

УДК 535.37; 548.4;

ВПЛИВ ДОМІШКИ ХРОМУ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $ZnWO_4$

Л. Костик, А. Лучечко, С. Новосад

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
Україна, 79000, Львів, вул. Університетська, 1
kostyk@electronics.lnu.edu.ua*

Наведено спектри світіння монокристалів $ZnWO_4$ у разі оптичного та рентгенівського збуджень, а також криві термостимульованої люмінесценції. З розглянутих літературних даних та отриманих результатів випливає, що матрична люмінесценція $ZnWO_4$ зумовлена автолокалізованими і локалізованими на дефектах екситонами. Спектри збудження кристалів $ZnWO_4 : Cr$ та $ZnWO_4$ під час реєстрації люмінесценції на 480 нм представлені широкою смугою в УФ ділянці спектра та максимумом в околі 320 нм, що відповідає краю фундаментального поглинання, відповідно. Криві термостимульованої люмінесценції кристалів $ZnWO_4$ та $ZnWO_4 : Cr$ представлені набором максимумів у температурному інтервалі 160–300 К. Для номінально чистого кристала $ZnWO_4$ виконано розклад кривої термостимульованої люмінесценції на елементарні максимуми. З використанням “методу початкового зростання”, який припускає незалежність збільшення початкової інтенсивності піка термостимульованої люмінесценції від механізму рекомбінації, розраховано енергії активації елементарних максимумів. У кристалах з домішкою хрому простежується виникнення додаткового максимуму термостимульованої люмінесценції в околі 270 К, який може бути пов’язаний з утворенням електронних центрів Cr^{3+} .

Ключові слова: кристали $ZnWO_4:Cr$, спектри збудження, рентгено- та фотолюмінесценція, термостимульована люмінесценція, центри захоплення, енергія активації.

Вольфрамат цинку $ZnWO_4$ є перспективним сцинтиляційним матеріалом, який забезпечує високу ефективність реєстрації за невеликих розмірів кристала. Сцинтилятори $ZnWO_4$ використовують у томографії, рентгенівських сканувальних установках, у ході реєстрації нейтронних потоків [1–3]. Останніми роками простежується щораз більший інтерес до вольфраму цинку як до сцинтилятора для реєстрації темної матерії і подвійного бета-розпаду [4,5]. За кімнатної температури сцинтилятор $ZnWO_4$ має досить високий світловий вихід люмінесценції з максимумом близько 490 нм і часом загасання у мікросекундному діапазоні. Смуга випромінювання $ZnWO_4$ добре корелює з областю чутливості сучасних реєструвальних пристроїв. Проте характеристики цих кристалів не повністю задовольняють технічні вимоги. До недоліків кристалів $ZnWO_4$ належить великий час післясвітіння. Повільне загасання сцинтиляцій, зумовлене наявністю структурних та домішкових дефектів обмежує його застосування у випадках, коли потрібні великі швидкості реєстрації. Неконтрольовані домішки в кристалічній матриці $ZnWO_4$, будучи точковими дефектами структури, приводять до мікроспотворень структури, створюючи центри домішкового світіння і неактивного пере захоплення енергії у збу-

дженій ґратці, а також до утворення центрів захоплення – діркових і електронних пасток. Удосконалення сцинтилятора $ZnWO_4$ виконують введенням різних домішок, оптимізації технології отримання, виготовлення плівок та керамік.

Нижче наведено результати дослідження люмінесценції в разі збудження оптичними фотонами та Х-квантами, а також термостимульованої люмінесценції монокристалів $ZnWO_4$, $ZnWO_4:Cr$ з метою отримання додаткової інформації для з'ясування природи локальних рівнів захоплення носіїв заряду і особливостей рекомбінаційних процесів у цих матеріалах.

Для дослідження використовували кристали $ZnWO_4$, $ZnWO_4:Cr$, вирощені методом Чохральського [6]. Вольфрамат цинку кристалізується у структурі вольфраміту (моноклінна сингонія, просторова група P2/C). Під час вирощування кристала $ZnWO_4:Cr$ домішку хрому вводили в шихту у вигляді оксиду Cr_2O_3 . Вміст домішки Cr змінювали від 0,01 до 0,5 мол.%. Зразки товщиною 1 мм отримували сколюванням кристала у площині (100).

