

М. В. КОРЖИК, А. Н. АННЕНКОВ, В. Г. БАРЫШЕВСКИЙ, А. Е. БОРИСЕВИЧ,
Г. Ю. ДРОБЫШЕВ, Р. Ф. ЗУЕВСКИЙ, В. А. КОСТЫЛЕВ, П. ЛЕКОК, В. Д. ЛИГУН,
А. С. ЛОБКО, А. Р. ЛОПАТИК, О. В. МИСЕВИЧ, Ж.-П. ПЕНЬЕ, А. А. ФЕДОРОВ

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ВОЛЬФРАМАТ СВИНЦА ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА УСКОРИТЕЛЯХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и создание новых экспериментальных систем для проведения исследований на базе ускорителей с высокой светимостью, например на Большом адронном коллайдере (LHC) в Европейской лаборатории физики частиц (CERN), невозможны без использования новых детектирующих элементов, способных сохранить высокую стабильность своих параметров под воздействием радиационного излучения в течение длительного периода времени. Фактически, в начале 90-х гг. программы УНК, SSC, LHC инициировали проведение ряда научно-исследовательских проектов, включающих разработку и построение детекторов с кардинально улучшенными рабочими характеристиками. Сцинтиллятор вольфрамата свинца $PbWO_4$ (PWO) является результатом успешно выполненного к настоящему времени проекта, разработка которого была инициирована академиком Ю.Д. Прокошкиным и основывалась на богатом опыте создания новых детекторных материалов в НИИ ядерных проблем БГУ. Вольфрамат свинца – пример сцинтилляционного материала, разработанного кооперацией ученых в области материаловедения, технологий и физиков, специализирующихся в области физики высоких энергий.

В течение пяти последних лет технология производства эволюционировала от изготовления отдельных образцов до массового выпуска сотен кристаллов в месяц с точно заданными параметрами. На сегодняшний день кристалл PWO используется для изготовления электромагнитного калориметра (ECAL), проекта компактного мюонного соленоида (CMS) и фотонного детектора в эксперименте ALICE в CERN [1, 2].

Сцинтиллятор на основе вольфрамата свинца был недавно также одобрен для создания ECAL эксперимента BTeV в Национальной лаборатории им. Ферми (США) [3]. Этот материал наиболее приемлем для создания и модернизации нескольких малых экспериментальных установок, работающих в области средних энергий, где главным требованием является быстрый отклик и удовлетворительное энергетическое разрешение [4].

Уже сегодня можно констатировать, что вольфрамат свинца станет широко применяемым сцинтилляционным материалом в экспериментах по физике частиц в ближайшее десятилетие. Также можно утверждать, что разработка и организация

производства сцинтиллятора вольфрамата свинца является одним из наиболее ярких достижений белорусских ученых за последние 10 лет. Применение сцинтилляционного материала вольфрамата свинца в физике высоких энергий можно обосновать как научными, так и экономическими причинами.

В физике частиц в настоящее время наиболее широко используется измерение параметров частиц через электромагнитный компонент распадов. Это обусловлено тем, что сечение распада по электромагнитному каналу исследуемых частиц на современных ускорителях значительно превосходит сечения других каналов распада. Действительно, разрешение по массам частиц, регистрируемых через, например, двухфотонный распад с помощью детекторов полного поглощения (электромагнитных калориметров) зависит от энергетического разрешения и углового расхождения θ [рад] двух фотонов с энергиями $E_{\gamma 1}, E_{\gamma 2}$ [ГэВ] как

$$\frac{\delta M}{M} = \frac{1}{2} \left[\frac{\delta E_{\gamma 1}}{E_{\gamma 1}} \oplus \frac{\delta E_{\gamma 2}}{E_{\gamma 2}} \oplus \frac{\delta \theta}{\tan(\theta/2)} \right], \quad (1.1)$$

при этом

$$\left(\frac{\delta E_{\gamma}}{E_{\gamma}} \right)^2 = \left(\frac{a}{\sqrt{E_{\gamma}}} \right)^2 + \left(\frac{b}{E} \right)^2 + c^2, \quad (1.2)$$

где E — энергия гамма-квантов, a — стохастический компонент, b — энергетический эквивалент шума, c — систематический компонент. Стохастический компонент зависит от продольных и поперечных флуктуаций энергии, выделившейся в электромагнитном ливне, в то время как в систематическую компоненту существенный вклад вносят утечки энергии ливня через боковые и торцевые поверхности кристалла. Таким образом, увеличивая плотность сцинтилляционной среды и уменьшая тем самым радиационную длину X_0 и радиус Мольера R_M , характеризующие геометрические параметры электромагнитного ливня в среде при прохождении через нее частиц и гамма-квантов высоких энергий, удастся достичь высоких значений энергетического разрешения, поскольку $a \sim \sqrt{X_0}$, а параметр c также по определенному закону уменьшается с уменьшением X_0 и R_M .

Значения энергетического разрешения, достигнутые в детекторах полного поглощения (электромагнитных калориметрах) различных экспериментов, проводящих измерения в течение последних 20 лет в различных лабораториях мира, приведены на рис. 1. Очевидным фактом является то, что лучшее энергетическое разрешение достигается в однородных калориметрах при использовании тяжелых сцинтилляционных кристаллов, а калориметр на основе PWO из-за стабильности характеристик сцинтилляционного материала в радиационных полях становится наиболее привлекательным для экспериментов на ускорителях с высокой светимостью. Кроме того, электромагнитные калориметры на основе тяжелых неорганических сцинтилляционных кристаллов являются более предпочтительными для создания 4π -детекторов, поскольку обеспечивают лучшее электрон-адронное разрешение, лучшие возможности для выделения π^0 мезонов в реконструкции событий,

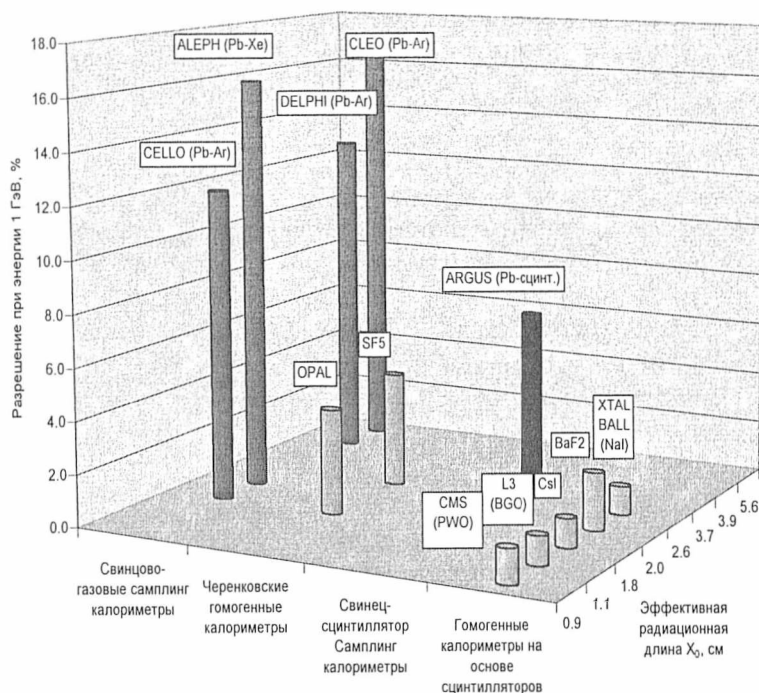


Рис. 1. Значения энергетического разрешения в детекторах полного поглощения (электромагнитных калориметрах) различных экспериментов

компактность детекторов в пространственно ограниченных экспериментальных подземных площадках. Эти неоспоримые преимущества предопределили использование двумя из четырех экспериментами, CMS и ALICE, на Большом адронном коллайдере в ЦЕРН, однородных калориметров на основе тяжелых неорганических сцинтилляторов.

