

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $PbWO_4$, ЛЕГИРОВАННЫХ ФТОРОМ

Н. Р. Крутыак^{a*}, В. В. Михайлин^{a,b}, Д. А. Спасский^b, В. Н. Колобанов^a,
М. Б. Космына^b, Б. П. Назаренко^b, В. М. Пузиков^b, А. Н. Шеховцов^b

УДК 535.37:548

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия,
119991, Москва, Ленинские горы; e-mail: krutyakn@yahoo.com

^b Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

^c Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков

(Поступила 9 ноября 2011)

Изучено влияние примеси фтора на люминесцентные свойства выращенных методом Чохральского образцов вольфрамата свинца, являющегося сцинтилляционным материалом для решения задач физики высоких энергий. Исследования проведены для двух серий кристаллов, полученных в разных ростовых лабораториях. Показано, что, несмотря на выраженное различие люминесцентных свойств беспримесных образцов $PbWO_4$ из разных серий, легированные ионами фтора образцы имеют подобные люминесцентные свойства. Сделан вывод, что это связано с формированием комплексов WO_3F в кристаллах $PbWO_4$, легированных фтором.

Ключевые слова: вольфрамат свинца, легирование ионами фтора, люминесцентные свойства, термостимулированная люминесценция, комплекс.

Lead tungstate ($PbWO_4$) as a scintillating material is used in the high energy physics. In this work the influence of the fluorine doping on the luminescent properties of the lead tungstate samples were studied. The samples for the investigations were grown by the Czochralski method at the two different laboratories at the special conditions. It was shown that fluorine-doped samples have a similar luminescent properties despite the expressed distinction of the luminescent properties of the undoped $PbWO_4$ samples from different series. The conclusion is drawn that it is connected with formation of the WO_3F complexes in the $PbWO_4$, doped with PbF_2 .

Keywords: lead tungstate, fluorine ions doping, luminescent properties, thermoluminescence, WO_3F complexes.

Введение. Вольфрамат свинца ($PbWO_4$) используется в качестве сцинтилляционного детектора в области физики высоких энергий (проекты CMS, ALICE, PANDA) [1, 2]. Обсуждаются дальнейшие перспективы применения сцинтиллятора $PbWO_4$, например, в качестве активной защиты для экспериментов по регистрации редких процессов в условиях сверхнизких температур [3], а также в роли детектора для разделения сцинтилляционного и черенковского излучения [4].

Перспективы использования $PbWO_4$ в значительной степени ограничиваются относительно низким световым выходом при комнатной температуре (200 фотон/МэВ), что связано с процессом внутрицентрового температурного тушения люминесценции. Для улучшения этого параметра кристалла в настоящее время работы ведутся как минимум в двух направлениях. Известно, что относительно небольшое понижение температуры (до -25 °C) позволяет поднять световой

LUMINESCENCE OF $PbWO_4$ SINGLE CRYSTALS DOPED WITH F

N. R. Krutyak^{a*}, V. V. Mikhailin^{a,b}, D. A. Spassky^b, V. N. Kolobanov^a, M. B. Kosmyna^c, B. P. Nazarenko^c,
V. M. Puzikov^c, and A. N. Shekhovtsov^c (^a M. V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia; e-mail: krutyakn@yahoo.com; ^b D. V. Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; ^c Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv)

выход в несколько раз. Однако вместе с увеличением светового выхода заметно увеличивается время затухания люминесценции, уменьшается радиационная стойкость кристаллов, увеличивается время восстановления дефектов после облучения [5].

Другой возможностью для улучшения светового выхода является легирование кристалла PbWO_4 различными примесями. Значительный интерес вызывает возможность легирования вольфрамата свинца ионами отрицательной валентности (фтор, хлор, йод, сера). Полученные результаты показывают, что наибольшее влияние на оптические и спектральные характеристики PbWO_4 оказывает легирование именно ионами фтора [6]. При этом результаты по люминесцентным свойствам $\text{PbWO}_4:\text{F}$, представленные в работах [7—10], заметно различаются. Следует отметить, что подавляющее большинство результатов по легированию PbWO_4 фтором получено на кристаллах, выращенных методом Бриджмена. Существует мнение, что метод Бриджмена с закрытым тиглем более подходит для такого легирования PbWO_4 , так как уменьшает вероятность испарения фтора в процессе роста [11]. Однако для практического применения в настоящее время в основном используются кристаллы, выращенные методом Чохральского. Отметим, что получение кристаллов $\text{PbWO}_4:\text{F}$ методом Чохральского может быть затруднительным из-за низкого коэффициента сегрегации фтора при данном методе роста, как предполагается в [8]. Тем не менее в ряде работ (см., например, [12, 13]) показано, что легирование фтором улучшает радиационную стойкость и люминесцентные свойства кристаллов PbWO_4 , выращенных именно методом Чохральского.