Спектри рентгенолюмінесценції (РЛ) досліджували за допомогою установки на основі кварцового монохроматора СФ-4А. Рентгенівське збудження проводили через берилієве вікно криостата мікрофокусною рентгенівською трубкою з мідним антикатодом, яка працювала за напруги 45 кВ та струму 0,3 мА. Спектри коригували з урахуванням чутливості ФЕП-22 та монохроматора. Термовисвічування реєстрували в лінійному режимі нагрівання зі швидкістю зміни температури $0,2 \text{ K}\times\text{s}^{-1}$. Криві термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) записували як в інтегральному режимі, так і з виділенням різних спектральних ділянок за допомогою відповідних скляних світлофільтрів. Дослідження спектрально-люмінесцентних характеристик виконували на спектрофлуориметрі СМ 2203, призначеному для вивчення спектрів збудження і випромінювання люмінесценції в діапазоні 220–820 нм.

У разі стаціонарного рентгенівського збудження спектр світіння неактивованого $ZnWO_4$ за кімнатної температури має широкую неелементарну смугу в спектральній ділянці 400–700 нм з максимумом поблизу 490 нм (рис. 1). Зниження температури до 85 К приводить до незначного зменшення напівширини спектра рентгенолюмінесценції.

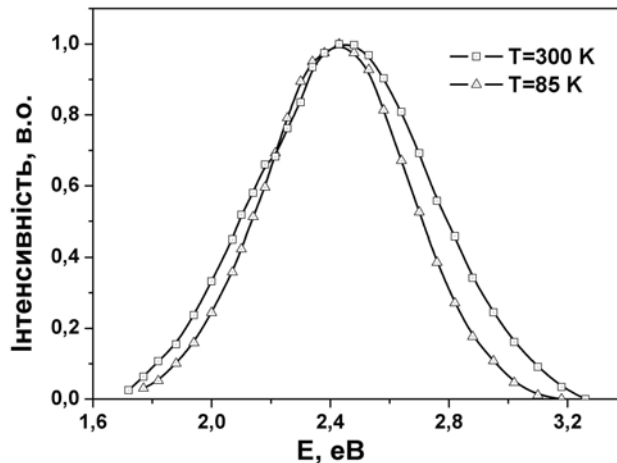


Рис. 1. Спектри люмінесценції кристала $ZnWO_4$ у разі збудження Х-променями за температур 85 та 300 К.

У випадку оптичного збудження також простежується широкосмугова люмінесценція в спектральній ділянці 375–650 нм, максимум якої зсунутий у короткохвильову ділянку приблизно на 20 нм відносно спектра рентгенолюмінесценції (рис. 2). Як бачимо з рис. 2, основний максимум цієї смуги розміщений на $\lambda_m = 460$ нм (2,7 еВ). Відомо, що смуга люмінесценції ZnWO_4 є суперпозицією декількох елементарних смуг, відносна інтенсивність яких залежить від умов кристалізації, чистоти шихти і відхилень від стехіометричного складу [1, 2, 7, 8]. На рис. 2 штриховими лініями показано розклад смуги світіння на елементарні складові. Спектр складається з двох основних компонент з максимумами 440 (2,84 еВ) та 480 (2,59 еВ) нм, а також порівняно слабкого світіння близько 600 нм (2,04 еВ). Зсув спектрів рентгено- і фотолюмінесценції один щодо одного, очевидно, пов'язаний зі зміною співвідношення відносного внеску елементарних смуг випромінювання внаслідок зменшення інтенсивності смуги 480 нм у разі високоенергетичного збудження.

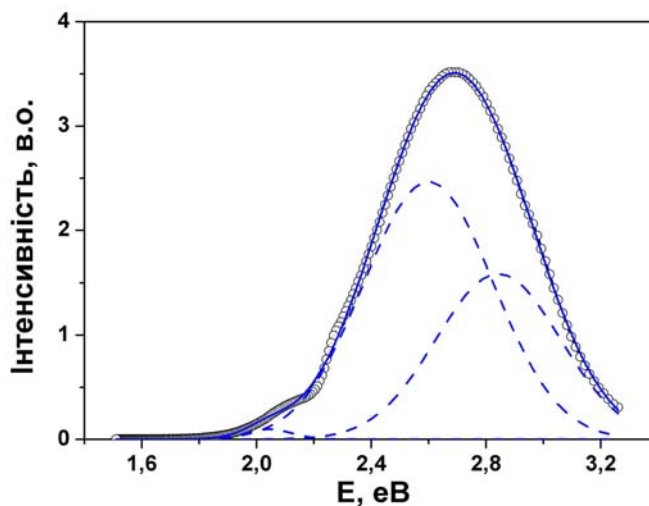


Рис. 2. Спектри люмінесценції кристала ZnWO_4 за температури 300 К у разі збудження фотонами з довжиною хвилі 276 нм. Штриховою лінією позначено розклад спектра світіння на елементарні смуги у вигляді гаусіанів.

