

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ВОЛЬФРАМАТУ СВИНЦЮ РІЗНОЇ СТРУКТУРНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ

А. Волошиновський¹, А. Васьків¹, Р. Гамерник¹, І. Гарапин¹, А. Крочук¹, І. Сольський², З. Хапко¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна

²Інститут матеріалів, НВО "Карат", вул. Стрийська, 202, 79031, Львів, Україна
(Отримано 14 грудня 2004 р.; в остаточному вигляді — 1 червня 2005 р.)

При кімнатній температурі виміряно спектри збудження фотопровідності кристалів PbWO_4 , вирощених у різних технологічних умовах. У ділянці прикорявого поглинання виявлено три смуги (310, 330 і 338 нм), які відповідають фотойонізаційним переходам. Інтенсивність цих смуг суттєво залежить від структурної досконалості досліджуваних кристалів. Визначальним для величини фотоструму при збудженні у смузі 330 нм є також попереднє опромінення кристала PbWO_4 азотним лазером ($\lambda_{\text{вип.}}=337$ нм). Обговорено природу дефектних центрів, пов'язаних із фотойонізаційними переходами в ділянці прикорявого поглинання.

Ключові слова: PbWO_4 , фотопровідність, фотодифузійний струм, дефектні центри, локальні енергетичні рівні.

PACS number(s): 78.55.-m; 78.55.Hx

I. ВСТУП

Заплановане найближчим часом використання кристалів PbWO_4 як датчика для реєстрації високоенергетичних частинок та фотонів в експериментах з фізики високих енергій [1] не знімає завдання оптимізації його сцинтиляційних характеристик. Особливо важливим є вивчення впливу радіаційного опромінення на оптичні властивості цього кристала, адже при цьому індуються смуги поглинання в УФ (350 нм) і видимій (420 та 600 нм) ділянках спектра. Зростання рівня поглинання у смугах 350 і 420 нм збільшує внесок довгої компоненти загасання люмінесценції та зменшує її світловий вихід, тобто погіршує оптичні й кінетичні характеристики кристала PbWO_4 як сцинтиляційного матеріалу. Природа дефектних центрів, відповідальних за це поглинання, на сьогодні не знайшла однозначного трактування. Так, у праці [2] смуги поглинання 350 і 420 нм приписують дірковим центрам Pb^{3+} і O^- відповідно, а смуги поглинання в ділянці 500–700 нм — двом електронним центрам типу F і F^+ [3]. Водночас у статті [4] запропоновано поглинання в ділянці 500–700 нм пов'язувати зі складними $(\text{WO}_3-\text{WO}_3)^{2-}$ і $\text{O}^- - \text{V}_C - \text{O}^-$ вакансійно-дірковими центрами, а смугу 350 нм — з наявними в кристалі дефектами $(\text{WO}_3)^{2-}$. Автори праць [5, 6] смуги 350 і 420 нм приписують таким центрам: $V_F - V_C - V_F$ і $V_F - V_C - V_O - V_C - V_F$ відповідно. Установлення природи смуг поглинання в цих роботах проводили на основі аналізу спектрів поглинання, термолюмінесценції (ТСЛ), термостимульованої деполяризаційної провідності та даних ЕПР [7, 8]. Значно меншу увагу приділено вивченню фото- та електричної провідності в кристалах PbWO_4 [9–11]. Практично відсутні такі дані для нової генерації кристалів, що використовуються для виготовлення детекторів високоенергетичних частинок. У нашій статті розглянуто можливі механізми утворення дефектних центрів, відповідальних за поглинання в прикорявої ділянці, на основі про-

ведених вимірювань фотопровідності (ФП) кристалів PbWO_4 , вирощених у різних технологічних умовах.

II. ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ

Досліджувані кристали вирощували методом Чохральського із спеціально приготовленої шихти (суміш PbO та WO_3) з надлишком компоненти WO_3 близько 2 ваг.% за різними технологічними схемами [12]. За результатами хемічного аналізу встановлено порушення стехіометрії розплаву під час росту кристала (випаровування WO_3), тому цю компоненту брали в надлишку. Маса шихти становила 28 кг, а вирощеного кристала — 10.5÷11.0 кг. Усього вирощено три різні кристали. Перший кристал PbWO_4 (PWO1) — вирощений зі спеціально очищеної еквімолярної суміші PbO та WO_3 . Кристал PWO2 вирощено так, що до залишку розплаву в тиглі (після вирощування PWO1) додавали потрібну кількість шихти і здійснювали повторний ріст. Кристал PWO3 вирощували за аналогічною схемою. Дослідження кристала PWO1 показали, що для нього характерна хороша оптична однорідність (спостерігається незмінність коефіцієнта пропускання в межах одного перерізу). Аналіз спектрально-кінетичних характеристик рентгенолюмінесценції (домінує смуга власного світіння 420 нм з швидкими компонентами післясвітіння 5- і 90 нс) дала змогу зробити висновок, що отриманий кристал PWO1 характеризується мінімальною кількістю домішкових і структурних дефектів [13].

