

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ВОЛЬФРАМАТА КАДМИЯ

*И.А. Тупицына, Б.В. Гринев, Л.Л. Нагорная*

*Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков, Украина,  
E-mail: irina@isc.kharkov.com, факс +38(057)719-59-97, тел. +38(057)341-01-87*

Исследуется влияние гамма-облучения на сцинтилляционные характеристики монокристаллов  $\text{CdWO}_4$  (CWO) с различной дефектностью. Доррадиационная дефектная структура определяет радиационные изменения кристаллов CWO. Показано, что радиационные дефекты в кристаллах CWO связаны с образованием F-центров. При дозах  $>10^3$  Гр у некоторых образцов CWO наблюдается радиационное разрушение дефектов, ответственных за НП. Введение Li в кристалл CWO приводит к уменьшению дефектов, ответственных за центры окраски и захвата. Отжиг кристаллов CWO в восстановительной среде ( $\text{H}_2$ ) или легирование  $\text{Me}^{3+}$  существенно увеличивают их радиационную стабильность.

Высокоэффективные сцинтилляционные монокристаллы вольфрамата кадмия  $\text{CdWO}_4$  (CWO) широко используются в рентгеновской томографической технике и приборах радиационного контроля. Известно, что кристаллы CWO обладают высокой радиационной стойкостью [1-4]. Однако современные требования радиационного приборостроения приводят к необходимости создания материалов с улучшенными эксплуатационными параметрами, наиболее важным из которых является радиационная стабильность. В связи с этим были проведены исследования влияния воздействия радиации на кристаллы CWO с контролируемой дефектностью.

Для изучения влияния дефектов в кислородной подрешетке и модифицированных дефектов в катионных подрешетках кристаллов CWO были проведены отжиги в атмосфере водорода и кислородсодержащей атмосфере нелегированных кристаллов, выращенных из шихты различной чистоты; кристаллов, легированных Li; кристалла, выращенного из загрязненной шихты, в которой происходило восстановление  $\text{WO}_3$  до низших окислов (таблица). Кроме этого исследовался образец, легированный  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0,2 %). Спектры поглощения (рис.1) позволяют судить о дефектности кристаллов. Из представленных данных видно, что исследуемые кристаллы изначально существенно отличаются дефектностью, ответственной за поглощение в области 350...600 нм, и имеют различные значения светового выхода (см. таблицу).

Условия отжига образцов кристаллов приведены в таблице. Также приведены значения светового выхода и послесвечения образцов до и после термообработки.

Дополнительные отжиги в восстановительной ( $\text{H}_2$ ) и окислительной ( $\text{O}_2$ ) атмосферах существенно модифицируют дефектную структуру кристаллов CWO, ответственную за центры поглощения в исследуемой области спектра. В работах [5,6] поглощение 310...370 нм связывалось с нарушениями в подрешетке кадмия.

Световой выход и послесвечение кристаллов CWO

Кристалл	Условия отжига	Световой выход, %	Послесвечение через 20 мс
CWO-1 нелегированный, шихта чистотой 4N	до т/о	100	0,007
	$\text{O}_2$ , 900 °С, 7 ч	106	0,006
	$\text{H}_2$ , 700 °С, 3 ч	75	0,004
CWO-2 нелегированный, шихта чистотой 5N	до т/о	100	0,066
	$\text{O}_2$ , 900 °С, 8 ч	105	0,013
	$\text{H}_2$ , 700 °С, 3 ч	87	0,012
	$\text{H}_2$ , 700 °С, 1 ч	91	0,011
CWO-3 (Li -0,02 %)	до т/о	116	0,001
	$\text{H}_2$ , 700 °С, 3 ч	104	0,001
	$\text{H}_2$ , 700 °С, 1 ч	110	0,001
CWO-4 (Li -0,02 %) шихта с восстановленным W	до т/о	98	0,001
	$\text{O}_2$ , 900 °С, 8 ч	113	0,001
	$\text{H}_2$ , 700 °С, 3 ч	48	0,001
	$\text{H}_2$ , 700 °С, 1 ч	53	0,001
CWO-5 (Li -0,02 %)	до т/о	125	0,001
	$\text{O}_2$ , 900 °С, 7 ч	130	0,001
	$\text{H}_2$ , 700 °С, 3 ч	100	0,001
CWO-6(Bi-0,2 %)	-	31	2,4