Легування ZnWO_4 хромом призводить до послаблення світіння матриці і появи широкої електрон-фононої смуги люмінесценції йонів Cr^{3+} у “червоній” ділянці спектра з максимумом близько 900–1 000 нм (перехід ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$), інтенсивність якої корелює з вмістом домішки хрому в кристалах.

Спектр збудження люмінесценції 480 нм неактивованого ZnWO_4 при 295 К має інтенсивний максимум на 310 нм у ділянці довгохвильового краю власного поглинання. Спектр збудження люмінесценції 480 нм у $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}$ при 295 К містить основний максимум близько 270 нм та перегин при 310 нм у ділянці довгохвильового краю власного поглинання (рис. 3). Аналогічні особливості характерні для спектрів збудження інших елементарних смуг світіння. Отримані результати з дослідження люмінесценції $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}$ узгоджуються з даними праці [9,10], де досліджено низькотемпературну люмінесценцію кристалів CdWO_4 у разі синхротронного та оптичного збуджень.

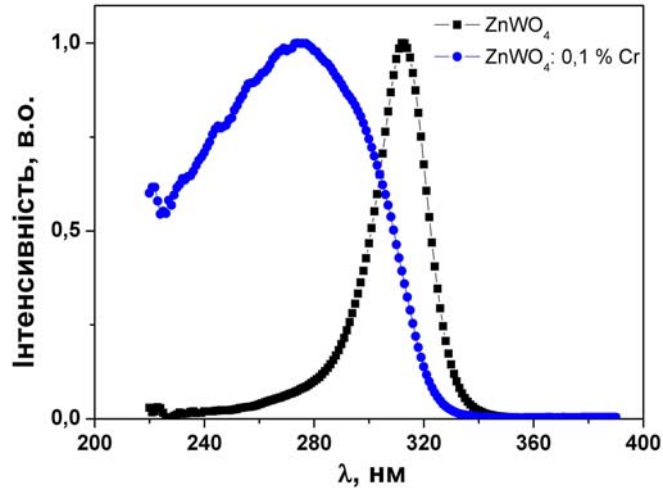


Рис. 3. Спектри збудження світіння 480 нм кристалів ZnWO_4 та $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}$ при 300 К.

На рис. 4 показано криві ТСЛ номінально чистих зразків ZnWO_4 після рентгенівського опромінення протягом 10 хв за температури рідкого азоту. На кривій ТСЛ у випадку інтегрального режиму реєстрації простежуються основний максимум 175 К і низка слабших за інтенсивністю максимумів у температурному інтервалі 180–270 К (див. рис. 4). З аналізу кривої ТСЛ кристалів ZnWO_4 , отриманої під час реєстрації люмінесценції в синьо-зеленій (через фільтр СЗС-22), можна зробити висновок, що спектральний склад максимуму 175 К головню представлений смугою власного синьо-жовтого світіння, тоді як у складі світіння більш високотемпературних піків ТСЛ ($T > 200$ К) може проявлятися і довгохвильове світіння дефектних центрів. Тобто в процесі термовисвічування в максимумі 175К беруть участь власні центри рекомбінації, а для більш високотемпературних максимумів можлива участь інших центрів рекомбінації. Отримані дані узгоджуються з результатами, наведеними у [6].

Для визначення параметрів локальних рівнів, які проявляються в піках ТСЛ, проводили апроксимацію і розклад кривої ТСЛ на складові – елементарні піки ТСЛ для мономолекулярної кінетики. Для визначення E_a використано також “метод початкового зростання”, який припускає незалежність зростання початкової інтенсивності піка ТСЛ від механізму рекомбінації (лінійний і квадратичний випадки). Результати оцінки енергій термічної активації E_a елементарних піків ТСЛ наведено в таблиці.