В настоящей работе изучено влияние примеси фтора на люминесцентные свойства вольфрамата свинца, выращенного методом Чохральского. Исследования проведены для двух серий образцов, полученных в разных технологических лабораториях.

Методика эксперимента. Спектры люминесценции при УФ и ВУФ-возбуждении, а также спектры термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и кинетика затухания люминесценции измерены на установке Superlumi, расположенной в канале синхротронного излучения накопителя DORIS III (ДЭЗИ, Гамбург, ФРГ) [14]. Первичный монохроматор позволял облучать исследуемый образец фотонами в энергетическом диапазоне 3.7—30 эВ. Спектры люминесценции измерены с использованием монохроматора ARC SpectraPro SP-308, работавшего в режиме спектрографа, и нормированы на функцию спектральной чувствительности регистрирующего комплекса. Образец устанавливался в проточный гелиевый криостат, что позволяло проводить измерения в температурном диапазоне 10—300 К. Все измерения проводились от поверхности свежего скола кристаллов.

Исследованные кристаллы выращены методом Чохральского в Институте монокристаллов, г. Харьков, Украина (серия X), и во Львовском национальном университете им. И. Франко, Украина (серия Л). Обе серии включали в себя номинально беспримесный образец PbWO_4 и легированный ионами фтора образец $\text{PbWO}_4:\text{PbF}_2$.

Шихта кристаллов серии X синтезировалась твердофазным способом с использованием PbO (о.с.ч.) и WO_3 (о.с.ч.). Активатор вводился в шихту в виде PbF_2 (о.с.ч.), концентрация в расплаве 28000 ppm. Кристаллы выращивались в инертной атмосфере из платиновых тиглей вдоль направления [001] с использованием установки “Аналог”. Полученные кристаллы (диаметром ≤ 25 мм и длиной ≤ 50 мм) характеризовались прозрачностью и не содержали макровключений.

Кристаллы серии Л выращивались в инертной среде в платиновом тигле на установке “Донец”. Исходные материалы PbO и WO_3 чистотой 99.99 % смешивались в пропорции 1:1. Концентрация PbF_2 в расплаве 4000 ppm. Полученные кристаллы (диаметром ≤ 15 мм и длиной ≤ 50 мм) были прозрачными.

Методом икровой масс-спектрометрии определен примесный состав образцов PbWO_4 . По результатам анализа концентрация фтора в легированных образцах составляет ≈ 10 ppm. Также в образце серии X обнаружено присутствие неконтролируемой примеси иттрия (240 ppm), в образце серии Л концентрация этой примеси 0.15 ppm. Кроме того, в образце серии Л зарегистрированы примеси кальция (~ 10 ppm) и молибдена (0.9 ppm). Концентрация других примесей (в ряду от Li до U) в исследуемых образцах не превышала 0.4 ppm (типично < 0.1 ppm). Данные результаты подтверждают предположение [8] о низком ($\ll 1$) коэффициенте сегрегации фтора в кристаллическую структуру PbWO_4 .

Результаты и их обсуждение. Спектры люминесценции $PbWO_4$. Известно, что спектр люминесценции беспримесного $PbWO_4$ характеризуется по крайней мере двумя полосами с максимумами в синей (420—460 нм, “синяя” полоса) и зеленой (480—520 нм, “зеленая” полоса) областях спектра (см. обзор [15] и ссылки там). В многочисленных работах показано, что “синяя” полоса является собственной и вызвана излучательной релаксацией экситонов, автолокализованных на комплексах WO_4^{2-} . “Зеленая” полоса в свою очередь связана со свечением на дефектах кристаллической структуры типа WO_3 (наличие кислородной вакансии) [15, 16].