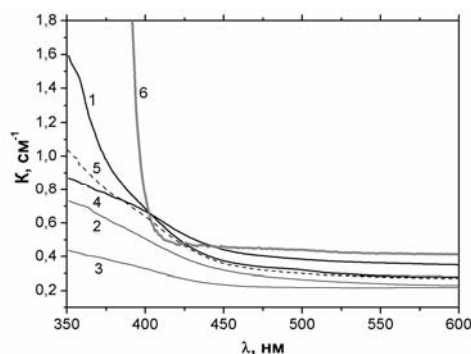


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов CWO:  
1 - CWO-1; 2 - CWO-2; 3 - CWO-3; 4 - CWO-4;  
5 - CWO-5; 6 - CWO-6

Этот вывод был сделан на основании того, что отжиг в парах кадмия приводил к уменьшению поглощения в этой области спектра. Полосы 480 и 560 нм, подавляемые последующей обработкой в кислороде, были отнесены к кислородным вакансиям, захватившим электроны (F- и F<sup>+</sup>-центры). Оценка положения полос поглощения для F-центра дает значения 460...500 нм [7], для F<sup>+</sup>-центра - 570 нм [5]. Наши исследования показали, что отжиг в водороде приводит к уменьшению поглощения в УФ и дополнительному поглощению в видимой области спектра (рис. 2). Обратный эффект наблюдается при отжиге в кислороде. Если предположить, что с большей вероятностью при отжиге в восстановительной атмосфере образуются электронные центры окраски, а при отжиге в окислительной среде - дырочные, то за полосу дополнительного поглощения в области 310...370 нм может отвечать O<sup>-</sup>-дырочный центр, а за широкую полосу в области 450...600 нм - электронные центры типа F и F<sup>+</sup>, как это предполагалось ранее, и возможно их ассоциаты. Последние исследования ЭПР кристаллов вольфрамата кадмия [8] подтвердили существование O<sup>-</sup>-дырочного центра в CWO. Однако наше предположение требует дополнительных исследований.

Существенным изменениям при отжиге подвержены кристаллы с изначально большей дефектностью, особенно ответственной за поглощение в видимой области спектра (рис.2). Так, например, спектры пропускания кристалла CWO-3 практически не меняются после отжига, в то время как в кристалле CWO-4 наблюдается интенсивная полоса дополнительного поглощения после отжига в H<sub>2</sub>. Возможно, в кристалле CWO-4 присутствуют

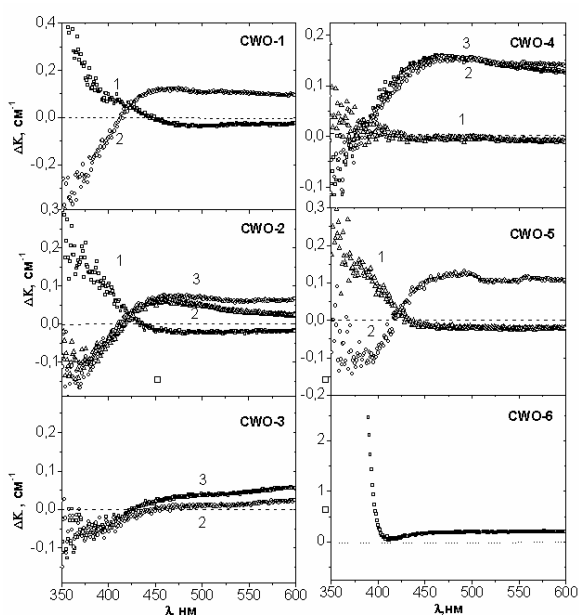


Рис. 2. Спектры дополнительного поглощения кристаллов CWO: 1 - после отжигов в кислороде; 2 - в водороде в течение 1 ч; 3 - в водороде в течение 3 ч

неконтролируемые примеси, которые являются катализаторами восстановительных процессов.