Криві ТСЛ активованих хромом зразків реєстрували як в інтегральному режимі, так і через фільтр ІКС-3, який відповідає ділянці активаторного світіння хрому. Крива ТСЛ зразка з концентрацією домішки 0,01 мол. % представлена максимумами близько 200 та 220 К і додатковим порівняно з номінально чистим кристалом ZnWO_4 піком ТСЛ 270 К, на фоні якого максимум 257 К практично не виділяється (рис. 5, крива а). Зі збільшенням концентрації домішки Cr від 0,01 до 0,5 мол. % пропорційно зростає відносна амплітуда максимуму 270 К порівняно з інтенсивністю низькотемпературних піків, які спостерігали також у неактивованому кристалі, і форма кривої ТСЛ стає більш розмитою на низькотемпературній ділянці. Уведення домішки хрому у кристал ZnWO_4 приводить до зникнення низькотемпературного максимуму 175 К.

Значення енергії активації ТСЛ кристала $ZnWO_4$ отримані методом початкового зростання

T, K	E_a, eV
175	0,29
205	0,2
229	0,34
257	0,46
270	0,58

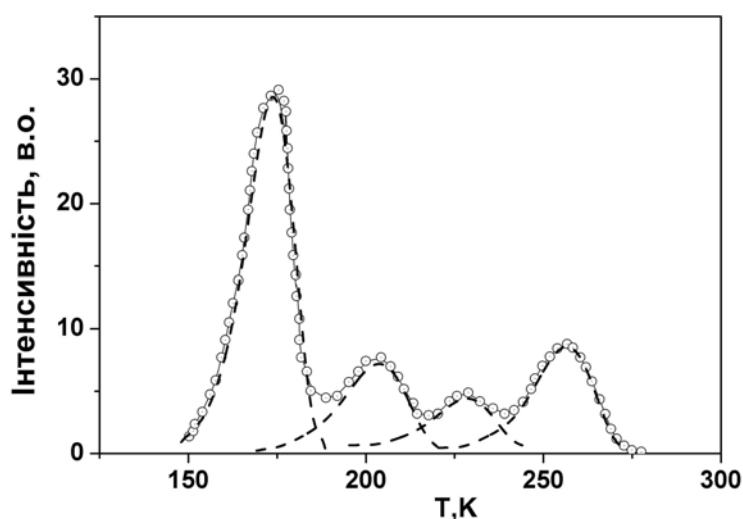


Рис. 4. Крива ТСЛ номінально чистого зразка $ZnWO_4$ після рентгенівського опромінення протягом 10 хв за температури рідкого азоту.

Штриховою лінією позначено розклад кривої ТСЛ на елементарні максимуми ТСЛ.

З аналізу отриманих експериментальних результатів та даних літератури [2, 7–9] випливає, що типова смуга власного світіння з максимумом 480 нм, яка є основною у спектрі РЛ, зумовлена випромінювальним розпадом екситонів, автолокалізованих на оксіаніонному комплексі WO_6^- . Спостережувані аналогічні особливості в спектральних характеристиках люмінесценції досліджених кристалів $ZnWO_4$ та ізоструктурних кристалів $CdWO_4$ [8, 9] дають підстави вважати, що елементарні смуги гаусової форми з максимумами близько 440 і 600 нм пов'язані з випромінюванням в оксіаніонних групах, локалізованих біля дефектних комплексів, що містять катіонні та аніонні вакансії, відповідно.

Враховуючи, що спектри збудження люмінесценції кристалів $ZnWO_4$ і $CdWO_4$ подібні, та дотримуючись погляду, висловленого в [7, 9, 11–13] відносно природи смуг збудження в скінтіляторах $PbWO_4$ та $CdWO_4$, можна припустити, що в досліджуваних кристалах під час збудження оптичним випромінюванням з довжиною хвилі 310 нм переважно відбуваються оптичні переходи, пов'язані з перенесенням заряду від кисню в зону провідності на стани вольфраму, що призводить до ефективного створення екситонів, автолокалізованих на комплексах WO_6^- . У разі збудження в зону фундаментального

поглинання фотонами з довжиною хвилі близько 270 нм люмінесценція матриці кристала виникає під час попереднього зв'язування електрона і дірки в екситон.