Наряду с высоким энергетическим разрешением, высокая плотность сцинтилляционного детектора, особенно в физике частиц, позволяет улучшить пространственное разрешение событий, поскольку вследствие уменьшения флуктуаций электромагнитного ливня, как следует из выражения 1.1, возрастает точность определения выделенной им энергии в каждом кристалле детектора. Это в свою очередь также улучшает разрешение по массам частиц за счет уменьшения $\delta\theta$.

Среди других перспективных быстрых и плотных сцинтилляционных материалов вольфрамат свинца имеет наилучшую комбинацию параметров. В табл. 1 суммированы параметры некоторых из этих материалов. Приведенные в табл. 1 неорганические кристаллические материалы сочетают радиационную длину $X_0 > 1,5 \text{ м}^{-1}$, световой выход выше 100 фотон/МэВ, время затухания сцинтилляций $\tau_{sc} < 60 \text{ нс}$ и минимально возможную стоимость детектирующего элемента, которая оценивается как $X_0^3 \cdot P$, где P – цена за кубический сантиметр. В таблицу также включены сцинтилляторы CsI и BGO как широко используемые в физике высоких энергий. Мож-

но констатировать, что материалы на основе лютеция также выглядят перспективно, однако они слишком дорогостоящи, BGO и CsI наилучшие кандидаты для детектирования γ -излучения с энергией $E_\gamma > 1$ GeV, но PWO лучше подходит для изготовления компактного детектора с наилучшим соотношением стоимость совокупность характеристик.

Таблица 1

Физические и сцинтилляционные характеристики некоторых тяжелых сцинтилляторов

Материал	ρ , г/см ³	X_0 , см ⁻¹	Y , фотон/ МэВ	τ_{sc} , нс	λ_{em} , нм	$P \times X_0^3$, до.л. США×см ³	Состояние технологии
PbWO ₄	8,28	0,89	200	6	420	1,13	Массовое производство
Bi ₃ Ge ₄ O ₁₂	7,13	1,12	8200	300	480	25	Массовое производство
CsI	4,51	2,43	16800	10	310	30	Массовое производство
Lu ₂ SiO ₅ :Ce	7,4	1,1	27000	40	420	66	Массовое производство
LuF ₃ :Ce	8,3	1,1	8000	23+slow	310	67	Опытные образцы
Gd ₂ SiO ₅ :Ce	6,71	1,36	12500	60, 600	430	75	Массовое производство
BaLu ₂ F ₈	6,94	1,25	870	1+slow	313	100	Опытные образцы
Lu ₂ S ₃ :Ce	6,2	1,25	28000	32	592	100	Опытные образцы
LuBO ₃ : Ce	7,4	1,32	26000	39	410	115	Опытные образцы
Lu ₂ Si ₂ O ₇ :Ce	6,23	1,39	30000	30	380	134	Опытные образцы

Кристалл вольфрамата свинца неоднократно привлекал внимание разработчиков детекторов как люминесцентный материал. Начиная с 40-х гг., когда впервые была обнаружена люминесценция [5] монокристаллов вольфрамата свинца, исследовались их люминесцентные свойства и делались попытки установить корреляцию спектроскопических свойств в вольфраматах и кристаллах молибденовой группы [6–9]. Было установлено, что вольфрамат свинца занимает исключительное положение в семействе вольфраматов со структурой шеелита. Характерные дырочные дефекты [10] или другие парамагнитные центры, базирующиеся на дефектах и катион-анионные вакансии, никогда не наблюдались в этом кристалле [11–13], и как недавно было показано, структура валентной зоны и зоны проводимости для вольфраматов свинца по существу отличаются от других вольфраматов [14].

Возрождение интереса к интенсивному изучению кристаллов вольфрамата свинца произошло благодаря обнаружению его сцинтилляционных свойств [15–17]. В течение нескольких последних лет наблюдался определенный прогресс как в улучшении сцинтилляционных характеристик кристаллов, так и в совершенствовании самого кристалла [18–21]. В настоящее время Богородицкий завод химических изделий в России осуществляет массовое производство кристаллов длиной $25 X_0$ методом Чохральского. Малые партии кристаллов производятся также Шанхайским институтом керамики (Китай) модифицированным методом

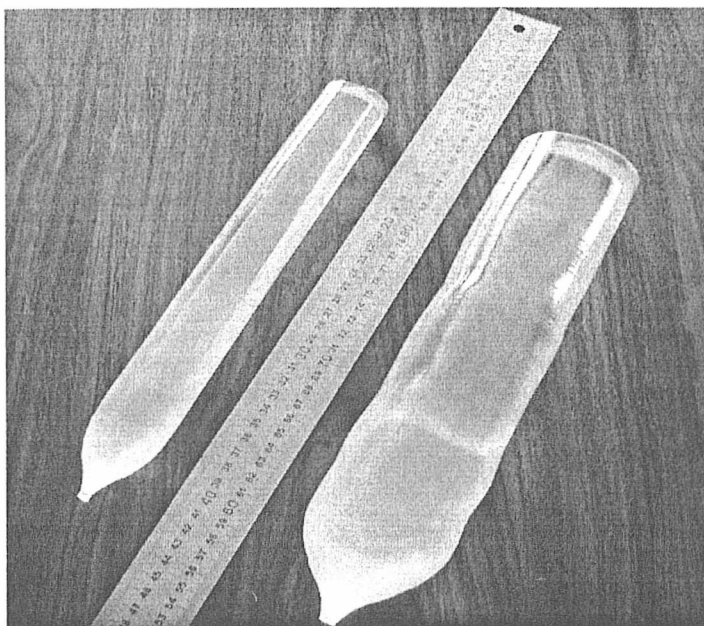


Рис. 2. Були вольфрамата свинца

Бриджмена [22], компанией «Hurukava» [23], Институтом монокристаллов (Харьков, Украина) [24], а также отдельными группами исследователей [25].

На сегодняшний день сцинтилляционные свойства массово производимых кристаллов соответствуют требованиям экспериментов LHC. Современный уровень технологии производства сцинтилляционных элементов PWO дает возможность получать достаточно быстрые, оптически чистые сцинтилляционные элементы с относительно высоким световыходом и достаточной радиационной стойкостью [21].

В этой статье собраны результаты исследований сотрудников института, выполняемых в коллаборации CMS в CERN.

1. МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА КРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА

Кристаллы вольфрамата свинца с высоким выходом сцинтилляционных элементов из булей выращиваются методом Чохральского на стандартном оборудовании Кристалл 3М или Лазурит. Кристалл выращивают из сырья, спецификация которого приведена в табл. 2. Применяется также дополнительная предкристаллизация для выращивания кристаллов с требуемыми параметрами.