Отжиг в различных атмосферах оказывает значительное влияние на сцинтилляционные характеристики кристаллов CWO (см. таблицу). Измерения показали, что световой выход зависит от коэффициента пропускания в области собственной люминесценции, а послесвечение - от запасенной светосуммы, и обусловлены трансформацией дефектной структуры кристаллов вследствие термического отжига и легирования. Так световой выход кристаллов CWO-2 и CWO-3 после отжига в водороде снизился на 6...9 и 12...13 % при выдержке 1 и 3 ч соответственно, а в кислороде увеличивается на ~6 %. В то время как параметры кристалла CWO-4 (выращенного из шихты, содержащего примесь частично восстановленного W) изменились значительно. Отжиг в водороде снижает световой выход более чем на 50 %, а в кислороде увеличивает на 25 %.

Все образцы кристаллов облучались на гамма-пушке (E<sub>γ</sub>=1.25 МэВ, <sup>60</sup>Co, P=180 P/мин). Измерения параметров кристаллов CWO проводили до и после гамма-облучения (<sup>60</sup>Co, дозами 10<sup>2</sup>...10<sup>5</sup> Гр). Первое измерение проводили через час после облучения.

Под действием радиации происходит деградация светового выхода (рис. 3). Причем наибольшие изменения происходят на начальном этапе накопления дозы. После гамма-облучения, начиная с дозы 10<sup>3</sup> Гр, с ростом последней у всех образцов из нелегированных кристаллов (CWO-1 и CWO-2), в том числе термически обработанных в атмосфере O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, происходит уменьшение радиационной деградации светового выхода.

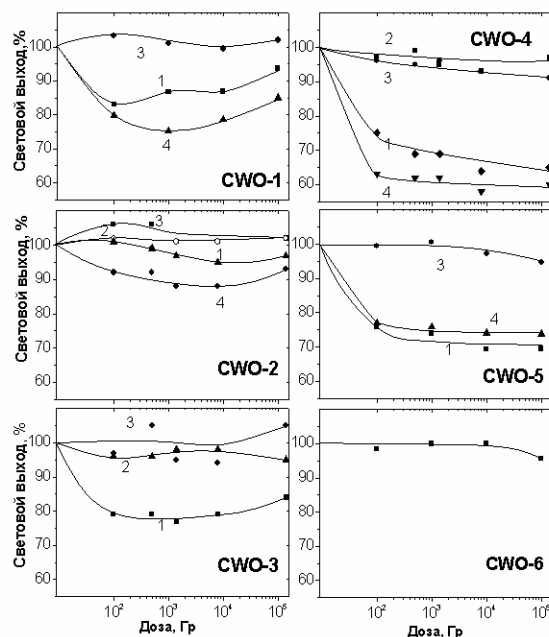


Рис. 3. Дозовая зависимость светового выхода кристаллов CWO: 1 - образец неотожженный; 2 - отожженный в H<sub>2</sub> в течение 1 ч; 3 - отожженный в H<sub>2</sub> в течение 3 ч; 4 - отожженный в O<sub>2</sub>

У образцов, легированных литием, наблюдается два характерных типа дозовой зависимости светового выхода:

- У образца CWO-3 изменение светового выхода под действием облучения аналогично нелегированным кристаллам.