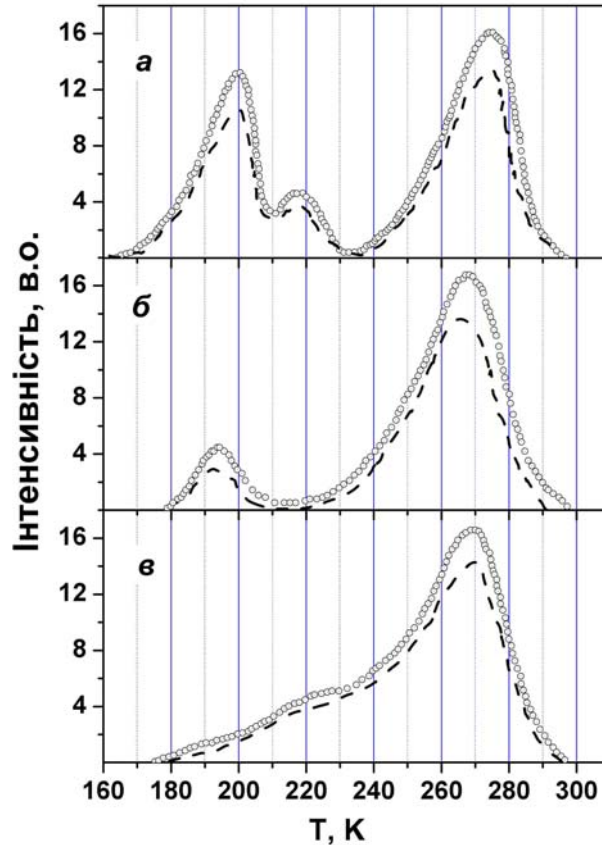


Рис. 4. Криві ТСЛ кристалів $ZnWO_4$ з різною концентрацією Cr^{3+} після рентгенівського опромінення протягом 10 хв за температури рідкого азоту (*a* – 0,01 % Cr; *б* – 0,1 % Cr; *в* – 0,5 % Cr). Штриховою лінією позначено криві ТСЛ активованих хромом зразків, зареєстровані через фільтр ІКС-3, який відповідає ділянці активаторного світіння.

Уведення домішки тривалентного хрому в кристал $ZnWO_4$ приводить до зменшення інтенсивності власної люмінесценції, що можна пояснити перепоглинанням матричного випромінювання іонами Cr^{3+} . Аналогічний ефект спостерігали автори праці [10].

З літератури відомо [6, 14], що повільні компоненти світіння вольфраматів виникають за наявності пасток, що виявляються в піках ТСЛ за температур $T > 200$ К, причому ці максимуми випромінюють у довгохвильовій “червоній” ділянці спектра. У досліджуваних кристалах $ZnWO_4$ такі пастки виявляються в піках ТВ в околі 200, 220 та 270 К з випромінюванням у ділянці спектра активаторного світіння Cr^{3+} . Це засвідчує, що випромінювальна рекомбінація у разі вивільнення носіїв з центрів захоплення, відповідальних за ці піки ТСЛ, проходить через ті ж центри Cr^{3+} , що і в режимі стаціонарної рентгено- і фотолюмінесценції. Водночас низькотемпературні піки ТСЛ у ділянці 80–200 К з енергією активації порядку 0,3 еВ, які мають спектральний склад світіння,

аналогічний матричній люмінесценції (голубі центри випромінювання), пов'язують з власними структурними дефектами матриці [6]. До таких центрів можна зачислити максимум 175 К з глибиною залягання пасток, відповідальних за цей пік E_a , $\sim 0,29$ еВ, який спостерігали у досліджуваних зразках

Іони Cr^{3+} входять у кристалічну структуру $ZnWO_4$, заміщуючи катіонні позиції Zn^{2+} , що потребує компенсації надлишкового ефективного позитивного заряду домішки. Оскільки досліджувані кристали вирощували без уведення іона-компенсатора, то проблему компенсації надлишкового додаткового заряду можна було вирішити утворенням однієї вакансії Zn^{2+} (V_{Zn}) на два йони Cr^{3+} у випадку нелокальної компенсації надлишкового заряду. Локальна компенсація заряду відбувається вакансією цинку з локалізованою на ній однією діркою, що відповідає утворенню нейтрального асоціату. Рекомбінація вільного електрона з діркою, локалізованою на такому центрі, переводить Cr^{3+} у збуджений стан. Перехід $(Cr^{3+})^*$ в основний стан супроводжується випромінюванням у ділянці спектра активаторного світіння.