При переході до кристалів PWO2 та PWO3 спостерігається тенденція збільшення тривалості повільної компоненти загасання люмінесценції (відповідно 415 і 908 нс), що, на нашу думку, викликано збільшенням концентрації дефектів у цих кристалах. Зокрема, після повторних ростів у залишку розплаву, а відповідно й у кристалі, збільшується кількість йонів до-

мішок різної валентності. Найменш досконалим виявився кристал PWO3, про що свідчило також його жовтувате забарвлення.

Для вимірювання струму ФП виготовляли плоскопаралельні зразки розміром $8 \times 8 \times 15 \text{ мм}^3$. Електроди (In-Ga-Sn евтектика) для фотоелектричних вимірювань наносили у вигляді сітки на передню й задню, по ходу світла, грані кристала. Насамперед для визначення типу фотоелектронного переходу (валентна зона \rightarrow локальний рівень чи локальний рівень \rightarrow зона провідності) вимірювали фотодифузійний струм короткого замикання. Коректність вимірювань забезпечувалася виконанням умови повного поглинання світла у зразку ($kd \gg 1$, k — коефіцієнт поглинання, d — товщина кристала). Знак носіїв, а відповідно й тип переходу, визначався за напрямом фотоструму [14]. Ці вимірювання здійснювали при поширенні збуджуючого світла як у прямому, так і зворотному напрямках. При реєстрації ФП прикладали напругу 10 В. Вимірювали струм ФП при двох взаємопротилежних напрямках напруженості електричного поля (змінювали полярність передньої грані кристала на протилежну).

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Стосовно фотоелектричних властивостей кристала PbWO_4 відомо [14, 15], що при збудженні у смугах фундаментального поглинання в температурному діапазоні $T > 150 \text{ K}$ спостерігається генерація фотоструму. Цей факт стимулював проведення наших експериментів з вимірювання фотопровідності в ділянці краю фундаментального поглинання. Результати вимірювання спектрів збудження ФП кристалів PWO1, PWO2, PWO3 при кімнатній температурі подані на рис. 1 (криві 1). Величина фотоструму становила $\sim 5 \cdot 10^{-13} \text{ A}$ і змінювалась у межах порядку для кожного з досліджуваних зразків.

Для кристала PWO1 у спектрі домінує смуга з максимумом при 338 нм, а смуга з максимумом при 310 нм проявляється лише у формі плеча з короткохвильового боку основної смуги. При переході до кристала PWO2 зазнає зміни співвідношення інтенсивностей компонент смуг ФП 338 і 310 нм на користь останньої і чіткіше проявляється асиметрія смуги 338 нм. Для кристала PWO3 смуга 310 нм стає домінуючою.

Для отримання додаткових відомостей про структуру фотойонізаційних переходів досліджувані кристали перед повторним вимірюванням опромінювалися азотним лазером ($P = 1600 \text{ Вт}$, $\lambda = 337 \text{ нм}$, $t_{\text{опр.}} = 5 \text{ хв}$). Спектри збудження ФП опромінених зразків подані на рис. 1 (криві 2). Для кристала PWO1 інтенсивність смуги ФП 338 нм зменшується, тоді як інтенсивність смуги 310 нм залишається практично незмінною. Для кристалів PWO2 і PWO3 спостерігається суттєва зміна форми спектрів збудження ФП, оскільки для цих кристалів явно починає проявля-

тися третя смуга фотоструму при 330 нм. Для того, щоб чіткіше простежити зміну інтенсивності виділених смуг для двох останніх кристалів, профіль спектрів ФП розкладали на гаусіани (на рис. 1 криві розкладу подані пунктирними лініями). Розклад на три компоненти з положенням максимумів, що узгоджується з експериментально спостережуваними, давав задовільний результат ($\chi^2 = 1.2$).