- Другой тип дозовой зависимости наблюдается для кристалла CWO-5. Световой выход монотонно уменьшается, причем при дозе  $10^2$  Гр это уменьшение порядка 25 %, а далее при увеличении дозы до  $10^5$  Гр деградация светового выхода происходит медленно и в итоге составляет 28...30 % (образец CWO-5 без отжига и отожженный в атмосфере  $O_2$ ).

Наиболее сильно подвержен радиационному воздействию образец CWO-4, выращенный из шихты с частично восстановленным вольфрамом. Уменьшение светового выхода у этого образца при дозе  $10^2$  Гр составило 25 % и увеличивалось вплоть до 36 % при  $10^4$  Гр. У образца из этого кристалла, отожженного в кислороде, наблюдаются еще большие радиационные повреждения: при  $10^2$  Гр световой выход уменьшился на 37 %, а при  $10^4$  Гр – на 42 %.

У всех образцов, отожженных в  $H_2$ , и у образца, легированного  $Li$ , световой выход с дозой меняется незначительно.

Дозовые зависимости светового выхода всех образцов хорошо соответствуют изменению наведенного поглощения (НП) (рис.4). У нелегированных кристаллов CWO-1 и CWO-2, неотожженных и отожженных в  $O_2$ , спектры НП представляют собой широкую полосу, которая является суперпозицией полос с максимумом 380, 450 нм и полосы с невыраженным максимумом в области 500...600 нм. У образца CWO-3, легированного  $Li$ , наблюдаются спектры, аналогичные спектрам нелегированных кристаллов. У кристалла CWO-5, легированного  $Li$ , – только полоса 450 нм, которая слабо меняется с дозой. У образца CWO-4 наблюдается интенсивная широкая полоса НП с максимумом в области 420 нм.

Все образцы, отожженные в  $H_2$ , и образец, легированный  $Li$ , имели серо-синюю окраску, устойчивую к радиационному воздействию, в спектрах НП нет полос с выраженным максимумом.

Наиболее изучены радиационно-индуцированные процессы вольфрамов для кристалла PWO [9]. Описанные выше полосы НП для CWO сходны с результатами, приведенными в [9] для вольфрамата свинца и для других оксидных кристаллов. Однако в публикациях нет однозначной интерпретации природы полос наведенного поглощения. Большинство авторов связывают полосу 380 нм с вакансиями кислорода по Френкелю, а более длинноволновую НП – с захватом электронов кислородными вакансиями и образованием различных F-центров.

По всей вероятности, как и в других оксидных кристаллах, в кристаллах CWO мы также наблюдаем образование вакансий кислорода и F-центров в процессе облучения.

