

В.С. Яковина <sup>1</sup>, Я.А. Жидачевський <sup>1</sup>, В.Б. Михайлик <sup>2</sup>,  
І.М. Сольський <sup>3</sup>, Д.Ю. Сугак <sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,

<sup>2</sup>Оксфордський університет,

<sup>3</sup>Інститут матеріалів, НВП “Карат”

## ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТУ КАЛЬЦІЮ

© Яковина В.С., Жидачевський Я.А., Михайлик В.Б., Сольський І.М., Сугак Д.Ю., 2005

V.S. Yakovyna, Ya.A. Zhydachevskii, V.B. Mikhailik,  
I.M. Solskii, D.Yu. Sugak

## INFLUENCE OF EXTERNAL ACTIONS ON CALCIUM TUNGSTATE LUMINESCENT PROPERTIES

© Yakovyna V.S., Zhydachevskii Ya.A., Mikhailik V.B., Solskii I.M., Sugak D.Yu., 2005

З використанням синхротронного випромінювання досліджено вплив дефектів у аніонній підґратці на параметри люмінесценції вольфрамату кальцію. Отримано спектри емісії та спектри збудження високо- та низькоенергетичної смуг люмінесценції. Форма спектрів збудження в районі 6–8 еВ може бути ідентифікована як O2p –W5d електронні переходи всередині комплексу WO<sub>4</sub>. Експериментально підтверджено, що міжвузловинний кисень та азот в аніонній підґратці утворюють рівні поблизу стелі валентної зони, і, отже, приводять до стабілізації дірок, які формують автолокалізовані екситони і випромінювальний розпад яких вважається відповідальним за природу сцинтиляцій у вольфраматах.

The studies of influence of anion defects on luminescent parameters of calcium tungstate crystals using synchrotron irradiation have been carried out. Emission and excitation spectra of both low and high energy emission bands have been collected. The shape of excitation spectra in the region 6–8 eV could be identified as O2p –W5d charge transfer transitions within the WO<sub>4</sub> complex. It has been confirmed experimentally that interstitial oxygen and nitrogen incorporated into anion sites form the energy levels near the top of valence band, thus the stabilization of self-trapped holes takes place.

### Вступ

Сцинтиляційні матеріали, зокрема вольфрамати CaWO<sub>4</sub>, CdWO<sub>4</sub> та PbWO<sub>4</sub>, широко застосовують для детектування високоенергетичних випромінювань у промисловості, медицині та науці. Оптичні властивості та робочі характеристики сцинтиляційних кристалів істотно залежать від невеликих концентрацій точкових дефектів. Останнім часом велось багато робіт, спрямованих на оптимізацію властивостей кристалів вольфраматів з метою підвищення їх експлуатаційних характеристик для застосування у фізиці високих енергій [1, 2]. Тим не менш, деякі фундаментальні фізичні питання дотепер не вирішено. Зокрема: походження зеленої люмінесценції (свічення пов’язане з центрами WO<sub>3</sub> чи WO<sub>4</sub>+O<sub>i</sub>) та центрів забарвлення (O<sup>-</sup>, F, F<sup>+</sup>, O<sub>i</sub> центри) у цих кристалах [3–6]. З перерахованої групи CaWO<sub>4</sub> є найперспективнішим для використання у гамма-радіометрах, оскільки має вищий світловихід, але водночас має більший час післясвічення, що може бути зумовлено наявністю точкових дефектів. Окрім того, глибше розуміння природи дефектів у кристалах CaWO<sub>4</sub> дасть змогу отримати додаткову інформацію про перебіг процесів переносу та запасання енергії у сцинтиляторах на основі вольфраматів.

Ефективним методом впливу на дефектну підсистему оксидних кристалів є їх високотемпературний відпал в різних атмосферах. Наші попередні дослідження [7] показали, що кисневі вакансії у вольфраматі кальцію наявні в щойно вирощених кристалах, але впливають тільки на люмінесценцію, а не на поглинання, що узгоджується з висновками теоретичних робіт які вказують на неможливість локалізації електрона на цих вакансіях і, отже, утворення F-центру. Припускають, що відпал кристалів у кисні та на повітрі призводить до впровадження іонів кисню у міжвузля, формуючи центри, які мають дві смуги поглинання в околі  $25000\text{ см}^{-1}$  та  $32000\text{ см}^{-1}$ . Також було показано, що відпал  $\text{CaWO}_4$  в азоті майже не впливає на пропускання (при температурах відпалу  $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ ), але викликає зменшення інтенсивності зеленої смуги люмінесценції, що може бути пов'язано із входженням азоту у ґратку кристала.