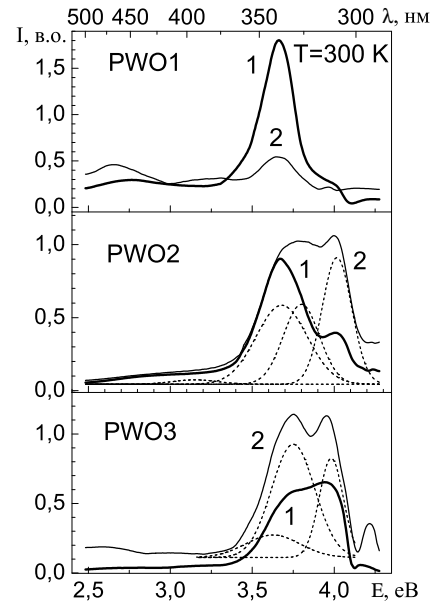


Рис. 1. Спектр збудження ФП кристалів PbWO_4 , вирощених у різних технологічних умовах.

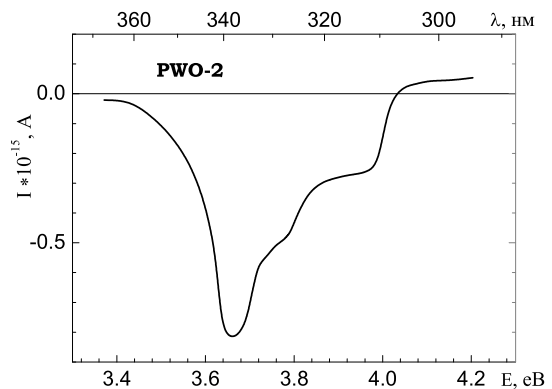


Рис. 2. Спектр збудження фотодифузійного струму кристала PWO2 ($T = 300 \text{ K}$).

Спектри збудження фотодифузійного струму кристалів PWO1, PWO2 і PWO3 показали існування одного типу заряджених носіїв для всіх трьох згаданих смуг (310, 330 і 338 нм). Ці смуги найліпше проявляються для кристала PWO2 (рис. 2), і негативна полярність передньої грані кристала однозначно вказує, що вони відповідають фотойонізації електронів з валентної зони на локальні рівні в забороненій зоні, тобто спостережувана ФП зумовлена рухом дірок.

Оптичні дослідження кристалів PbWO_4 [15] пока-

зали існування поглинання в прикорйовій ділянці, яке за своєю формою нагадує фотойонізаційне. У цій роботі вперше на основі вимірювання дихроїзму поглинання виявлено дві смуги з максимумами при 330 і 360 нм, які, на думку авторів, відповідають переходам за участю діркових центрів. Відмінність температурних властивостей обох смуг указує на різну природу цих дефектів.

Методом ЕПР [16, 17] для оптично досконалих неактивованих кристалів $PbWO_4$ виявлено комплекси на основі регулярного йона свинцю, збуреного кисневою вакансією ($[Pb^{2+} + V_0]$). Із близькими значеннями енергії йонізації до цього дефектного центра в кристалі існують два випромінювальні центри $(WO_4)^{2-}$ (автолокалізований екситон) і $(MoO_4)^{2-}$ (локалізований екситон) [17, 18]. Основні стани обох центрів розташовані поблизу вершини валентної зони, тому є підстава припустити, що смуга 338 нм пов'язана з фотойонізацією дефектів ($[Pb^{2+} + V_0]$) і відбувається цей процес так:



У таких оптично досконалих неактивованих кристалах $PbWO_4$ генеровані дірки мають змогу бути захоплені відповідними власними дефектами (наприклад, катіонними вакансіями). Тут слід нагадати, що як у чистому, так і в активованому Мо кристалах $PbWO_4$ існує пік ТСЛ (смуга свічення 2.1 еВ) при $50^\circ C$, який відповідає електрон-дірковій рекомбінації на глибоких діркових пастках [3, 18]. Такі діркові центри можуть проявлятися у вигляді малоінтенсивних смуг у спектрі поглинання, що пояснює ситуацію, яка спостерігається на рис. 1, криві 2.