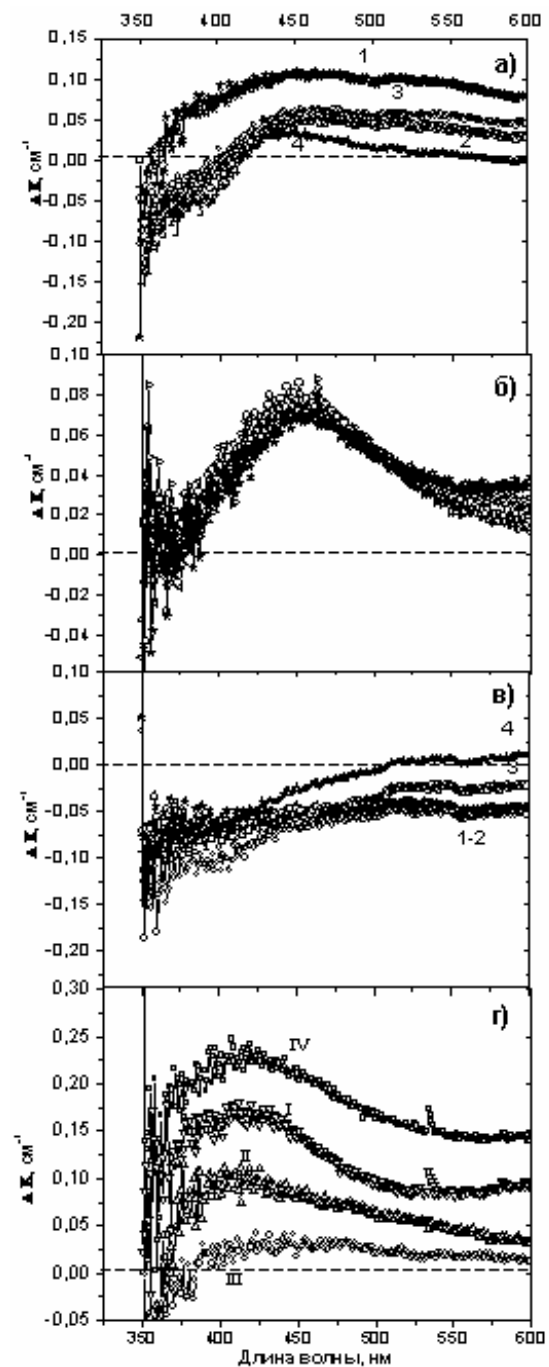


Рис.4 Спектры наведенного поглощения кристаллов CWO после облучения дозами: 1 – 100 Гр, 2 – 1000 Гр, 3 – 10000 Гр, 4 – 100000 Гр; 2 – 100000 Гр; а – CWO-1, б – CWO-5, в – CWO-5, отожженный в  $H_2$ , г – CWO-4; (I) – образец без отжига, (II) – образец, отожженный в  $H_2$  при  $700^\circ C$  в течение 1 ч, (III) – образец, отожженный в  $H_2$  при  $700^\circ C$  в течение 3 ч, (IV) – образец, отожженный в  $O_2$  при  $900^\circ C$  в течение 8 ч

За счет введения  $Li$  происходит увеличение прозрачности кристаллов CWO, что приводит к увеличению светового выхода на 16...25 % (см. таблицу).

Один тип радиационно-индуцированных процессов, происходящих в кристаллах, легированных  $Li$ , как мы указывали выше,

аналогичен нелегированным кристаллам. Этот факт свидетельствует в пользу того, что в этом случае Li существенно не меняет дефектную структуру кристалла CWO.

Другой тип зависимости, когда наблюдается только одна полоса НП при 450 нм, интенсивность которой не меняется с увеличением дозы после  $10^2$  Гр, подтверждает тот факт, что дефектная структура CWO существенно изменилась. Рентгено-структурные исследования этих кристаллов показали незначительное увеличение параметра  $b$  и объема элементарной ячейки CWO:Li по сравнению с CWO. Однозарядный ион лития меньше по сравнению с кадмием (0.68 и 0.99 Å соответственно) и не может занимать место такого же по размеру, но шестизарядного иона вольфрама, поскольку октаэдрическая координация с кислородом для лития не характерна. Поэтому можно предположить, что при легировании он входит не в координационные октаэдры, а располагается в пустотах между ними, в междоузлиях. Параметры  $a$  и  $c$  для этого кристалла почти не отличаются от соответствующих параметров для чистого кристалла, что также может свидетельствовать о том, что легирование литием не затрагивает строения слоев октаэдров в плоскости спайности. Можно предположить, что литий в междоузлии CWO предотвращает образование центров окраски только определенных структурных типов, в то время как другой тип дефектов, ответственных за полосу поглощения 450 нм, из соображения электро-нейтральности, - стабилизирует. При увеличении дозы в образцах CWO и образцов, легированных литием первого типа, наблюдается разрушение центров окраски, что не наблюдается в этих кристаллах.