Выращенные були имеют длину 250 мм и в поперечном сечении форму эллипса, вписанного в окружность диаметром 36–64 мм. В других промышленных печах могут выращиваться кристаллы диаметром до 100 мм [26]. Процесс вытягивания кристалла осуществляется в отдельной камере в атмосфере по составу близкой к

воздуху, однако количество кислорода не превышает 1 %. Детальное описание процесса роста кристаллов приведено в патентах Российской Федерации № 12344556 и № 1234354567.

Були кристаллов отжигаются в атмосфере в неградиентных промышленных печах для минимизации радиального и осевого напряжения булей перед механической обработкой. Сцинтилляционные элементы изготавливаются из булей в соответствии со спецификацией, описанной в работе [27]. Типичные були различных габаритов показаны на рис. 2.

Таблица 2

**Спецификация на чистоту сырья для производства кристалла
вольфрамата свинца методом Чохральского**

Элемент	Типичная концентрация в сырье, ppm	Элемент	Типичная концентрация в сырье, ppm
Li	0,05	Mn	<0,05
Be	0,05	Fe	<0,5
B	0,05	Co	<0,05
F	<0,05	Ni	<0,05
Na	<0,2	Cu	<0,08
Mg	0,05	Zn	<0,2
Al	0,2	Ga	<0,05
Si	<0,3	Ge	<0,05
P	0,1	As	0,05
S	0,2	Se	<0,05
Cl	0,05	Br	<0,01
K	<2	Rb	<0,05
Ca	<3	Sr	0,05
Sc	<0,05	Cr	<0,1
Ti	0,1	Mo	<2
V	<0,1	Zr	0,05

Некоторые дополнительные требования к чистоте сырья по радиационной стойкости, высокому оптическому пропусканию и минимальному послесвечению приведены в работах [28, 29].

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА

ВольфраMAT свинца – это прозрачный в видимой области, бесцветный, двулучепреломляющий кристаллический материал со свойствами, приведенными в табл. 3.

Плотность синтетического кристалла может уменьшаться на несколько процентов в зависимости от условий технологии. Коэффициент преломления кристалла и константы измерялись в работах [30–32]. Типичный спектр оптического пропускания выращенного кристалла массового производства длиной 0,23 м приводится на рис. 3.

Таблица 3

Некоторые физические свойства синтетического кристаллического вольфрамата свинца

Плотность, г/см ³	Коэффициент преломления на 600 нм, n_o/n_e	Постоянная фотоупругости, МПа ⁻¹	Постоянная сопротивления сжатию, МПа	Точка плавления, С°	Гигроскопичность
8,28	2,242/2,169	0,13	1,67	1123	нет

Кристаллы вольфрамата свинца по природе своей являются четырехгранными столбцами [33] шеелитного типа и моноклинными распитами [34]. Кристалл $PbWO_4$ был исследован методом рентгеновской дифракции и определен как шеелитоподобный кристалл кубической симметрии с пространственной группой $I4_1/a$ и параметрами элементарной ячейки $a = b = 5,456(2)$, $c = 12,020(2)$ Å. Систематический дефицит свинца в кристалле, образующийся в процессе синтеза, приводит к дополнительным особенностям в кристаллической структуре. Они были определены путем совместных измерений методами рентгеновской и нейтронной дифракции [35]. Катионные вакансии в кристалле могут создавать суперструктуру.

Также из результатов измерений рентгеновской и нейтронной дифракций было обнаружено, что структура кристалла остается той же и состоит из регулярной и чередующейся укладки атомов Pb и W в каждой колонке по оси z , как в чистом $PbWO_4$, так и в финальной сложной композиции $Pb_{7,5}W_8O_{32}$. В такой композиции параметры элементарной ячейки $a = b = 7,719(2)$, $c = 12,018(2)$ Å и пространственная группа – $P4$.

Фактически упорядоченность вакансий скомпенсирована искажением вольфрамового анионного тетраэдра. Имеются четыре неэквивалентных положения Pb в

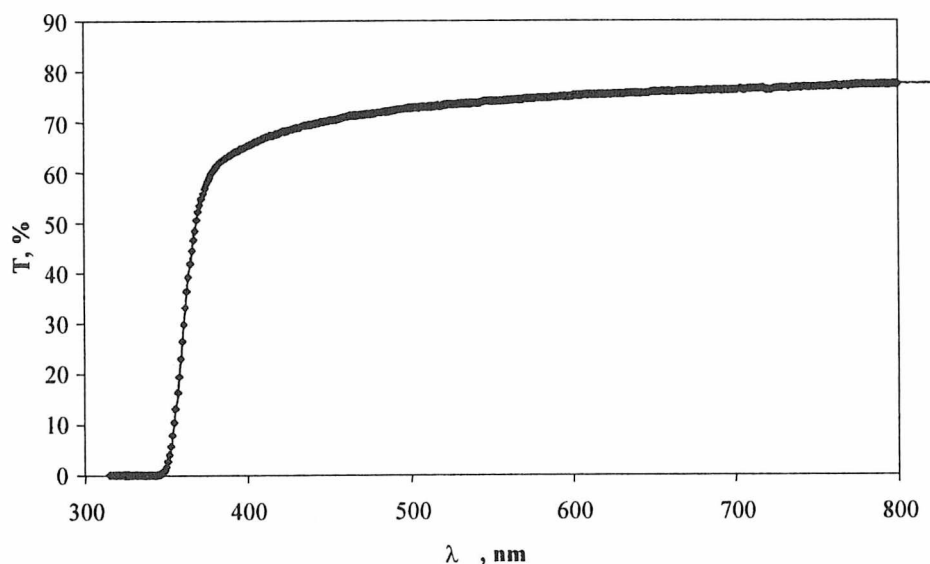


Рис. 3. Спектр оптического пропускания кристалла длиной 0,23 м

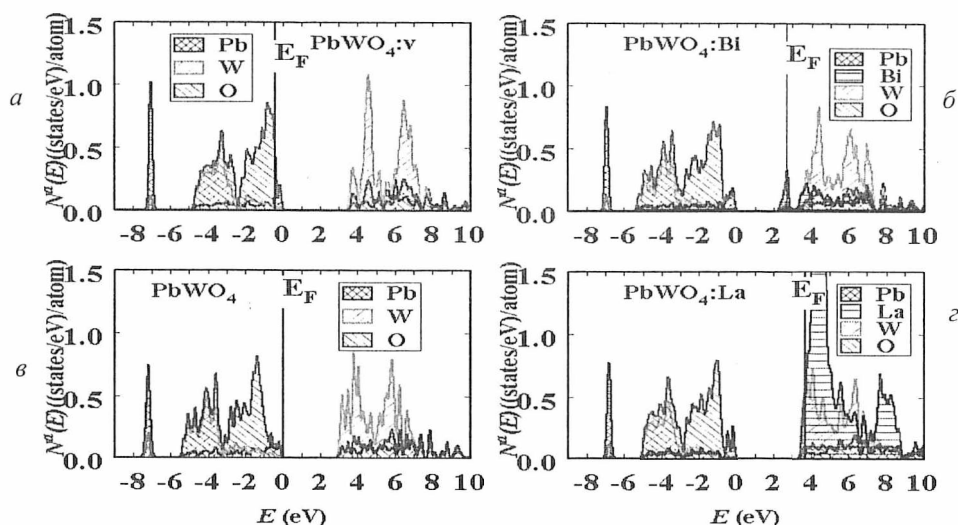


Рис. 4. Расчет парциальных плотностей электронных состояний для:
 а – чистого РВО, б – слабо легированного висмутом, в – дефектного кристалла,
 г – слабо легированного лантаном (диаграммы приводятся с разрешения авторов [36])

такой структуре. Фактор заполнения Pb (4) – 0,5. Было установлено, что все суперструктурные отражения вызваны вакансией в позиции Pb (4).