Розгляньмо тепер природу додаткових смуг 310 і 330 нм у кристалах PWO_2 і PWO_3 . У послідовності досліджуваних кристалів зростання інтенсивності смуги 310 нм може бути спричинене зростанням їх дефектності. Кількість домішкових йонів у кристалі PWO_1 , який ми класифікуємо як високоякісний спінтіляційний матеріал відповідно до спектрально-кінетичних характеристик [13], є мінімальною. Водночас кількість таких домішкових станів стає домінуючою для кристалів PWO_2 і PWO_3 . Кореляція концентрації цих дефектів з інтенсивністю смуги ФП 310 нм дозволяє приписати її поглинальному переходу в $[Pb^{2+} + \text{домішковий йон}]$ -центрі.

Інтенсивність смуги ФП 330 нм досить чутлива до лазерного опромінення і зростає порівняно зі смугою 338 нм. Відповідно до реакції (1) утворена дірка після деякої міграції локалізується на центрі, до складу якого входить катіон Pb^{2+} та відповідна (ймовірно одновалентна) сусідня домішка. Беручи до уваги технологічні умови вирощування кристалів, а саме, зростання концентрації домішкових йонів у ряду кристалів PWO_1, PWO_2 і PWO_3 , можна припустити, що смуга ФП 330 нм відповідає комплексному дефектному центрові $[Pb^{3+} + \text{одновалентний домішковий йон}]$.

Відомо, що в ділянці прикорйового поглинання збуджується так звана "зелена" люмінесценція

з максимумом при ~ 500 нм, за яку відповідають "WO₃+дефект"-центри свічення зі збудженим станом, близько розташованим до дна зони провідності. Результати досліджень [10] дали змогу запропонувати ще одну модель згаданого випромінювального центра, енергетична структура якого включає в себе нерелаксовані чи навіть релаксовані збуджені стани йона Pb^{2+} . Ці дані добре корелюють з нашими результатами зі спостереження ФП при збудженні в прикорйовій ділянці поглинання. Узагальнюючи, можна зробити висновок, що відповідальними за "зелене" свічення в кристалі $PbWO_4$ хорошої якості (PWO_1) можуть виступати $(WO_3 + V_0 + Pb^{2+})$ — комплекси. При зростанні вмісту дефектів у вигляді сторонніх домішок починають проявлятися також комплекси $WO_3 + \text{домішковий йон} + Pb^{2+}$, роль яких стає домінуючою в кристалі PWO_3 . Своєю чергою існування двох смуг люмінесценції в ділянці "зеленого" свічення ймовірно викликане випромінювальною рекомбінацією саме в таких центрах.

IV. ВИСНОВКИ

З аналізу результатів фотоелектричних досліджень кристалів $PbWO_4$, вирощених у різних технологічних умовах, можна зробити такі висновки:

- фотойонізаційні смуги поглинання 310, 330 та 338 нм в прикорйовій ділянці відповідають електронним переходам валентна зона- локальний рівень;
- ці смуги поглинання приписуються переходам у дефектних комплексах $[Pb^{2+} + \text{домішковий йон}]$ (310 нм), $[Pb^{2+} + V_0]$ (338 нм) і $[Pb^{3+} + \text{одновалентний домішковий йон}]$ (330 нм).

Останній висновок — це найпростіша гіпотеза стосовно структури дефектних центрів, зроблена на основі узагальнення результатів, отриманих в [2, 3, 5, 6, 16], і того факту, що хвильові функції йонів Pb^{2+} відіграють суттєву роль у формуванні вершини валентної зони [20, 21] і взаємозв'язку між смугами фотойонізаційного поглинання в кристалах PWO_1, PWO_2 і PWO_3 . Крім цього, для кристалів $PbWO_4$ в статті [22] шляхом порівняння результатів досліджень ЕПР зі спектрами термостимульованої люмінесценції була підтверджена роль домішкових йонів у формуванні глибоких електронних пасток, стабільних при кімнатній температурі. Водночас запропоновану структуру дефектного стану, відповідального за смугу 330 нм, слід розглядати лише як схему, оскільки дірковий стан, дуже ймовірно, може виникати як на йонах Pb^{2+} , так і на йонах O^{2-} , що пов'язано з комбінованим характером вершини валентної зони (у її формуванні беруть участь також і хвильові функції йонів O^{2-}) [21, 22]. Однак слід зауважити, що Pb^{3+} -дірковий центр дотепер не ідентифікований у структурі $PbWO_4$ [1, 17, 22], хоча на можливість існування такого центра вказували теоретичні міркування стосовно власних дефектів у кристалі $PbWO_4$ [23]. Також не можна виключати, що запропоновані дефектні комплекси можуть містити додаткові компоненти,

але наявні експериментальні дані не дають змоги їх достовірно ідентифікувати.