В нашей работе [10] увеличение радиационной стабильности кристаллов CWO после легирования трехвалентными металлами объяснялось возможным образованием центров окраски, устойчивых к воздействию радиации, в процессе ионизации которых не образуются дефекты, ответственные за наведенное поглощение. Продолженные исследования при больших дозах гамма-облучения подтвердили результаты, полученные ранее. Кроме того, аналогичные явления наблюдаются для образцов, отожженных в  $H_2$ . В этих образцах также образуются центры окраски, устойчивые к воздействию радиации.

Исследования послесвечения показали, что отжиг кристалла CWO как в  $H_2$ , так и в  $O_2$  приводит к некоторому уменьшению послесвечения (см. таблицу), однако при облучении послесвечение этих образцов увеличивается (рис. 5). Для неотожженного образца CWO наблюдается уменьшение послесвечения за счет разрушения дефектов, ответственных за образование ловушек носителей заряда. Все кристаллы CWO:Li имеют послесвечение 0,001 %. Термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) этих кристаллов не удалось обнаружить. При радиационном воздействии послесвечение этих кристаллов не изменяется. Таким образом, Li предотвращает образование

дефектов, являющихся ловушками носителей заряда, и делает дефектную структуру, стабильной в процессе воздействия радиации. Известно, что кристаллы, легированные Bi, имеют большое послесвечение, связанное с Bi-центрами захвата [11]. Спектр ТСЛ образцов с примесью Bi включает две полосы с максимумом 18...190 и 240...250 К, причем после облучения интенсивность полосы 240...250 К уменьшается, что и объясняет уменьшение послесвечения CWO:Bi-кристалла. Таким образом, наблюдается радиационное разрушение ловушки, участвующей в процессе свечения в миллисекундном диапазоне.

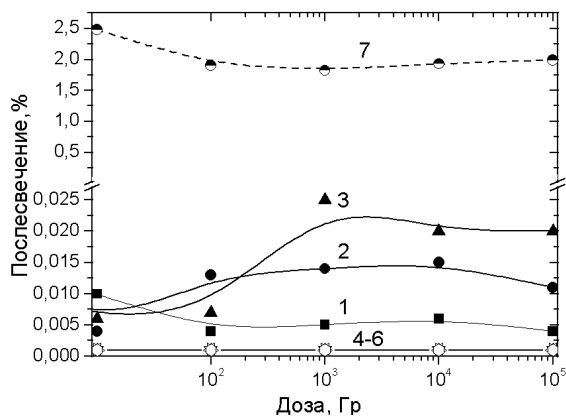


Рис.5 Дозовая зависимость послесвечения: 1 - CWO-1; 2 - CWO-1, отожженный в  $H_2$ ; 3 - CWO-1 отожженный в  $O_2$ ; 4 - CWO-5 (0,02 % Li); 5 - CWO-5, отожженный в  $H_2$ ; 6 - CWO-5, отожженный в  $O_2$ ; 7 - CWO-6 (0,2 % Bi)

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- дорационная дефектная структура определяет радиационные изменения кристаллов CWO;
- радиационные дефекты в кристаллах CWO связаны с образованием F-центров;
- при дозах  $>10^3$  Гр у некоторых образцов CWO наблюдается радиационное разрушение дефектов, ответственных за НП;
- введение Li в кристалл CWO приводит к уменьшению дефектов, ответственных за центры окраски и захвата;
- установлено образование аналогичных собственных структурных дефектов у кристаллов CWO, отожженных в восстановительной среде  $H_2$  и легированных  $Me^{3+}$ , ответственных за образование устойчивых к радиации центров окраски;
- отжиг кристаллов CWO в восстановительной среде  $H_2$  или легирование  $Me^{3+}$  существенно увеличивает их радиационную стабильность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Deych, J. Dobbs, S. Marcovici. Cadmium tungstate detector for computed tomography // *Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft the Neverlands, 1995*, p.36-39.
2. М.С. Пашковский, А.Е. Овечкин, Л.Л. Нагорная. Влияние гамма-облучения на

сцинтилляционные характеристики монокристаллов  $\text{CdWO}_4$  // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1987, т.47, с.81-84.