Электронная структура чистого и дефектного кристалла вольфрамата свинца детально описана в работе [36]. На рис. 4 авторами представлен результат расчета парциальных плотностей электронных состояний для РВО, дефектного кристалла и кристаллов, слабо легированных висмутом и лантаном.

Обнаружен небольшой вклад 6s состояний свинца в плотность состояний, имеющий ширину 0,5 эВ и отдаленный более чем на 1 эВ от нижнего края основной части валентной зоны. Никакие значительные изменения частичных плотностей не наблюдаются в кристаллах с большим числом катионных вакансий, однако легированный висмутом кристалл демонстрирует локализованное расщепленное состояние приблизительно около 1 эВ, ниже нижней границы зоны проводимости, которое формируется практически одинаковыми вкладами ионов висмута и вольфрама. Легирование лантаном существенно не изменяет частичной плотности в валентной зоне и прибавляет некоторые уровни в проводящую зону.

3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЦЕНТРЫ И МЕХАНИЗМ СЦИНТИЛЛЯЦИИ

Как следует из электронной зонной структуры, люминесценция возникает в кристаллах РВО благодаря переносу заряда в анионных молекулярных комплексах. Как регулярные WO_4^{2-} , так и нерегулярные вольфрамовые группы WO_3 являются люминесцентными центрами. Однако бесфононные линии в спектрах люминес-

ценции не наблюдались даже при температуре жидкого гелия, поскольку коэффициент Янга – Райса во всех полосах $S > 6$.

В рамках молекулярно-орбитальной аппроксимации посредством метода обобщения Хюккеля [37, 38] установлено, что анионные комплексы имеют самую высокую занятую молекулярную орбиталь t_1 , которая сформирована кислородными орбиталями $2p$ (p) и отделена от первого возбужденного $2e$ состояния, созданного в основном из d -орбитали металла. Так как комплекс WO_4^{2-} имеет точечную симметрию кристаллического поля T_d , найдена конечная конфигурация энергетических термов – это ${}^3T_1, {}^3T_2$ и ${}^1T_1, {}^1T_2$ с основным состоянием 1A_1 .

Оба перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1, {}^1T_2$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^3T_1, {}^3T_2$ явно обнаруживаются в спектре возбуждения синей люминесценции ($23, 800 \text{ см}^{-1}$), вызванной излучающим переходом с триплетных уровней ${}^3T_1, {}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ [39, 40]. При этом самое низкое возбужденное состояние имеет энергию $30\,800 \text{ см}^{-1}$.

При появлении анионной вакансии в комплексе WO_4^{2-} локальная симметрия нового нерегулярного WO_3 комплекса уменьшается до C_{3v} . Дополнительный компонент кристаллического поля с низкой симметрией расщепляет уровни триплет на компоненты ($A + E$), приводя к некоторому сдвигу возбужденных энергетических термов. Этот сдвиг обнаружен при изучении спектров возбуждения зеленой ($20\,400 \text{ см}^{-1}$) люминесценции при комнатной температуре [39, 40].

Однако электрон-фононное взаимодействие резко изменяется при переходе от регулярного к нерегулярному анионному комплексу. Это приводит к существенному увеличению сдвига Стокса люминесценции в нерегулярных группах, смещая максимум полосы люминесценции в зеленую область.

В кристаллах PWO есть и другие люминесцентные центры, связанные с красной ($15\,400 \text{ см}^{-1}$) люминесценцией. В статьях [18, 41] эти люминесценции связывают с центром, который появляется из-за локализации Pb^{3+} центров в кристаллах PWO . Трехвалентный ион свинца стабилизирован в кристаллах PWO дефектом Френкеля (ион кислорода смещается в межузловое положение с одновременным созданием V_o) [42]. Однако благодаря структурной особенности валентной зоны ион Pb^{3+} не создает локального центра дырочного типа.

Дефект Френкеля дополнительно понижает локальную симметрию созданного WO_3 вольфрамового комплекса до C_3 или даже ниже, обуславливая сдвиг и расщепление первоначальных возбужденных энергетических термов. Такой искаженный вольфрамовый анионный комплекс ответствен за красную люминесценцию в кристаллах PWO . Первая полоса возбуждения ее согласно [40] – это широкая полоса с максимумом вблизи $28\,600 \text{ см}^{-1}$ (350 нм).

Механизм переноса заряда при появлении этой люминесценции согласуется с результатами [43], в которой удельная фотопроводимость при комнатной температуре номинально чистых кристаллов PWO измерялась при возбуждении вблизи 350 нм . Схема энергетических уровней излучающих центров в кристаллах PWO показана на рис. 5.

Мы относим молибденовые центры в кристалле вольфрамата свинца к характеристическим люминесцентным центрам. Они связаны с анионными примесными комплексами MoO_4^{2-} , которые формируют устойчивые электронные центры. Хотя