Автори висловлюють вдячність професорові Мартіну Ніклу (Institute of Physics AS CR, Cukrovarnicka

10, Prague, Czech republic) за корисні дискусії під час написання статті. Ця робота виконана при частковій фінансовій підтримці Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема Фе-151Б).

-
- [1] P. Lecoq *et al.*, Nucl. Instrum. Methods A **365**, 291 (1995).
 [2] M. Nikl *et al.*, Phys. Status Solidi B **196**, K7 (1996).
 [3] M. Nikl *et al.*, J. Appl. Phys. **82**, 5758 (1997).
 [4] A. Annenkov *et al.*, Phys. Status Solidi A **170**, 47 (1998).
 [5] Qisheng Lin *et al.*, Phys. Status Solidi A **181**, R1 (2000).
 [6] Qisheng Lin *et al.*, Solid State Commun. **118**, 221 (2001).
 [7] M. Nikl, Phys. Status Solidi A **178**, 595 (2000).
 [8] A. A. Annenkov *et al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **490**, 30 (2002).
 [9] J. A. Groenink, D. A. van Wezep, Phys. Status Solidi A **49**, 651 (1978).
 [10] J. A. Groenink, H. Binsma, J. Solid State Chem. **29**, 227 (1979).
 [11] I. Dafinei, B. Borgia, F. Cavallari, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Diemoz, E. Longo, M. Montecchi, M. Nikl, G. Organitini, S. Salvatori, in *Proceedings of SCINT'97, Shanghai, China, 1997*, edited by Z. Yin, P. Li, X. Feng, Z. Xue (Press of Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 1997), p. 219.
 [12] I. M. Solskii *et al.*, Funct. Mater. **6**, 349 (1999).
 [13] І. М. Сольський *та ін.*, Укр. фіз. журн. **46**, 881 (2001).
 [14] Ю. П. Гнатенко, Р. В. Гамерник, І. А. Фарина, П. І. Бабий, Фіз. тверд. тела **40**, 1216 (1998).
 [15] Е. Реут, Фіз. тверд. тела **23**, 2514 (1981).
 [16] T. Liu, Q. Zhang, X. Feng, Phys. Status Solidi A **184**, 341 (2001).
 [17] V. V. Laguta *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 165 (2001).
 [18] E. Mihokova *et al.*, J. Lumin. **102–103**, 618 (2003).
 [19] M. Nikl *et al.*, J. Appl. Phys. **91**, 2791 (2002).
 [20] Y. Zhang, N. A.W. Holzwarth, R. T. Williams, Phys. Rev. B **57**, 12738 (1998).
 [21] N. A. Holzwarth, Y. Zhang, R. T. Williams, in *“Tungstate Crystals”, Proceedings of the International Workshop on Tungstate Crystals*, edited by S. Baccaro, B. Borgia, I. Dafinei, E. Longo (University La Sapienza, Roma, Italy), p. 101.
 [22] V. V. Laguta, M. Martini, A. Vedda, E. Rosetta, M. Nikl, E. Mihokova, J. Rosa, Y. Usuki, Phys. Rev. B **67**, 205102 (2003).
 [23] Q. Lin, X. Feng, Z. Man, Phys. Rev. B **63**, 134105 (2001).

PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF THE LEAD TUNGSTATE CRYSTALS WITH DIFFERENT STRUCTURAL PERFECTION

A. Voloshinovskii¹, A. Vaskiv¹, R. Gamernyk¹, I. Garapyn¹, A. Krochuk¹, I. Solskii², Z. Khapko¹

¹Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyryla i Mefodija St., 79005, Lviv, Ukraine,

²Institute for Materials, SCR “Carat”, 202 Stryjska Str., 79031 Lviv, Ukraine

At room temperature photoconductivity measurements were performed for PbWO₄ crystals grown in varied technological conditions. In the near band-edge region three bands of photo-ionization absorption (310 nm, 330 nm and 338 nm) are detected. The intensity of these bands depends on a crystal perfection and quality. The value of a photocurrent under the excitation within the 330 nm band depends on preceding irradiation of a PbWO₄ crystal by the laser beam ($\lambda_{ex} = 337$ nm). The nature of defect centers related to the photo-ionization absorption bands is discussed.