Метою цієї роботи було подальше дослідження впливу відпалів на люмінесцентні властивості вольфрамату кальцію, при збудженні люмінесценції синхротронним випромінюванням.

### Методика експерименту

Великорозмірні ( $\varnothing 65\text{ мм}$ , довжина циліндричної частини  $100\text{ мм}$ ) монокристали  $\text{CaWO}_4$  вирощували за методом Чохральського на ростових установках фірми PHYSITHERM (Франція) з індукційним нагріванням та автоматичним контролем маси кристала. Вирощування виконувалось у іридієвих тиглях в потоці аргону з невеликим (до 2 %) вмістом кисню. Для вирощування використовувалась сировина кваліфікації ОСЧ у вигляді оксиду вольфраму та карбонату кальцію. Після росту кристали піддавали 12-годинному відпалу на повітрі при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Зразки для досліджень мали розміри  $10\times 10\times 1\text{ мм}^3$  і були вирізані з однієї пластини. Варто зазначити, що однорідність оптичних властивостей матеріалу по площі шайби становила не гірше ніж 2 %. Зразки відпалювали в атмосферах кисню, азоту, водню та у вакуумі. Відпал у водні здійснювалося у проточній системі, а відпал в інших атмосферах – в закритій системі в кварцових ампулах. Після відпалу ампули загартовувались охолодженням на повітрі до кімнатної температури. Тиск газу в ампулі при температурі відпалу становив  $1.2\text{--}1.5\text{ атм}$ . Температура відпалу становила від  $600$  до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , а тривалість процесу – 4 год за кожної температури.

Спектри люмінесценції вимірювали у Гамбурзькій синхротронній лабораторії (HASYLAB, станція SUPERLUMI) за температури  $9\text{ К}$ . З урахуванням зі спектрів збудження люмінесценції під час експериментів застосовували дві довжини хвилі збудження –  $230\text{ нм}$  ( $5.4\text{ еВ}$ ) для дослідження високоенергетичної люмінесценції ( $2.9\text{ еВ}$ ) та  $280\text{ нм}$  ( $4.4\text{ еВ}$ ) для низькоенергетичної ( $2.3\text{ еВ}$ ). Всі експерименти були виконані протягом однієї інжекції синхротронного кільця. Одержані інтенсивності нормовані на струм пучка синхротрона. Використаний підхід дає змогу порівнювати не тільки положення, але й інтенсивності люмінесценції.

Спектри свічення всіх зразків апроксимували гауссовими кривими. Параметри апроксимації смуги люмінесценції при збудженні довжиною хвилі  $230\text{ нм}$  наведено в табл. 1, де  $E_{max}$  – положення максимуму люмінесценції,  $I_{max}$  – відносна інтенсивність у максимумі,  $HW$  – напівширина піку.

### Результати і обговорення

Спектри люмінесценції наведено на рис. 1. Збудження при різних довжинах хвиль допомогло розділити високоенергетичну (збудження  $230\text{ нм}$ ) та низькоенергетичну (збудження  $280\text{ нм}$ ) складові люмінесценції. Це дало змогу проаналізувати поведінку центрів, відповідальних за "блакитну" та "зелену" люмінесценцію; записати спектри збудження та проаналізувати вплив відпалів на збудження обох смуг свічення окремо.

Як видно з рис. 1, а та табл. 1, максимум "блакитного" випромінювання при збудженні довжиною хвилі  $230\text{ нм}$  для зразків, відпалених в кисневій та азотній атмосферах дещо зміщений в бік нижчих енергій порівняно зі зразками, відпаленими у вакуумі та водні. Найбільша інтенсивність люмінесценції спостерігається для зразка, відпаленого в азотному середовищі, а найнижча – після відпалу у вакуумі.