На рис. 1 представлены температурные зависимости спектрального состава люминесценции как для беспримесных образцов $PbWO_4$, так и для образцов, легированных фтором. Отметим, что энергия возбуждения люминесценции (13.7 эВ) заведомо превышает ширину запрещенной зоны кристалла (4.6 эВ) [17]. При такой энергии возбуждения возможно создание разделенных электронно-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. 1.

Для беспримесного кристалла $PbWO_4$ серии X (рис. 1, *a*) во всей области температур доминирует “синяя” полоса свечения при незначительном вкладе “зеленой”. Вклад последней наблюдается в виде низкоэнергетического плеча. 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 $PbWO_4$ серии Л (рис. 1, *б*) при температуре >200 К спектр люминесценции характеризуется выраженной “зеленой” полосой. При дальнейшем понижении 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.

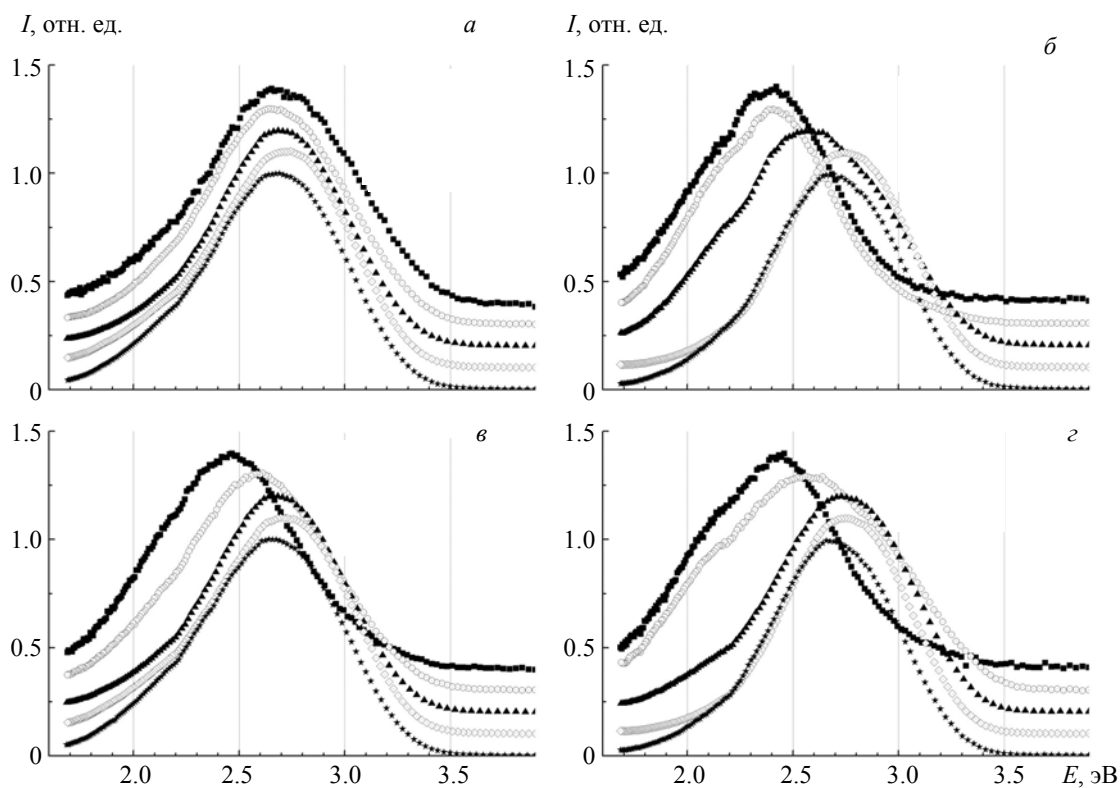


Рис. 1. Спектры люминесценции кристаллов $PbWO_4$ (*a*, *б*) и $PbWO_4:F$ (*в*, *г*) серий X (*a*, *в*) и Л (*б*, *г*); $T = 10$ (★), 60 (◇), 120 (▲), 200 (○) и 260 К (■)

Т а б л и ц а 1. Положение максимумов полос люминесценции (ν_{\max}) и их ширина на полувысоте (FWHM) (в эВ) для исследованных образцов при разных температурах