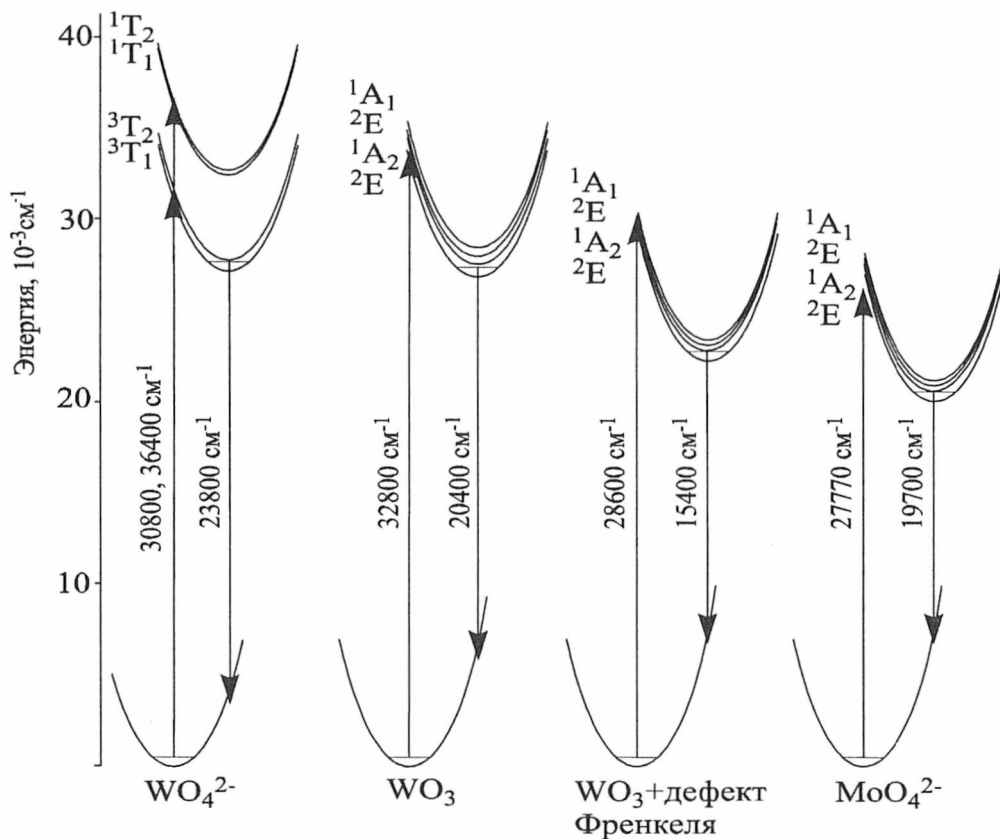


Рис. 5. Схема энергетических уровней излучающих центров в кристаллах PWO

сырье проходит предварительную очистку, особенно от молибдена, до выращивания кристаллов, ион молибдена химически очень близок иону вольфрама, и довольно сложно выделить молибден на уровне подготовки сырья. Примесь молибдена обычно присутствует в PWO в концентрации меньше чем один ppm. Свойства (MoO₄)³⁻-центра и его влияние на сцинтилляционные параметры PWO описаны в статьях [11, 39, 44, 45]. Фактически все упомянутые центры влияют на сцинтилляцию. Тем не менее регулярный анионный комплекс синей люминесценции доминирует при комнатной температуре в кристаллах, произведенных при оптимальных условиях роста из специфицированного сырья и с соответствующим легированием.

4. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Априорно синтетические кристаллы, которые выращиваются при относительно высоком массовом коэффициенте преобразования сырья, неидеальны и имеют ряд точечных дефектов. Для объяснения происхождения электронных и дырочных дефектов в кристаллах PWO использовалось несколько методов. Во-первых, были учтены данные измерения электронного парамагнитного резонанса (EPR) в широ-

ком диапазоне температур [46, 47]. Во-вторых, получены и проанализированы данные по термостимулированной люминесценции (ТСЛ) ряда синтетических кристаллов вольфрамата свинца, выращенных при различных технологических условиях [48–50]. Наконец, были проанализированы полученные недавно разными авторами обобщенные данные по ТСЛ, термостимулированной проводимости (ТСП), фотостимулированному ЭПР и измерения оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [45]. Из сделанного обобщения результатов исследования вытекает следующее.

PWO очень чувствителен к условиям синтеза. При выращивании кристаллов PWO по методу Чохральского из стехиометрического сырья доминирует утечка свинца из расплава, что ведет к созданию катионных вакансий V_c в позиции локализации ионов свинца в кристаллической решетке. Это подтверждено также и для кристаллов, полученных модифицированным методом Бриджмена [51]. При систематическом недостатке свинца в кристалле данное явление приводит к упорядочению дефектов в суперструктуру [36].

Собственные дефекты, основанные на катион-анионных вакансиях с парамагнитным основным состоянием, в кристаллах PWO не обнаружены. Это подтверждает, что центры, подобные отдельному F^+ (анионная вакансия $V_o + e$) и O, или не имеют никаких энергетических уровней в запрещенной зоне, или делокализованы в проводящей и валентной зонах соответственно. Следовательно, единственными кандидатами на метастабильные центры окраски в кристаллах PWO под воздействием излучения являются катионные вакансии, захватившие две дырки типа $O-V_cO^-$ и кислородные вакансии или их ассоциаты, захватывающие четное число электронов.

После рентгеновского облучения и соответствующего заполнения ловушек только три характерных электронных центра наблюдаются в вольфрамате свинца методом ЭПР.

Из них наиболее мелкий встречается во всех кристаллах, так как он является внутренним дефектом: дополнительный электрон, автолокализованный в анионном WO_4^{2-} -комплексе, который через искажение Яна – Теллера создает WO_4^{3-} -центр [46, 52, 53]. Это довольно мелкая ловушка освобождает около 50 К с энергией активации 0,050 эВ и частотным фактором в пределах от 10^3 до 10^4 с⁻¹. Высвобожденные электроны частично опять излучательно рекомбинируют, а частично захватываются более глубокими ловушками.

Вторым является $Pb^{1+}-V_o$ -центр, который стабилен в кристалле до 175 К [47, 54]. Не исключено, что вместо иона свинца другой ион может создавать такой же центр возле анионной вакансии, но важно то, что электрон захватывается в ловушку гетеровалентным катионом вблизи кислородной вакансии. Не обнаружено корреляции этого центра с обнаруженными ТСЛ полосами, однако он фотоионизируется ИК-излучением с порогом 0,9 эВ. Мы предполагаем, что, в частности, $Pb^{1+}-V_o$ -центр вносит вклад в ИК короткоживущее поглощение в кристалле в спектральной области около 1000 нм [55, 56].

Третьим является электронный центр WO_4^{3-} , который возникает на основе регулярного вольфрамового анионного комплекса, возбужденного близлежащим редкоземельным (РЗ) трехвалентным ионом примеси, таким как лантан, лютеций или иттербий [52]. Центр распадается около 97 К и имеет энергию активации 0,200 (0,190) эВ.

Детальные эксперименты с частичным отжигом показали, что коэффициент уменьшения интенсивности ЭПР WO_4^{3-} -La-комплекса соответствует эмиссии ТСА в этом интервале температур [47]. Кроме того, легирование кристалла устойчивыми трехвалентными редкоземельными ионами, такими как лантан, лютеций, гадолиний и иттербий с концентрацией в несколько десятков ppm, усиливает перераспределение центров захвата электронов [57–59].

Другие глубокие парамагнитные электронные ловушки создаются $(\text{MoO}_4)^{2-}$ комплексами, заменяющими вольфрамовые группы. Они устойчивы почти до комнатной температуры [29, 58] и даже выше. Наличие MoO_4^{3-} вызывает зеленую люминесценцию и медленное затухание сцинтилляций.

Обнаруженные экспериментами по ТСА и ЭПР электронные центры и их параметры приведены в табл. 4: S – частотный фактор; γ – порядок кинетики; E_T – тепловая энергия активации ловушки и τ – время аннигиляции ловушек, которые позволяют оценить их влияние на свойства при комнатной температуре. Можно констатировать существование ряда ловушек в нелегированном и легированном РВО с приблизительными энергиями активации 0,050, 0,070, 0,130, 0,200, 0,210 (0,230), 0,270, 0,400, 0,490, 0,500, 0,580 и 0,700 эВ.

Природа ловушек, которые не наблюдаются непосредственно методом ЭПР, остается предметом дальнейших дискуссий. За основу для рассмотрения нужно принять во внимание зеленую люминесценцию, излучаемую нерегулярным комплексом WO_3 [40]. Представляется маловероятным возможность существования различных ловушек, связанных с кислородными вакансиями внутри одних и тех же анионных комплексов. Все связи вольфрамового тетраэдра в кристалле PbWO_4 со структурой чистого шеелита имеют одинаковую длину. Эта ситуация, однако, значительно изменяется, если принять во внимание специфику структуры синтетического материала.