Додатковий максимум ТСЛ при ~ 270 К, який виявляється в діапазоні концентрацій хрому 0,01–0,5 мол.% і амплітуда якого корелює з вмістом хрому, може бути пов'язаний з утворенням електронних центрів Cr^{3+e} . Спектральний склад цього піка ТСЛ відповідає активаторному світінню Cr^{3+} , а глибина залягання пасток, відповідальних за цей пік, становить $\sim 0,6$ еВ.

Аналогічний пік ТВ раніше спостерігали автори праці [3] в кристалах $CdWO_4$, він був пов'язаний з вивільненням електронів із центрів Cr^{3+e} . Враховуючи результати цієї праці, максимум ТСЛ при ~ 270 К можна пов'язати з термічним вивільненням електронів з центрів Cr^{3+e} з подальшим захопленням їх на рівнях Cr^{4+} . Унаслідок рекомбінації утворюється збуджений стан іона $(Cr^{3+})^*$, випромінювальна релаксація якого дає характерне світіння іонів Cr^{3+} . Інші максимуми в ділянці температур понад 200 К можуть бути пов'язані з наявністю фонових домішок, зокрема заліза.

Отже, з розглянутих експериментальних результатів і літературних даних випливає, що люмінесценція досліджених кристалів $ZnWO_4$ ефективно збуджується в ділянці довгохвильового краю фундаментального поглинання. Матрична люмінесценція зумовлена автолокалізованими і локалізованими на дефектах екситонами. В кристалах простежується інтенсивна ТСЛ в інтервалі температур 100–290 К. Додатковий максимум ТСЛ при ~ 270 К, який виявляється в діапазоні концентрацій хрому 0,01–0,5 мол.% і амплітуда якого корелює з вмістом хрому, пов'язаний з утворенням електронних центрів Cr^{3+e} .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Гринев Б. В.* Сцинтилляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Б. В. Гринев, В. Д. Рыжиков, В. П. Семиноженко. – Киев : Наук. думка, 2007. – 447 с.
2. *Глобус М. Е.* Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы / М. Е. Глобус, Б. В. Гринев. – Харьков : Акта, 2001.
3. *Nagornaya L. L.* Scintillators based on compound oxides for detection of ionic radiation / L. L. Nagornaya // Nucl. Tracks. Radiat. Meas. – 1993. – Vol. 21, N 1. – P. 15–18.
4. *Belli P.* Search for 2-beta processes in Zn^{64} with the help of $ZnWO_4$ crystal scintillator / P. Belli et al. // Phys. Lett. B – 2008. – Vol. 658. – P. 193–197.

5. *Vavykina I.* Development of cryogenic phonon detectors based on CaMoO_4 and ZnWO_4 scintillating crystals for direct dark matter search experiments / I. Vavykina et al. // *Optical materials*. – 2009. – Vol. 31. – P. 1382–1387.
6. *Лимаренко Л. Н.* Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов / Л. Н. Лимаренко, А. Е. Носенко, М. В. Пашковский, Д.-Л. Л. Футорский. – Львов : Вища школа, 1978. – 160 с.
7. *Grigorjeva L.* Time – resolved spectroscopy in ZnWO_4 and $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$ / L. Grigorjeva, V. Pankratov, D. Millers et al. // *Radiation Effects and Defects in solids*. – 2003. – Vol. 158. – P. 135–137.
8. *Тупицына И. А.* Влияние дефектов на радиационно-индуцированные процессы в сцинтилляционных кристаллах вольфрамата кадмия / И. А. Тупицына, Б. В. Гринев, Л. Л. Нагорная // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2009. – Вып. 4–2. – С. 145–149.
9. *Nagirny V.* Study of oriented CdWO_4 scintillating crystals using synchrotron radiation / E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, L. L. Nagornaya, F. Savikhin, G. Svensson // *Radiation Measurements*. – 2001. – Vol. 33. – P. 601–604.
10. *Nikolaenko T. N.* VUV synchrotron studies of the effect of Cr doping on the luminescence properties of ZnWO_4 crystals / T. N. Nikolaenko, Yu. A. Hizhnyi, S. G. Nediiko // *Highlights and HASYLAB Annual Report*. – 2010. – P. 1–2.
11. *Novosad S. S.* The luminescence of $\text{CdWO}_4:\text{Tb}$, Li crystals under synchrotron excitation at 10 K / S. S. Novosad, L. V. Kostyk, I. S. Novosad [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. – 2012. – Vol. 122, N 4. – P. 717–720.
12. *Новосад С.* Люмінесценція кристалів $\text{PbWO}_4:\text{Tb}$ і $\text{CdWO}_4:\text{Tb},\text{Li}$ в разі фотонного збудження / С. Новосад, Л. Костик, І. Новосад, А. Лучечко, М. Партика, Т. Теплий // *Електроніка та інформ. технології*. – 2014. – Вип. 4. – С. 53–64.
13. *Ovechkin A. E.* Luminescence of ZnWO_4 and CdWO_4 crystals / A. E. Ovechkin, V. D. Ryzhikov, G. Tomylaitis, A. Zukauskas // *Phys.Stat. Sol. (a)*. – 1987. – Vol. 103, N 2. – P. 285–290.
14. *Luhechko A. P.* Effect of the growing features on luminescence and thermal glow of CdWO_4 scintillation crystals / A. P. Luhechko, Ya. M. Zacharko, I. M. Solskii, M. V. Pashkovsky, Yu. V. Zorenko // *Functional Materials*. – 2005. – Vol. 12, N 2. – P. 304–308.