**Параметри спектрів люмінесценції вольфрамату кальцію при збудженні з  $\lambda=230$  нм**

Атмосфера та температура відпалу	$E_{\max}$ , eV	$I_{\max}$ , a.u.	HW, eV
O <sub>2</sub> , 1200 °C	2.833	117.43	0.534
O <sub>2</sub> , 900 °C	2.869	130.27	0.545
N <sub>2</sub> , 1200 °C	2.877	147.62	0.544
Вихідний зразок	2.879	0.563	
H <sub>2</sub> , 600 °C	2.882	136.32	0.551
Вакуум, 1200 °C	2.895	100.65	0.553

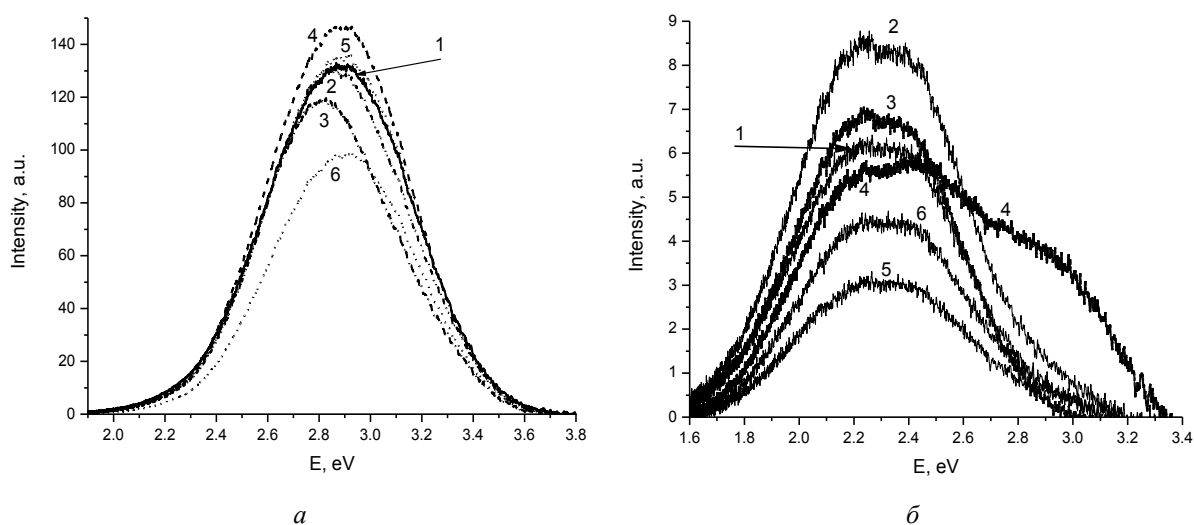


Рис. 1. Спектри люмінесценції вольфрамату кальцію при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 230 нм (а) та 280 нм (б). (1 – вихідний зразок, 2 – відпалений в атмосфері кисню за 900 °C, 3 – відпалений в атмосфері кисню за 1200 °C, 4 – відпалений в атмосфері азоту за 1200 °C, 5 – відпалений в атмосфері водню за 600 °C, 6 – відпалений у вакуумі за 1200 °C)

Особливістю спектрів низькоенергетичної ("зеленої") люмінесценції (рис. 1 б) є значно більші відносні зміни інтенсивності зразків, які пройшли різний відпал. Найвища інтенсивність спостерігалась для зразка, відпаленого в кисні за 900 °C, а найменша – для зразків після відпалу у вакуумі та водні. Особливо треба відзначити, що для зразка, що пройшов відпал в азоті, при збудженні з  $\lambda=280$  нм, на відміну від інших зразків, спостерігається наявність істотної "блакитної" складової люмінесценції (крива 4, рис. 1 б).

Сьогодні найрозповсюдженішою для вольфраматів зі структурою шеєліту є модель, у якій центри "блакитної" люмінесценції ототожнюються з регулярними групами  $WO_4$  – центрами автолокалізації екситонів, тоді як "зелена" смуга пов'язується з нестачею кисню і утворенням комплексів  $WO_3$  [8, 9].

