molybdates and tungstates // *Spectrochimica Acta.* – 1966. – Vol. 22. – 1441-47.