Суперструктура появляется из-за частичного дефицита свинца в одном $\text{Pb}(4)$ из четырех его местоположений в решетке. Это вызывает смещения атомов, окружающих вакантную позицию, и искажает вольфрамовый тетраэдр, увеличивая анион-катионные расстояния от 1,79 Å в PbWO_4 до 1,84 – 1,94 Å для тетраэдра вокруг W (1) и уменьшая их до значений, близких к 1,68 Å внутри W (2–4) тетраэдра. Таким образом, в дополнение к обычному шеелитному тетраэдру имеются два дополнительных типа вольфрамового тетраэдра с различными размерами.

Единственно возможный способ непротиворечиво интерпретировать данные ТСА – это связать кислородные вакансии V_O в этих тетраэдрах с ловушечными центрами с тепловыми энергиями активации 0,210–0,230 и 0,270 эВ. Увеличение интенсивности ТСА пиков, связанных с этими ловушками, сильно коррелирует с увеличивающимся числом процессов кристаллизации [13, 60] или прямо связано с увеличением доли суперструктуры в кристалле.

Ловушка в области 0,070 эВ обнаружена во всех измеренных образцах кристаллов, однако она исчезает в образцах, выращенных в атмосфере, обогащенной кислородом. Мы предполагаем, что это связано с такими же вакансиями в регулярном шеелитном тетраэдре. Резкое падение концентрации этих трех типов ловушек, что обнаруживается через подавление интенсивности соответствующих полос ТСА в таких образцах, подтверждает такую интерпретацию.

Другой ловушечный центр с энергией активации 0,130 эВ появляется в кристалле, легированном РЗ элементами. Этот центр непарамагнитный и может быть центром $PZ-(WO_4)^4$. Эта гипотеза согласуется с тем фактом, что кристалл PWO, легированный РЗ, демонстрирует сильную интенсивность фотоэлектронов ТСА вблизи 100 К. Высвобождение электрона из ловушки на 0,130 эВ является причиной одновременного возникновения самых глубоких электронных центров путем как повторного захвата в ловушки, так и посредством создания $PZ-(WO_4)^3$, приводя к увеличению интенсивности ТСА в этой области.

Группа пиков около 200 К приписывалась двойной вакансии, расположенной в том же самом тетраэдре [61]. Это хорошо согласуется с тремя видами упомянутых выше вольфрамовых тетраэдров. Из анализа интенсивностей ТСА соответствующих полос мы заключаем, что ловушки 0,400 и 0,500 эВ возникают из-за искаженных суперструктурой тетраэдров, а ловушка на 0,490 эВ связана с обычным тетраэдром. Мы не исключаем, что структура этой группы пиков может быть более сложной вследствие перекрытия с широким пиком, порожденным центрами $(MoO_4)^3$ [10].

Нелегированные кристаллы PWO также демонстрируют ТСА спектры при температуре выше комнатной при 330 и 400 К, что соответствует электронным центрам с $E_T = 0,580$ и 0,700 эВ соответственно. Отметим, что расчетное время аннигиляции пика 330 К хорошо согласуется с экспериментальными данными. [57, 62–65] Напротив, время затухания пика на 400 К намного меньше, чем указанное в работе [66], возможно, из-за недостаточной точности представленной аппроксимации и из-за очень слабой интенсивности этого пика.

Таблица 4

Параметры ловушек различных кристаллов вольфрамата свинца

Кристалл	T_{max} , К	E_T , эВ	S	γ	τ , с	$\lambda_{em} (E_{em})$, нм (эВ)
Нелегированный	47	0,07	2,00E+06	1,2	8,30E-06	458(2,71)
Нелегированный	51	0,05	4,00E+03	1,1	1,80E-03	
PWO:La	75	0,135	1,00E+08	1,6	2,8,00E-06	448 (2,77)
PWO:Y	75	0,131	1,00E+08	1,6	2,6,00E-06	
Нелегированный	105	0,23	6,70E+09	2,2	2,20E-06	500 (2,48)
PWO:Nb	103	0,21	7,50E+08	2,3	9,20E-06	498 (2,49)
PWO:La	97	0,19	2,90E+08	1,35	6,40E-06	443 (2,80)
PWO:Nb	114	0,27	9,00E+10	2,2	7,30E-07	504 (2,46)
Нелегированный	172	0,4	2,00E+10	1,1	3,10E-04	
Нелегированный	190	0,5	9,00E+11	1,4	5,00E-04	473
Нелегированный	226	0,49	2,00E+09	1,0	9,00E-02	500
Нелегированный	330	0,58	1,1E+07	1,0	480	600
Нелегированный	400	0,7	5,5E+7	1,0	10000	600

Мы предполагаем, что центр 0,580 эВ сформирован двойными вакансиями от различных соседних тетраэдров. Было установлено, что такой тип двойной вакансии очень стабилен в кристалле $CaWO_4$ после нейтронного облучения [67].

Наконец, мы связываем самые глубокие из наблюдаемых электронных ловушек с вольфрамовыми анионными комплексами WO_3 , искаженными дефектом Френкеля. Вакансия V_o , созданная дефектом Френкеля, может также захватывать в ловушку электроны, создавая центр типа $(WO_3)^{2-}$. Такой центр появляется при облучении, он стабилен при комнатной температуре и показывает спектры поглощения, близкие к спектрам центра WO_3 вблизи дефекта Френкеля [61].

Следуя такой интерпретации, представляется возможным также описать влияние легирования трехвалентными редкоземельными ионами на появление электронных центров с $E \geq 0,400$ эВ. Активация кристаллов стабильными трехвалентными редкоземельными примесями приводит к сильному подавлению ловушек на 0,400, 0,490, 0,500, 0,580 и 0,700 эВ. Данные ионы, локализованные в узлах Pb, вносят в кристалл дополнительный положительный некомпенсированный заряд и, таким образом, этот процесс конкурирует с созданием V_o вакансий. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению их (нормализованной) концентрации N и, следовательно, критически уменьшает количество двойных вакансий, так как вероятность возникновения таких дефектов пропорциональна N^2 . Кроме того, ионы примеси занимают незанятые позиции свинца в решетке и таким образом подавляют в кристалле долю суперструктуры с ее искаженными тетраэдрами.

Как уже было упомянуто, даже мелкие автолокализованные единичные дырочные центры не наблюдались в кристаллах вольфрамата свинца. Также и легирование пятивалентными ионами ниобия не приводит к их локализации в кристаллической матрице вольфрамата свинца. Обе эти особенности могут быть легко поняты из анализа зонной структуры.

Из-за расщепления Pb^{2+} -состояния в нижней части валентной зоны оба центра V_o и $Nb^{5+}O^-$ имеют виртуальные уровни внутри валентной зоны, придающие высокую подвижность дыркам. И только $O-V_o$ становится метастабильным, демонстрируя в облученных кристаллах PWO широкую полосу поглощения с максимумом около 620 нм. Однако этот центр также оказывается мелким, т. к. наведенная полоса на 620 нм полностью исчезает при отжиге при температуре 480 К. Мы оцениваем энергию активации $O-V_o$ центра в пределах 0,7 эВ.