Низька інтенсивність смуги люмінесценції з максимумом 2.8 eV після відпалу у вакуумі може бути інтерпретована зменшенням кількості регулярних  $WO_4$  центрів внаслідок утворення вакансій кисню в кристалах  $CaWO_4$ . Однак незрозумілою є порівняно висока інтенсивність емісії зразка, відпаленого у водні, адже відпал у водні також повинен приводити до зростання кількості вакансій кисню. Дещо нижча інтенсивність свічення для зразків, відпалених в атмосфері кисню за 900 °C та 1200 °C, порівняно з вихідним зразком, могла би бути пояснена реабсорбцією випромінювання, центрами, смуги поглинання яких спостерігались в області  $25000\text{ cm}^{-1}$  та  $32000\text{ cm}^{-1}$  [7], але, враховуючи невелику глибину проникнення збуджуючого світла, це видається малоімовірним.

Оскільки "зелене" свічення пов'язується з наявністю комплексів  $WO_3$ , можна було б очікувати зростання інтенсивності "зеленої" смуги люмінесценції після відпалу у вакуумі та водні, внаслідок збільшення концентрації кисневих вакансій та придушення цієї дефектної люмінесценції для зразків, підданих відпалам у кисні. Однак, як видно з рис. 1 б, картина є діаметрально протилежною. Це можна би було пояснити великою енергією утворення кисневих вакансій в цьому матеріалі [10] та, відповідно, невеликою їх концентрацією після відпалів, однак смуга свічення зразка, відпаленого у кисні при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , є майже на 50% інтенсивнішою порівняно із вихідним зразком. Пояснити таке зростання, базуючись на цій моделі центрів свічення, ми не можемо. Треба зазначити, що хоча ця модель сьогодні є найпоширенішою, існують інші погляди на природу центрів "зеленої" люмінесценції [3–6]: наприклад, центри  $MoO_4$ , центри, пов'язані з міжвузловинним киснем, включення моноклінної фази у вольфрамату свинцю. Зробити висновок про коректність цих припущень, зважаючи на наші результати, неможливо, і це питання потребує подальших досліджень. Невідповідність отриманих нами результатів зазначеним моделям люмінесценції підкреслюється даними, наведеними в табл. 2.

Таблиця 2

**Очікувані, згідно з моделлю центрів люмінесценції [8, 9], та експериментальні зміни інтенсивності люмінесценції для зразків після відпалів в різних атмосферах**

Атмосфера відпалу	"Синя" смуга (регулярні комплекси $WO_4$ )		"Зелена" смуга (комплекси $WO_3$ з нестачею кисню)	
	Очікується	Спостерігалось	Очікується	Спостерігалось
Кисень	↑	↓	↓	↑
Азот	?	↑	?	↓ (з особливістю)
Водень	↓	↑	↑	↓
Вакуум	↓	↓	↑	↓

На рис. 2 наведено спектри збудження люмінесценції, яка спостерігалась на різних довжинах хвиль для вихідного зразка (рис. 2, а) та зразка, відпаленого в азоті (рис. 2, б). Картина для інших досліджуваних зразків залишається загаломсхожою.

Загальною для спектрів є наявність чотирьох областей збудження – край фундаментального поглинання – 4.7 eV; переходи зона–зона в області 4.7–5.5 eV та широка смуга в діапазоні 6–8 eV, в якій можна виділити два максимуми в області ~6.2 eV та ~7 eV. Спектри збудження в районі 6–8 eV (рис. 2, криві 1 і 2, рис. 3, б та 4) можуть бути інтерпретовані на основі даних про спектри відбивання [11] як переходи з перенесенням заряду за схемою  $O2p - W5d$  (смуги з максимумом 6.2 eV та 7.3 eV) всередині комплексу  $WO_4$ , що підтверджує природу "блакитної" люмінесценції як власної, пов'язаної з оксианіоном  $WO_4$ .