T, K	$\text{PbWO}_4 \text{ (X)}$		$\text{PbWO}_4 \text{ (Л)}$		$\text{PbWO}_4\text{:F (X)}$		$\text{PbWO}_4\text{:F (Л)}$	
	ν_{\max}	FWHM	ν_{\max}	FWHM	ν_{\max}	FWHM	ν_{\max}	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 кристаллов обеих серий. Наблюдаемые изменения наиболее выражены в области температур 260—120 К, тогда как при дальнейшем понижении температуры до 10 К влияние легирования на спектральный состав люминесценции менее заметно. Для $\text{PbWO}_4\text{:F (X)}$ максимум спектра люминесценции смещается в низкоэнергетическую область (рис. 1, *в*), для $\text{PbWO}_4\text{:F (Л)}$, наоборот, — в высокоэнергетическую область по сравнению с беспримесным образцом (рис. 1, *з*). Следует отметить, что температурные зависимости спектрального состава для легированных образцов схожи, несмотря на различия спектрального состава и смещения максимумов в случае беспримесных кристаллов.

В результате измерений спектров люминесценции нелегированных образцов в одинаковых условиях ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda_{\text{возб}} = 115 \text{ nm}$) установлено, что интенсивность свечения образца серии Л на 16 % превышает интенсивность образца серии X. Легирование фтором приводит к увеличению интенсивности люминесценции для образцов серии Л, причем прирост интенсивности достигает 22 %. Подобные измерения для образцов серии X не проводились.

Температурные зависимости интенсивности люминесценции приведены на рис. 2. Значения интенсивностей 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. 2, *а*, кривая 3). Такая зависимость связана с процессом внутрицентрового температурного тушения и может быть описана с использованием формулы Мотта [18]. С помощью данной формулы рассчитана энергия активации процесса ($147 \pm 11 \text{ мэВ}$). 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, однако в области 10—140 К интенсивность люминесценции $\text{PbWO}_4\text{:F}$ выше, чем номинально беспримесного кристалла.

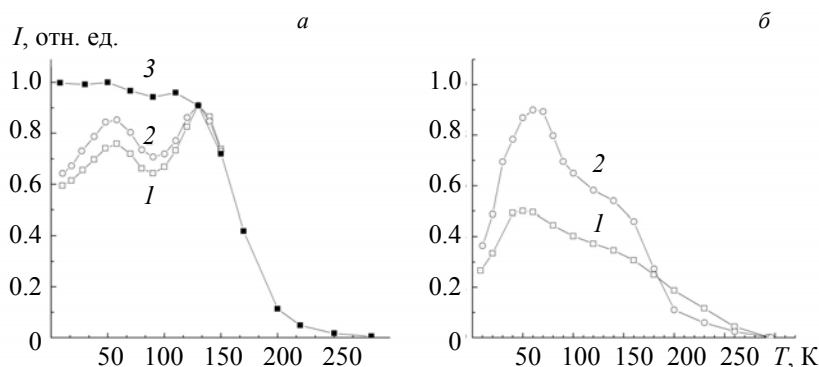


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности люминесценции кристаллов PbWO_4 (1) и $\text{PbWO}_4\text{:F}$ (2), серий X (а) и Л (б); $E_{\text{возб}} = 13.8 \text{ эВ}$; 3 — измерения для PbWO_4 при $E_{\text{возб}} = 4.1 \text{ эВ}$

Основные особенности зависимости интегральной интенсивности люминесценции от температуры, наблюдаемые в кристаллах серии X, характерны и для серии Л (рис. 2, 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 $\text{PbWO}_4\text{:F}$ также выше, чем PbWO_4 в области 150—10 К.

Кинетики затухания люминесценции. Кинетические 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. Для аппроксимации кривых затухания использовалась функция $I(t) = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, 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. 2. Наличие двух компонент может быть связано с температурным тушением люминесценции PbWO_4 в области 230—300 К. Также в полученные кривые дают вклад как полоса “синей” люминесценции, которая обладает более быстрой кинетикой затухания (единицы и десятки нс), так и полоса “зеленой” люминесценции, для которой характерны более медленные времена (>1 мкс) [15, 19].