На рис. 6 показана схема энергетического уровня электронных и дырочных центров в запрещенной зоне кристалла PWO . Фактически электронные центры группируются в отдельные семейства на энергетической шкале, и только существование первого из них вызвано искажениями кристаллической решетки, в то время как другие — вакансиями и примесными дефектами. Несколько явлений, наблюдаемых в кристалле, строго подтверждают разработанную энергетическую схему.

1. Низкочастотная часть спектра радиационно наведенного поглощения в области длин волн $\lambda \geq 700$ нм просветляется ИК-излучением [63]. Это происходит за счет ионизации глубоко расположенных электронных центров. Кроме того, ионизация $Pb^{1+}-V_o$ и совокупности центров двойных вакансий создают сильную и широкую полосу короткоживущего поглощения в кристалле в ИК-области [55].

2. Заселение ловушек, взаимодействующих с центрами, излучающими зеленую и красную люминесценции, происходит не только через зону проводимости, но также

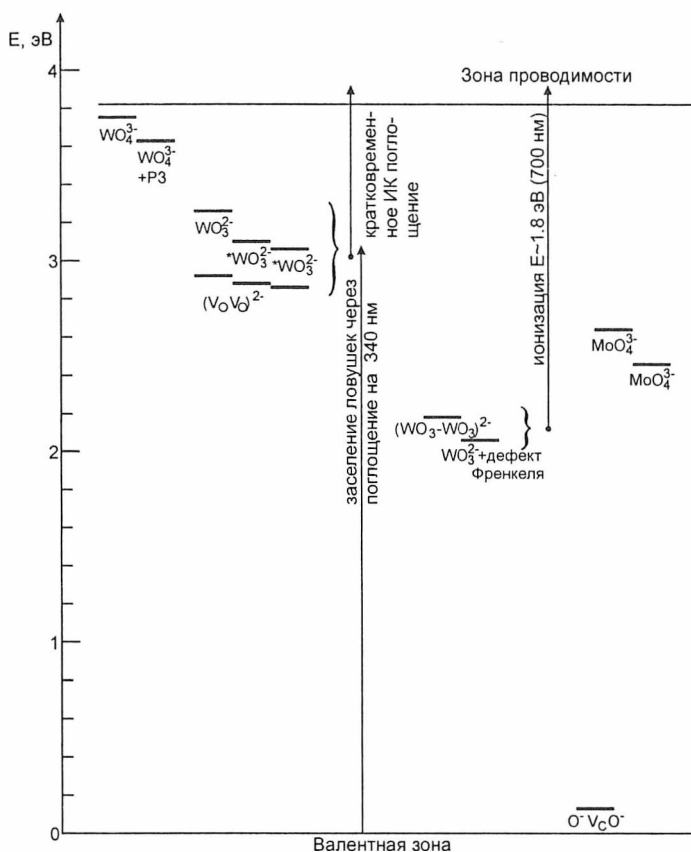


Рис. 6. Схема энергетического уровня электронных и дырочных центров в запрещенной зоне кристалла PWO

и при облучении образцов ультрафиолетовым светом с длиной волны, близкой к 340 нм [69]. При таком освещении в кристаллах PWO также генерируется фототок.

3. ИК-сцинтилляция кристаллов PWO в спектральной области менее 1200 нм была недавно обнаружена [70]. Мы предполагаем, что межцентровая люминесценция $O-V_C O^{2-}$ может быть причиной этих сцинтилляций. Двойной дырочный центр в PWO служит причиной возникновения широкой полосы поглощения с максимумом 620 нм ($16\,130\text{ см}^{-1}$) и полной шириной на полувысоте 7600 см^{-1} . Если мы предположим, что двойной сдвиг Стокса приблизительно равен полной ширине на полувысоте, что обычно так и есть, то можно оценить положение максимума возможной полосы люминесценции $O-V_C O^{2-}$ около 1170 нм.

Из составленной схемы энергетических уровней и времени аннигиляции электронных центров при комнатной температуре возможно оценить влияние каждого типа дефектов на сцинтилляционные свойства кристаллов. Только мелкие ловушки посредством относительно быстрого переноса электронов в зону проводимости вносят вклад в сцинтилляцию. Другие, основанные на анионных вакансиях или их ассоциациях, вносят вклад в медленные компоненты в сцинтилляциях, фосфорес-

ценцию, а также наведенное облучением дополнительное оптическое поглощение. Дырочные центры вносят вклад только в наведенное облучением оптическое поглощение.

5. УЛУЧШЕНИЕ СВЕТОВОХОДА СЦИНТИЛЛЯЦИЙ

Свойства сцинтиллятора вольфрамата свинца были тщательно оптимизированы для их дальнейшего использования как детекторов для ЛНС, где особенно важны радиационная стойкость и быстрота сцинтилляций, но световой выход кристалла не является критическим параметром. Благодаря оптимизации технологии, спектр пропускания радиационно стойких кристаллов становится близким к теоретическому пределу [20] и световой выход быстрой сцинтилляции в образцах с объемом в несколько см³ достигает 15–20 фотоэлектронов/МэВ. Полноразмерный сцинтилляционный элемент, соответствующий CMS ECAL спецификации, имеет световой выход 10–12 фотоэлектронов/МэВ. Известно, что люминесценция групп WO_4^{2-} интенсивно гасится при комнатной температуре процессами перераспределения энергии между регулярными группами. Уменьшение температуры приводит к увеличению выхода люминесценции [18], однако затухание люминесценции становится чрезвычайно медленным. Дальнейшее увеличение светового выхода кристаллов PWO возможно только введением в кристалл дополнительных центров люминесценции с определенными параметрами. Как было установлено, такие центры должны обладать энергией первого возбужденного и излучающего состояния меньшей чем 3 эВ, чтобы оказаться меньшей, чем энергия самого низкого бесфононного перехода регулярного анионного окси-комплекса (оценочно равная 27 000 см⁻¹). Кроме того, важен преимущественный захват электрона высокими электронными энергетическими уровнями активатора. Поскольку концентрация добавленной примеси обычно очень мала и непосредственное возбуждение примеси при облучении пренебрежимо мало, увеличение светового выхода основано на перераспределении безызлучательных потерь от первого возбужденного состояния регулярного вольфрамового окси-комплекса. На рис. 7 показана интегральная зависимость светового выхода кристалла PWO, легированного различными люминесцентными центрами в зависимости от концентрации активатора при возбуждении постоянным гамма-излучением. Было обнаружено, что только Мо и Tb удовлетворяют требованиям и стимулируют видимое повышение светового выхода сцинтилляций. Недавно было подтверждено, что комбинации примесей Мо, La, Tb, Y [59, 71, 72] увеличивают суммарный сцинтилляционный световой выход в кристалле при комнатной температуре.

Сцинтилляции в кристаллах, легированных Мо, из-за совместного вклада правительного WO_4^{2-} и легированного MoO_4^{2-} окси-комплексов имеют максимум результирующей полосы люминесценции на 500 нм. Примесь Мо подавляет быстрые сцинтилляции регулярных вольфрамовых групп [35], однако это приводит к возникновению собственной относительно быстрой сцинтилляции из-за излучательного электронного перехода $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$, а также медленного компонента благодаря термоактивации электронных центров, созданных Мо в вольфрамате свинца.