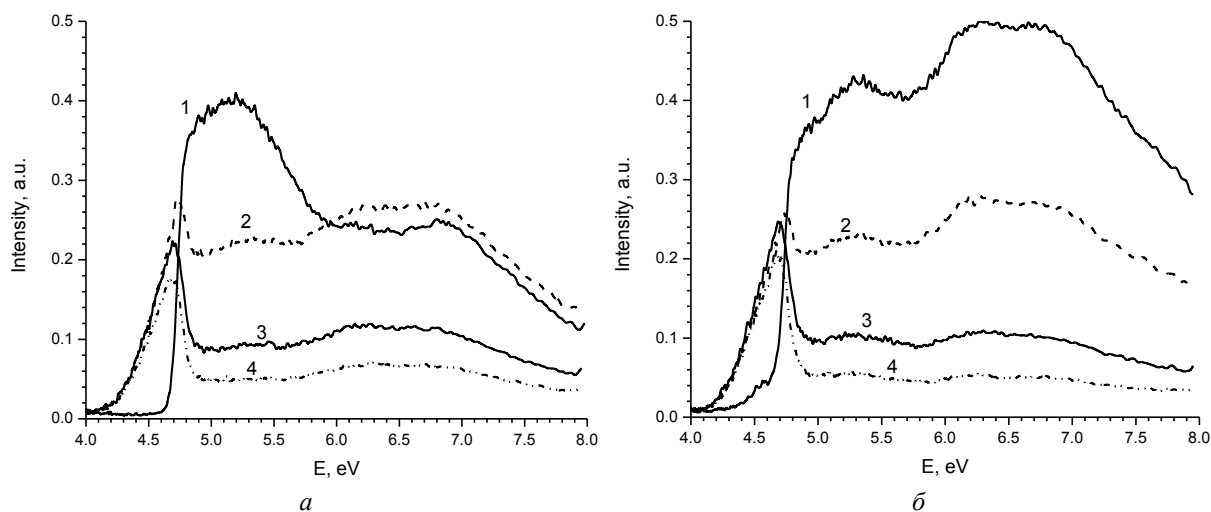


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції при реєстрації на 380 нм (3.3 eV) (1), 520 нм (2.4 eV) (2), 550 нм (2.3 eV) (3) та 570 нм (2.2 eV) (4) для вихідного зразка (а) та зразка, відпаленого в атмосфері азоту за  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (б)

Збудження низькоенергетичного свічення, на відміну від збудження основної "блакитної" люмінесценції, відбувається насамперед у вузькому околі поблизу краю фундаментального поглинання (4.7 eV) за відсутності помітного збудження в області зона-зонних переходів (4.7–5.5 eV) та має широкі хвости в забороненій зоні (в околі 4.2–4.7 eV) і загалом є менш інтенсивне.

Отримані нами спектри збудження "дефектної" люмінесценції (рис. 3) добре узгоджуються зі схемою зміни конфігураційних кривих центрів люмінесценції залежно від їх типу:  $WO_4$ ,  $WO_3$  чи  $WO_3$  + дефект Френкеля [1], а саме: у разі появи дефектів край збудження зміщується в більш довгохвильову область, що пов'язано зі зменшенням енергії, необхідної для збудження, та збільшенням стокового зсуву. Окрім того, з аналізу спектрів випливає, що збудження низькоенергетичної люмінесценції спостерігається переважно у вузькому околі поблизу краю фундаментального поглинання з незначним внеском зона-зонних переходів та електронних переходів в оксианіоні.