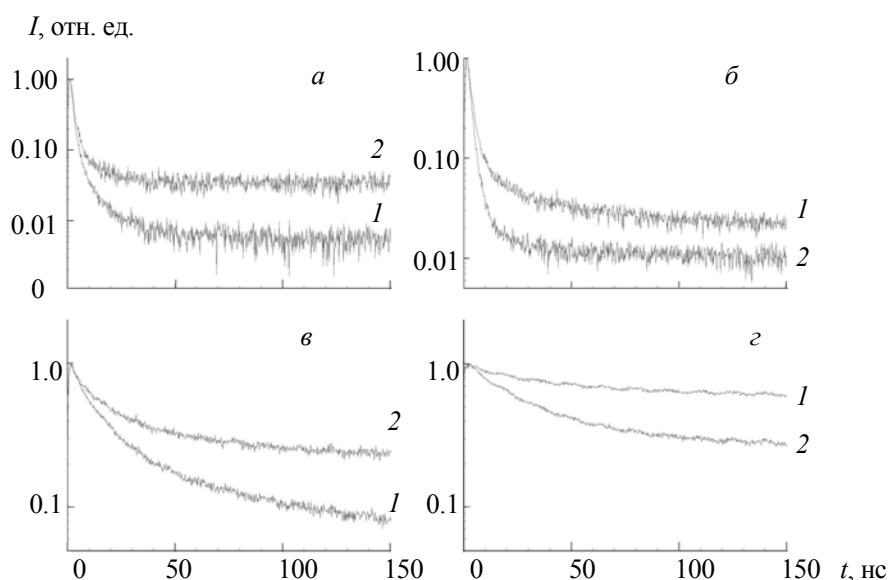


Рис. 3. Кинетики затухания люминесценции кристаллов PbWO_4 (а, б) и $\text{PbWO}_4\text{:F}$ (в, г) серий X (а, в) и Л (б, г); $T = 300$ (а, б) и 230 К (в, г)

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. 3, а и в) и уменьшение — у образцов серии Л (рис. 3, б и г). При этом кинетики затухания легированных фтором образцов из разных серий похожи.

Т а б л и ц а 2. 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)		$\text{PbWO}_4\text{:F}$ (X)		$\text{PbWO}_4\text{:F}$ (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

Термостимулированная люминесценция. ТСЛ кристаллов PbWO_4 и $\text{PbWO}_4:\text{F}$ представлены на рис. 4. Перед измерением ТСЛ образцы в течение 5 мин 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 PbWO_4 .

Согласно спектрам ТСЛ, для образцов серии X (рис. 4, 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 изменяются. Дополнительный низкоинтенсивный пик при 165 К наблюдается только в спектре ТСЛ легированного фтором образца. Пик при 50 К обычно связывают с электронным центром $(\text{WO}_4)^{3-}$ [20]. Пик при 104 К приписывается комплексному центру $(\text{WO}_4)^{3-}-\text{A}^{3+}$ [21], где A^{3+} — ион редкоземельной примеси. Согласно данным химического анализа, в кристаллах РВО (X) присутствует примесь иттрия, поэтому можно предположить взаимосвязь пика ТСЛ с наличием этой примеси. Аппроксимация двух интенсивных пиков с использованием приближения кинетики первого порядка [22] 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 .

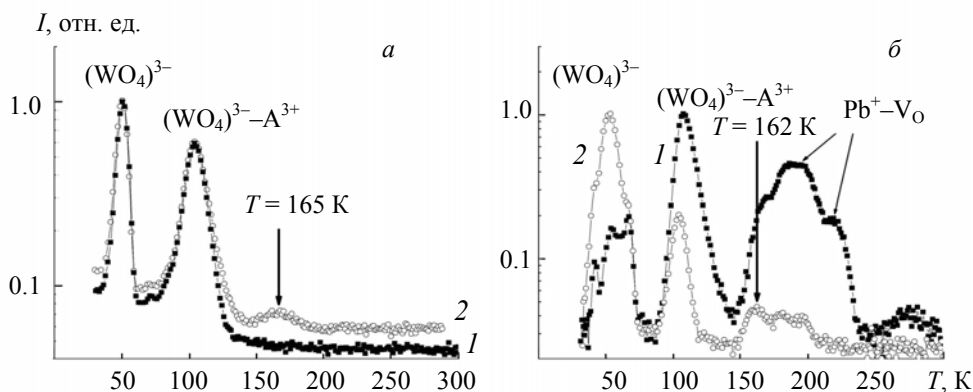


Рис. 4. Спектры ТСЛ PbWO_4 (1) и $\text{PbWO}_4:\text{F}$ (2) серий X (а) и Л (б)