Легирование лантаном создает в кристалле два мелких электронных центра с энергией термоактивации 0,130 и 0,200 эВ. Оба центра высвобождаются через зону проводимости и также имеют энергетическую глубину выше излучательно-

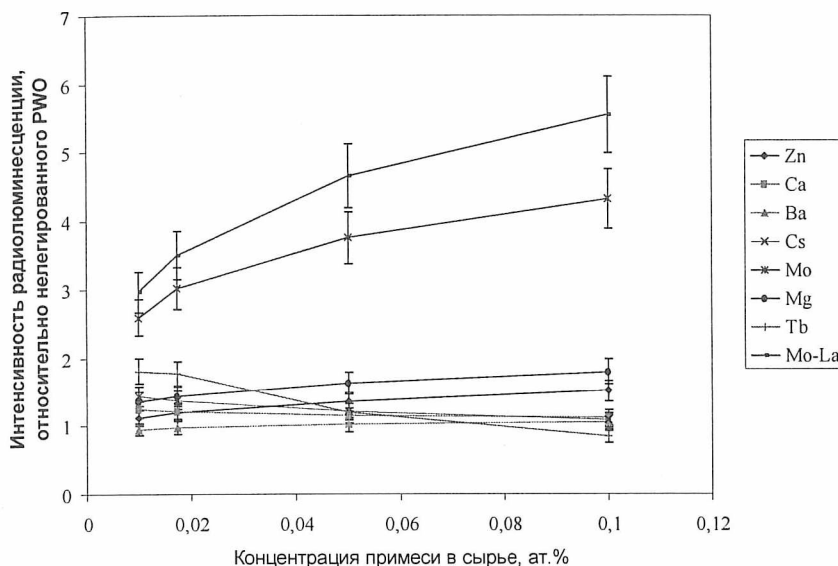


Рис. 7. Интегральная зависимость световыхода кристалла PWO, легированного различными люминесцентными центрами, от концентрации активатора при возбуждении постоянным гамма-излучением

го уровня молибденового окси-комплекса. Таким образом, примесь молибдена является дополнительным источником электронов, которые будут снова захвачены молибденовыми окси-комплексами. По этой причине суммарный световыход кристаллов, легированных равно как Mo, так и La существенно выше. Доля медленного компонента в сцинтилляции увеличивается с увеличением концентрации Mo и остается такой же в кристаллах, дополнительно легированных таким же количеством лантана.

Перекрывающаяся люминесценция регулярных вольфрамовых групп и ионов Tb^{3+} наблюдается в образцах, легированных Tb. При концентрации Tb около 100 ppm наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом на 420 нм, перекрывающаяся с узкими полосами эмиссии Tb^{3+} с максимумами на 348, 382, 410, 440, 490, 540, 587 нм. Помимо двух регулярных излучающих состояний 5D_3 , 5D_4 иона Tb^{3+} , имеющего энергию менее $27\,000\text{ см}^{-1}$, верхние f-уровни также вносят вклад в люминесценцию на 348 нм при низком содержании активатора. Люминесценция с 5D_3 уровня интенсивно гасится взаимодействием с регулярными окси-комплексами, так что он добавляет в сцинтилляции только быстрые компоненты. Такая дополнительная люминесценция приводит фактически к удваиванию световыхода сцинтилляции. Сцинтилляции чрезвычайно быстрые в кристаллах, легированных Tb, при малой концентрации активатора. Спектр наведенного облучением поглощения образцов, легированных как лантаном, так и молибденом, схож со спектром кристалла, легированного только лантаном [73].

6. ТЕСТЫ ПРОТОТИПОВ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ PWO НА ПУЧКАХ

Тестирование матриц из кристаллов PWO на пучках проводилось для отладки спецификаций нескольких коллабораций и экспериментов. Тестирование первого прототипа с использованием ФЭУ и ЛФД описано в [74–78]. Недавно было показано, что сцинтилляционные кристаллы PWO также демонстрируют хорошее энергетическое и временное разрешение в области низкой энергии ($\sigma_E = 1,54\% \sqrt{E} + 0,3\%$, $\sigma_T = 130$ пс) с моноэнергетическими фотонами и электронами с энергиями от 50 до 850 МэВ [79].

Первый рабочий детектор на основе кристаллов PWO описан в работе [80]. Хотя гигантские электромагнитные калориметры на основе кристаллов PWO еще находятся в процессе строительства, данные, полученные прототипами, показывают, что они обеспечивают долгосрочное использование детекторов с новым поколением ускорителей с высокой светимостью.

Авторы выражают благодарность всем участникам коллабораций CMS, ALICE, Crystal Clear Collaborations и другим нашим коллегам, кто потратил много времени на изучение свойств сцинтилляционного материала вольфрамата свинца. Мы также благодарны Международному научно-техническому центру (Москва, Россия) за финансовую поддержку исследования PWO и разработки технологии в рамках проектов 354, 354 b. Авторы выражают глубокую благодарность Марине Ивановне Демиденко (НИИ ЯП) за помощь в подготовке данной публикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. ECAL CMS Technical Design Report «Electromagnetic calorimeter», 14 December 1997.
2. ALICE Technical Proposal, CERN/LHC 95–71, 15 December 1995.
3. Proposal for an Experiment to Measure Mixing, CP Violation and Rare Decays in Charm and Beauty Particle Decays at the Fermilab Collider – BTeV. May 2000.
4. Novotny R., Doring W., Mengel K., Metag V. // Proc. of the SCINT'97. Shanghai, 1997. P. 21.
5. Kroger F. A. Some Aspects of the Luminescence of Solids. Elsevier Publ. Co. Amsterdam; New York, 1948.
6. Blasse G., Bril A. // Philips Res. Rep. 1969. V. 24. P. 275.
7. Groenink J. A., Blasse G. // J. Solid State Chem. 1980. V. 39. P. 9.
8. W. Van Loo // Phys. Stat. Sol. 1975. V. 27(a). P. 565.
9. W. Van Loo // Phys. Stat. Sol. 1975. V. 28(a). P. 227.
10. Hofstaetter E., Oeder R., Scharmann A. et al. // Phys. Stat. Sol. 1978. V. 89(b). P. 375.
11. Hofstaetter E., Scharmann A., Schwabe D. et al. // Z. Phys. 1978. B30. P. 305.
12. Böhm M., Erb O., Scharmann A. // Phys. Stat. Sol. 1984. V. 84(a). P. 291.
13. Oeder R., Scharmann A., Schwabe D. et al. // J. Crystal. Growth. 1978. V. 43. P. 537.
14. Zhang Y., Holzwarth N. A. W., Williams R. T. // Phys. Rev. 1998. B57. P. 12737.
15. Baryshevsky V. G., Korzhik M. V., Moroz V. I. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. 1992. V. A322. P. 231.
16. Kobayashi M., Ishii M., Usuki Y. // Crystal 2000: Proc. of the International Workshop. Charmonix, France, 1992. P. 375.
17. Nagornaya L., Ryzhikov V. // Crystal 2000: Proc. of the International Workshop. Charmonix, France, 1992. P. 367.
18. Lecoq P., Dafinei L., Auffray E. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. 1995. V. A365. P. 291.
19. Korzhik M. V. // Proc. of the SCINT'95. Delft University Press, 1995. P. 241.