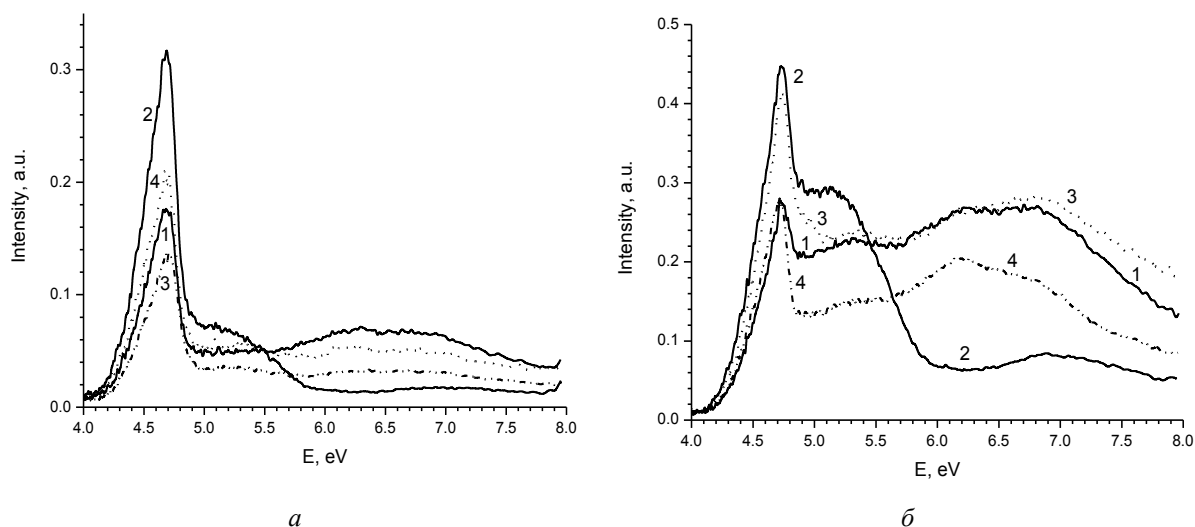


Рис. 3. Спектри збудження люмінесценції при реєстрації на 570 нм (2.2 eV) (а) для вихідного зразка (1), та зразків, відпалених в атмосферах кисню за 1200 °С (2), водню (3) та азоту (4); та люмінесценції з максимумом при 520 нм (2.4 eV) (б) вихідного зразка (1), та зразків, відпалених в атмосферах кисню за 900 °С (2), 1200 °С (3) та у вакуумі (4) (спектр збудження зразка, відпаленого в атмосфері азоту, практично збігається з таким для вихідного зразка)

Високоенергетичне свічення найефективніше збуджується в області зона-зонних переходів та у смугу 6–8 eV. Спектри збудження "блакитної" люмінесценції наведено на рис. 4. Спектри збудження люмінесценції кристалів, що пройшли різні відпали, відрізняються як формою, так і інтенсивністю.

Як видно (рис. 4, а), відпал в атмосфері кисню за 900 °С приводить до зростання інтенсивності збудження в зону провідності (крива 2), а відпал у цій самій атмосфері за 1200 °С – до зникнення структури спектра в цій області (4.8–5.5 eV) з характерним залишковим піком в околі 4.8 eV (крива 3). Також спостерігається різниця в структурі збудження в області електронних переходів у оксианіоні (6–8 eV). Як було показано в роботі [7], в спектрах зразків, відпалених у кисні, зі зростанням температури відпалу спостерігається перерозподіл між двома смугами індукованого поглинання, що може бути пояснено або послідовним заповненням киснем двох нееквівалентних міжвузловинних позицій в кристалічній ґратці, або ж зміною зарядового стану міжвузловинного кисню зі збільшенням температури відпалу. В будь-якому разі це впливає на енергетичну структуру молекулярного комплексу  $WO_4$ , про що свідчать спектри на рис. 4, а.

Дослідженнями енергетичної структури кристалів показано [10, 12], що стеля валентної зони утворена переважно 2р станами кисню, з незначним внеском станів кальцію і з нехтовно малим впливом від оболонки вольфраму. Зони провідності групуються в дві підзони, утворені переважно зі станів 5d вольфраму, нижча підзона утворена з e молекулярних орбіталей, тоді як верхня

утворюється  $t_2$  орбіталами. Вакансії кисню утворюють рівні поблизу дна зони провідності і рівень Фермі розміщений посередині між цими рівнями і дном зони провідності. Міжвузловинний кисень створює рівні, які потрапляють на край валентної зони, що зумовлює збільшення густини станів поблизу стелі валентної зони.