Для кристаллов серии Л влияние фтора на спектры ТСЛ более выражено (см. рис. 4, б). Помимо наблюдавшихся для образцов серии X пиков в области 40—140 К в спектре ТСЛ PbWO_4 (Л) присутствует широкий элементарный пик в области 150—240 К. На основе исследований с использованием метода ЭПР было показано [23], 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.

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 спектрах 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 [20, 23].

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. 2), 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. 2, 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 [3]. Легирование фтором приводит к заметному изменению люминесцентных свойств исследованных кристаллов. При этом спектральный состав, кинетики затухания, а также кривые ТСЛ образцов, легированных фтором, схожи.

Введение ионов фтора в структуру вольфрамата свинца предполагает замещение ионов кислорода в оксианионном комплексе WO_4^{2-} в связи с близкими значениями атомных радиусов (1.26 Å для O^{2-} и 1.19 Å 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) с такой же симметрией, что и у центра “зеленого” свечения $WO_3^{3+}F^-$ ($F^+ : V_O + e$) [24]. 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 $[2F^-_O - V''_{Pb}]$ за счет катионных вакансий V''_{Pb} [7].

Ранее было показано [13], что комплекс WO_3F характеризуется появлением дополнительной полосы в “зеленой” области спектра, которая существенно перекрывается 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. 2, 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 увеличения светового выхода сцинтилляций для $PbWO_4:F$ при низких температурах при использовании данного материала в криогенных фонон-сцинтилляционных детекторах. Это предположение также подтверждается следующим наблюдением. Зависимость выхода сцинтилляций от температуры для кристаллов $PbWO_4$ серии Л представлена в [25]. Ее основные особенности воспроизводятся в температурной зависимости люминесценции при ВУФ-возбуждении (рис. 2, б). Это свидетельствует о том, что основные физические процессы, влияющие на изменение сцинтилляционных свойств кристалла с температурой, задействованы уже при возбуждении фотонами ВУФ-диапазона, энергия которых существенно ниже рабочих энергий сцинтилляционных кристаллов.

Заключение. 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 $PbWO_4:F$ обеих

серий схожи. 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, а также к увеличению интенсивности люминесценции PbWO_4 .

Авторы благодарны проф. Г. Циммереру за предоставление возможности измерения на SUPERLUMI и д-ру (каких?) наук Г. Стриганюку и д-ру (каких?) наук А. Котлову за помощь во время измерений, а также проф. М. В. Пашковскому за предоставленные образцы. Работа проведена при поддержке грантов DFG 436 RUS 113/437/0-3 и НШ 4408.2008.2.