Стаття: надійшла до редакції 17.04.2015,
доопрацьована 08.05.2015,
прийнята до друку 25.05.2015.

**THE INFLUENCE OF CHROMIUM IMPURITY ON THE LUMINESCENCE
PROPERTIES OF $ZnWO_4$ CRYSTALS**

L. Kostyk, A. Luchechko, S. Novosad

*Ivan Franko National University of Lviv,
University st. 1, 79000 Lviv Ukraine,
kostyk@electronics.lnu.edu.ua*

The luminescence spectra at the optical and X-ray excitations, as well as the curves of thermally stimulated luminescence of $ZnWO_4$ single crystals have been studied in this paper. From literature and obtained results follows that matrix luminescence of $ZnWO_4$ is due to self-trapped excitons and exciton localized on defects. Excitation spectra of $ZnWO_4$: Cr and $ZnWO_4$ single crystals registered at 480 nm show a broad band in UV spectral range and the maximum around 320 nm, which correspond to fundamental absorption edge, respectively. The TSL curves of $ZnWO_4$ and $ZnWO_4$: Cr crystals are represented by a set of peaks in the temperature range 160-300 K. The TSL curve of nominal pure $ZnWO_4$ crystal was decomposed on elementary maxima. The activation energies of elementary peaks were calculated using “method of initial increasing”, which suggests independence of initial intensity growing from recombination mechanism. Chromium doped crystals show appearing of additional TSL maximum at about 270 K, which may be related with existence of Cr^{3+} e electron centers.

Key words: $ZnWO_4$:Cr crystals, excitation spectra, X-ray and photoluminescence, thermostimulated luminescence, trap centers, activation energy.

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ХРОМА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ $ZnWO_4$**

Л. Костык, А. Лучечко, С. Новосад

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Университетская, 1, 79000 Львов, Украина
kostyk@electronics.lnu.edu.ua*

Представлено спектры свечения монокристаллов $ZnWO_4$ при оптическом и рентгеновском возбуждениях, а также кривые термостимулированной люминесценции. Из рассмотренных литературных данных и полученных результатов следует, что матричная люминесценция $ZnWO_4$ обусловлена автолокализованными и локализованными на дефектах экситонами. Спектры возбуждения кристаллов $ZnWO_4$: Cr и $ZnWO_4$ при регистрации люминесценции на 480 нм представлены широкой полосой в УФ области спектра и максимумом в окрестности 320 нм, что соответствует краю фундаментального поглощения, соответственно. Кривые ТСЛ кристаллов $ZnWO_4$ и $ZnWO_4$: Cr представлены набором максимумов в температурной области 160–300 К. Для номинально чистого кристалла $ZnWO_4$ проведено разложение кривой ТСЛ на элементарные максимумы. С использованием “метода начального роста”, который предполагает независимость увеличения начальной интенсивности пика ТСЛ от механизма рекомбинации, рассчитано энергию активации элементарных максимумов. В кристаллах с примесью хрома наблюдается возникновение дополнительного максимума ТСЛ в окрестности 270 К, который может быть связан с образованием электронных центров Cr^{3+} e.

Ключевые слова: кристаллы $ZnWO_4$: Cr, спектры возбуждения, рентгено- и фотолюминесценция, термостимулированная люминесценция, центры захвата, энергия активации.