3. М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. *Неорганические сцинтилляторы*. Харьков: АКТА, 2000, с.408.

4. Peter Kozma, Robert Vajgarb and Petr Kozma Jr. Radiation resistivity of large tungstate crystals // *Radiation Physics and Chemistry*. 2000, v. 59, p. 377-380.

5. М.М. Батенчук. Красный компонент свечения в  $\text{CdWO}_4$  и  $\text{ZnWO}_4$  // *Физическая электроника*. 1985, т. 30, с. 111-114.

6. А.Е. Овечкин, Л.Л. Нагорная И.А. Тупицына и др. Центры окраски в кристаллах  $\text{CdWO}_4$  // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1989, т.51, с.146-148.

7. А.Е.Носенко. Влияние примесей и дефектов структуры на процессы окрашивания вольфрамов: *Автореферат диссертации*. Львов, 1970.

8. H.J. Murphy, K.T. Stevens, N.Y. Garces, et al. Optical and EPR characterization of point defects in bismuth-doped  $\text{CdWO}_4$  crystals // *Radiation Effects & Defects in Solids*. 1999, v. 149, p. 273-278.

9. М.В. Коржик. *Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов*. Минск: «Белорусский государственный университет», 2003, с.263.

10. L. Nagornaya, A. Apanasenko, I. Tupitsyna. Influence of Doping on Radiation Stability of Scintillators Based on Lead Tungstate and Cadmium Tungstate Single Crystals // *IEEE Transactions in nuclear science*. 2002, v. 49, N 1, p.297-300.

11. B.V. Grinyov, Z.T. Moroz, L.L. Nagornaya, M.S. Pashkovsky, V.D. Ryzhikov, I.A. Tupitsyna, A.L. Apanasenko. Luminescence of CWO single crystals containing various defects // *Functional materials*. 2005, v.12, №2, p. 256-260.

*Статья поступила в редакцию 03.09.2008 г.*

## **ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ НА РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНІ ПРОЦЕСИ В СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ КРИСТАЛАХ ВОЛЬФРАМАТУ КАДМІЮ**

*І.А. Тупиціна, Б.В. Гриньов, Л.Л. Нагорна*

Досліджується вплив  $\gamma$ -опроміювання на сцинтиляційні характеристики монокристалів  $\text{CdWO}_4$  (CWO) з різною дефектністю. Дорадіаційна дефектна структура обумовлює радіаційні зміни кристалів CWO. Показано, що радіаційні дефекти в кристалах CWO пов'язані з утворенням F центрів. При дозах  $>10^3$  Гр у деяких зразків CWO спостерігається радіаційне руйнування дефектів, які відповідають за НІ. Введення Li в кристал CWO приводить до зменшення дефектів, відповідальних за центри забарвлення і захоплення. Відпал кристалів CWO у відновному середовищі ( $\text{H}_2$ ) або легування  $\text{Me}^{3+}$  істотно збільшують їх радіаційну стабільність.

## **INFLUENCE OF DEFECTS ON RADIATION-INDUCED PROCESSES IN CADMIUM TUNGSTATE SCINTILLATION CRYSTALS**

*I.A. Tupitsyna, B.V. Grinyov, L.L. Nagornaya*

Influence of  $\gamma$ -irradiation on scintillation characteristics of  $\text{CdWO}_4$  (CWO) single crystals with various defects are investigated in this work. The defect structure before irradiation determines radiation changes of CWO crystals. Radiation effects in CWO crystals were shown to be related to the formation of F-centers. At doses  $>10^3$  Gy radiation destruction of the defects responsible for IA is observed in some CWO samples. Doping of CWO with Li crystal leads to decrease of defects which are responsible for color and trapping center. Annealing in a reductive medium ( $\text{H}_2$ ) or doped with  $\text{Me}^{3+}$  essentially increase their radiating stability.