- [1] P.Lecoq. Nucl. Instr. Meth. A, **537**, N 1-2 (2005) 15—21
- [2] A.Borisevich, A.Fedorov, A.Hofstaetter, M.Korzhik, B.K.Meyer, O.Missevitch, R.Novotny. Nucl. Instr. Meth. A, **537**, N 1-2 (2005) 101—104
- [3] L.Bardelli, M.Bini, P.G.Bizzeti, F.A.Danevich, T.F.Fazzini, N.Krutyak, V.V.Kobychev, P.R.Maurenzig, V.M.Mokina, S.S.Nagorny, M.Pashkovskii, D.V.Poda, V.I.Tretyak, S.S.Yurchenko. Nucl. Instr. Meth. A, **584**, N 1 (2008) 129—134
- [4] M.V.Korzhik, A.E.Borisevich, A.A.Fedorov, O.V.Missevitch. IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record, **40**, N 5 (2008) 2847—2849
- [5] P.A.Semenov, A.V.Uzunian, A.M.Davidenko, A.A.Derevshikov, Y.M.Goncharenko, V.A.Kachanov, V.Y.Khodyrev, A.P.Meschanin, N.G.Minaev, V.V.Mochalov, Y.M.Melnick, A.V.Ryazantsev, A.N.Vasiliev, S.F.Burachas, M.S.Ippolitov, V.Manko, A.A.Vasiliev, A.V.Mochalov, R.Novotny, G.Tamulaitis. Nucl. Instr. Meth. A, **582**, N 2 (2007) 575—580
- [6] J.Xie, Y.Shi, H.Yuan, J.Wang, Y.Hu, L.Chen, W.Xiong, Ch.Ye, J.Liao. Nucl. Instr. Meth. A, **604**, N 3 (2009) 527—530
- [7] X.Liu, G.Hu, X.Feng, Y.Huang, Y.Zhang. Phys. Status Solidi (a), **190**, N 1 (2002) R1—R3
- [8] M.Kobayashi, Y.Usuki, M.Ishii, M.Itoh, M.Nikl. Nucl. Instr. Meth. A, **540**, N 2-3 (2005) 381—394
- [9] Ch.Ye, W.Xiang, J.Liao. Nucl. Instr. Meth. A, **592**, N 3 (2008) 472—475
- [10] W.Li, X.Feng, Ch.Duan, J.Zhao, D.Cao, Mu Gu. J. Phys.: Condens. Matter, **18** (2006) 6065—6070
- [11] Ch.Ye, J.Liao, P.Shao, J.Xie. Nucl. Instr. Meth. A, **566**, N 2 (2006) 757—761
- [12] V.N.Baumer, Yu.N.Gorobets, O.V.Zelenskaya, M.B.Kosmyna, B.P.Nazarenko, V.M.Puzikov, A.N.Shekhovtsov. Crystallogr. Rep., **53**, N 7 (2008) 1252—1256
- [13] V.Kolobanov, N.Krutyak, M.Pashkovsky, D.Spasky. Radiat. Measur., **42**, N 4-5 (2007) 887—890
- [14] G.Zimmerer. Radiat. Measur., **42**, N 4-5 (2007) 859—864
- [15] M.Nikl. Phys. Status Solidi (a), **178**, N 2 (2000) 595—620
- [16] I.N.Shpinkov, I.A.Kamenskikh, M.Kirm, V.N.Kolobanov, V.V.Mikhailin, A.N.Vasilev, G.Zimmerer. Phys. Status. Solidi (a), **170**, N 1 (1998) 167—173
- [17] V.N.Kolobanov, I.A.Kamenskikh, V.V.Mikhailin, I.N.Shpinkov, D.A.Spasky, B.I.Zadneprovsky, L.I.Potkin, G.Zimmerer. Nucl. Instr. Meth. A, **486**, N 1-2 (2002) 496—503
- [18] N.F.Mott. Proc. R. Soc. London, Ser. A, **167** (1938) 384—391
- [19] A.N.Belsky, V.V.Mikhailin, A.N.Vasil'ev, I.Dafinei, P.Lecoq, C.Pedrini, P.Chevallier, P.Dhez, P. Martin. Chem. Phys. Lett., **243** (1995) 552—558
- [20] М.В.Коржик. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов, Минск, Бел. гос. ун-т (2003)
- [21] V.V.Laguta, M.Nikl, S.Zazubovich. IEEE Trans. Nucl. Sci., **55**, N 3 (2008) 1275—1282
- [22] В.В.Михайлин, А.Н.Васильев. Введение в спектроскопию твердого тела, Москва, Мос. гос. ун-т (1987)
- [23] V.V.Laguta, M.Martini, A.Vedda, M.Nikl, E.Mihokova, P.Bohacek, E.Rosa, A.Hofstatter, B.K.Meyer, Y.Usuki. Phys. Rev. B, **64** (2001) 165102—165200
- [24] H.Huang, X.Feng, T.B.Tang, M.Dong, Z.G.Ye. Phys. Status Solidi (a), **196**, N 2 (2003) R7—R9
- [25] F.A.Danevich, B.V.Grinyov, S.Henry, M.B.Kosmyna, H.Kraus, N.Krutyak, V.M.Kudovbenko, V.B.Mikhailik, L.L.Nagornaya, B.P.Nazarenko, A.S.Nikolaiko, O.G.Polischuk, V.M.Puzikov, A.N.Shekhovtsov, V.I.Tretyak, Yu.Ya.Vostretsov. Nucl. Instr. Meth. A, **622** (2010) 608—613