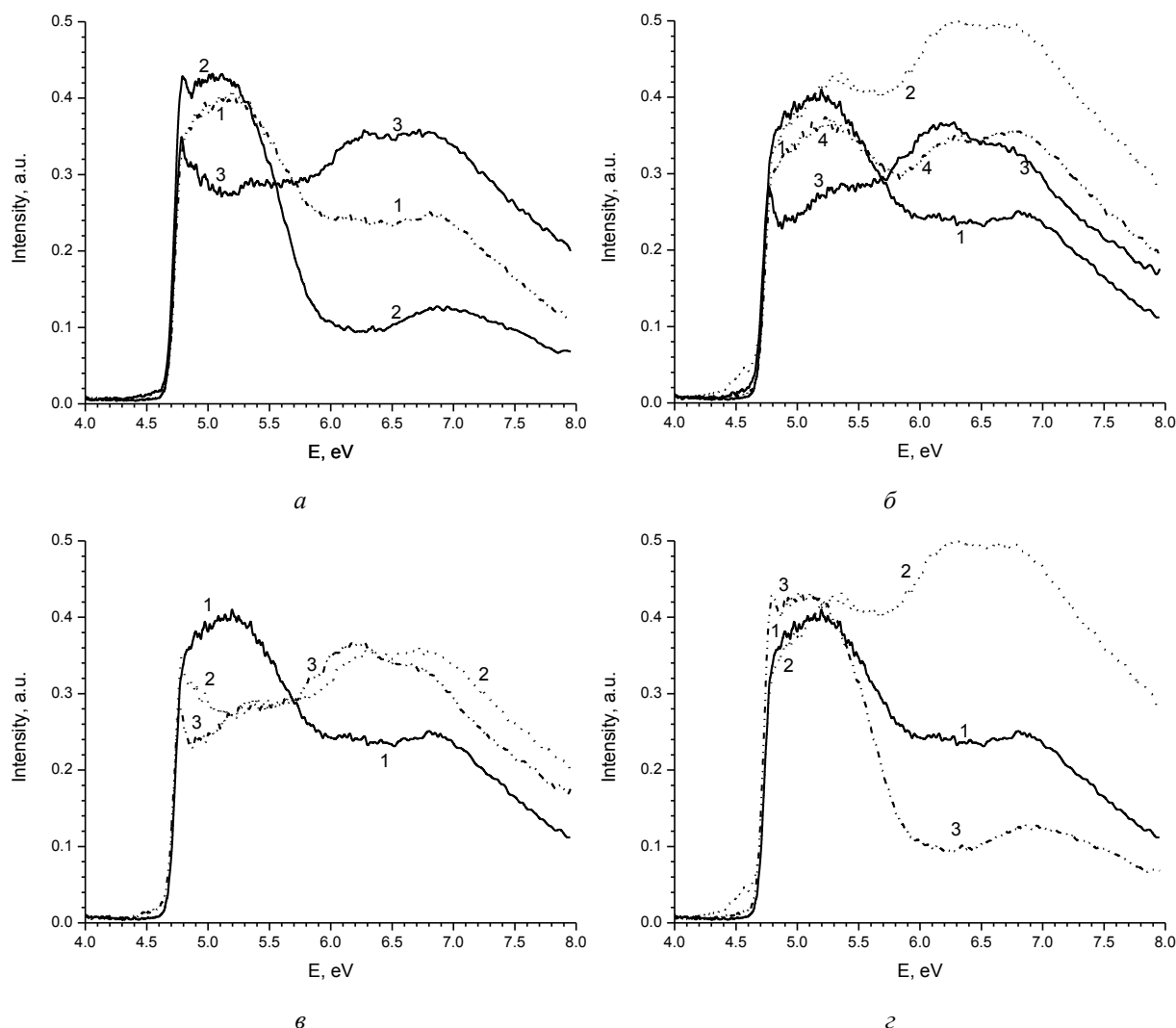


Рис. 4. Спектри збудження люмінесценції з максимумом при 380 нм (3.3 eV): а – вихідний зразок (1), та зразки, відпалені в атмосфері кисню за 900 °С (2) і 1200 °С (3); б – вихідний зразок (1), та зразки, відпалені в атмосферах азоту (2), у вакуумі (3) та водні (4); в – вихідний зразок (1), та зразки, відпалені в атмосфері кисню за 1200 °С (2) та у вакуумі (3); г – вихідний зразок (1), та зразки, відпалені в атмосферах азоту (2) та кисню за 900 °С (3)

Імовірно, що подібна ситуація виникає у разі входження азоту у підґратку кисню (акцепторні властивості азоту добре досліджені, наприклад, для  $ZnO$  [13]). Тим самим це може спричиняти стабілізацію дірок, що формують автолокалізовані екситони, випромінювальний розпад яких вважається відповідальним за природу сцинтиляцій у вольфраматах.

Як видно з рис. 4, б, г, відпал в атмосфері азоту приводить до зсуву краю збудження "блакитної" люмінесценції в область більших довжин хвиль. Більше того, це єдиний варіант обробки, після якого спостерігалась емісія з максимумом як в околі 2.3 eV, так і 2.8 eV при збудженні на довжині хвилі 280 нм (рис. 1, б). Такий результат ми пов'язуємо із входженням азоту в ґратку вольфрамату кальцію з подальшим заліковуванням вакансій кисню. На наш погляд, відбуваються такі процеси – зміна ступеня окислення вольфраму з 5+ до 6+ внаслідок заміщення атомом азоту вакансії кисню, що зумовлює утворення рівнів у забороненій зоні поблизу стелі валентної зони.

Отже, це приводить до ефективнішого збудження високоенергетичної люмінесценції (рис. 1, а) та до деякого зниження інтенсивності низькоенергетичної (рис. 1 б) завдяки перебудові енергетичної структури комплексу  $WO_4$ . Це дає змогу вважати відпал в атмосфері азоту поряд із відпалом в атмосфері кисню (за оптимальних умов) можливим засобом покращання сцинтиляційних параметрів вольфрамату кальцію через управління підсистемою точкових дефектів.

Як тривалий відпал в кисні за 1200 °С, так і відпал у вакуумі, незважаючи на різницю в спектрах оптичного поглинання [7], призводять до зменшення інтенсивності збудження в зону провідності (область 4.8–5.5 еВ) порівняно з вихідним зразком (рис. 4, в). Однак після таких відпалів зростає інтенсивність електронних переходів всередині комплексу  $WO_4$ . Така картина, на нашу думку, може бути пов'язана з перебудовою енергетичної структури оксианіона під дією великої концентрації дефектів – як міжвузловинного кисню, так і вакансій кисню.

### Висновки

Виконано люмінесцентні дослідження з використанням синхротронного випромінювання кристалів вольфрамату кальцію після відпалів за різних умов та отримано спектри збудження як високоенергетичної (2.8 еВ), так низькоенергетичної (2.3 еВ) складових люмінесценції.

Показано, що азот може входити в ґратку кристалів  $CaWO_4$ , заміщуючи кисень та заліковуючи кисневі вакансії, утворюючи акцепторні рівні в забороненій зоні.

Встановлено підвищення ефективності збудження і емісії "блакитної" (2.8 еВ) люмінесценції після відпалів в атмосферах кисню та азоту внаслідок стабілізації дірки при формуванні автолокалізованих екситонів через утворення рівнів поблизу стелі валентної зони такими дефектами, як міжвузловинний кисень та атом азоту в підґратці кисню.

**Подяки.** Дослідження виконувались у межах теми ДБ "Катіон" та за часткової підтримки проекту П-02-067.

1. *Annenkov A.A., Korzhik M.V., Lecoq P. // NIM A. – Vol. 490 (2002). – P. 30–50.*
2. *Nikl M. // Phys. Stat. Sol. (a). – Vol. 178 (2000). – P. 595–620.*
3. *Qi Z., Shi C., Zhou D. et al. // Physica B. – Vol. 307 (2001). – P. 45–50.*
4. *Liu F.X., Zhang X.Y., Zhao J.M. et al. // NIM A. – Vol. 426 (1999). – P. 464–468.*
5. *Han B., Feng X., Hu G. et al. // J.Appl.Phys. – Vol. 86 (1999). – P. 3571–3575.*
6. *Nikl M., Nitsch K., Hybler J. et al. // Phys.Stat.Sol. (b). – Vol. 196 (1996), P. K7–K10.*
7. *Yakovyna V., Matkovskii A., Sugak D. et al. // Radiation Measurements. – Vol. 38 (2004). – P. 401–404.*
8. *Groening J.A., Blasse G. // J.Sol.St.Chem. – Vol. 32 (1980). – P. 9–20.*
9. *Van Loo W. // Phys.Stat.Sol. (a). – Vol. 28 (1975). – P. 227–235.*
10. *Abraham Y.B., Holzwarth N.A.W., Williams R.T., Matthews G.E. // Phys.Rev. B. – Vol. 64 (2001). – P. 245109.*
11. *Kamenskikh I.A., Kolobanov V.N., Mikhailin V.V. et al. // NIM A. – Vol. 470 (2001). – P. 270–273.*
12. *Williams R.T., Zhang Y.C., Abraham Y., Holzwarth N.A.W. // invited paper presented by R.T.Williams at the SCINT99 conference in Moscow, Aug. 1999.*
13. *Carlos W.E., Glaser E.R., Look D.C. // Physica B. – Vol. 308-310 (2001). – P. 976–979.*