

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

*М.Е. Глобус, Б.В. Гринев, В.Р. Любинский, М.А. Ратнер, Т.Б. Гринева**
Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков, Украина

Разработанный авторами подход к кинетике радиационных явлений, учитывающий многостороннее влияние структурных дефектов на электронные процессы, использован для анализа литературных данных о радиационных повреждениях сцинтилляционных кристаллов. Радиационные изменения классифицированы по характеру дозовой зависимости и типу электронных процессов. Рекомендуются методы повышения радиационной стойкости зависят от интервала доз, в котором требуется стабилизировать сцинтилляционные характеристики кристалла.

1. ВВЕДЕНИЕ

Для многих применений сцинтилляционных кристаллов необходимо сохранение сцинтилляционных характеристик в жёстких условиях эксплуатации. Например, для исследований в условиях космоса необходима вибротермопрочность, в геологической разведке важна стойкость к резким перепадам температур. Для ряда актуальных применений важна радиационная стойкость кристалла, т.е. сохранение сцинтилляционных характеристик под воздействием ионизирующего излучения. Радиационная стойкость кристаллов определяется радиационно-индуцированными решёточными и электронными процессами, изучение которых представляет и самостоятельный физический интерес.

Радиационная стойкость сцинтилляционных кристаллов актуальна в связи с применением их в ядерной физике и физике высоких энергий, в частности, в электромагнитных калориметрах (например, в рамках крупных международных проектов BaBar (SLAC, США) [1], Belle (KEK, Япония) [2], CMS-ECAL (ЦЕРН, Швейцария) [3]. Сцинтилляционные элементы в калориметрах должны сохранять практически неизменным свой световой выход в течение по меньшей мере десяти лет работы калориметра, выдерживая накопленную дозу облучения до 10^6 рад.

В существующих калориметрах применяются сцинтилляционные модули на основе кристаллов CsI(Tl), CsI, BGO. Проектируются калориметры с более тяжёлыми сцинтилляционными кристаллами; например, для крупнейшего эксперимента в физике высоких энергий CMS-ECAL выбран вольфрамат свинца PbWO₄.

Сказанное стимулировало экспериментальные исследования радиационных изменений в сцинтилляционных кристаллах. Особенно детально были изучены кристаллы CsI(Tl) и PbWO₄ с целью повышения их радиационной стойкости [4-17]. Экспериментальные исследования радиационной стойкости кристаллов CsI(Tl) (например, [6-9]) имели преимущественно прикладной характер и, как правило, не ставили основной целью выяснение физических механизмов радиационных изменений светового выхода. Обычно эти изменения связывают с радиационно-

но-стимулированным понижением прозрачности кристалла в полосе люминесценции. В действительности, как показано ниже, механизмы радиационных изменений намного сложнее; в частности, радиационные дефекты могут приводить не только к дополнительному поглощению света, но и к появлению новых каналов релаксации электронных возбуждений.

С другой стороны, экспериментальное исследование радиационных изменений сцинтилляционных свойств в значительной степени затруднено большим разбросом измеренных дозовых зависимостей светового выхода, обусловленным высокой структурной чувствительностью радиационной стойкости. Причина этого явления рассматривается ниже.

Используя достаточно подробный опубликованный экспериментальный материал о радиационных изменениях сцинтиллятора CsI(Tl), мы рассмотрим в разд. 2 механизмы изменения люминесцентных свойств под влиянием облучения. К сожалению, такой анализ затруднён для других сцинтилляционных кристаллов ввиду недостаточной полноты экспериментального материала или большого разброса экспериментальных данных. Для этих сцинтилляторов мы ограничимся кратким критическим изложением экспериментальных фактов (разд.3,4).

В табл. 1 приведены литературные данные о радиационной стойкости некоторых широко применяемых кристаллов.

Таблица 1
Дозы облучения, вызывающие заметное понижение сцинтилляционного светового выхода (по данным разных авторов)

Кристалл	Доза, рад
PbWO ₄	$> 2 \cdot 10^6$
NaI(Tl)	10^5
CsI(Tl)	10^7
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	$10^5 - 10^6$
CdWO ₄	10^5
ZnWO ₄	$5 \cdot 10^5$
Gd ₂ SiO ₅ :Ce	$> 10^9$
NaBi(WO ₄) ₂	$> 5 \cdot 10^7$
Lu ₂ SiO ₅ :Ce	10^8
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce)	10^{14} [18]
YAlO ₃ (Ce)	$\geq 10^5$

2. МЕХАНИЗМЫ РАДИАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ИОДИСТОГО ЦЕЗИЯ

Для детектирования ионизирующих излучений широко используются активированные щелочно-галлоидные сцинтилляторы NaI(Tl), CsI(Tl), CsI(Na) и чистые (неактивированные) кристаллы CsI.

Радиационные изменения светового выхода сцинтилляционных кристаллов обусловлены явлениями разной физической природы. Общая классификация этих взаимосвязанных явлений дана в табл. 2. Такая классификация имеет, по-видимому, общий характер; мы проиллюстрируем её на примере хорошо изученных кристаллов иодистого цезия.

Таблица 2

Классификация радиационно-индуцированных решёточных и электронных процессов

Радиационные изменения в структуре кристалла и характер их дозовой зависимости	Наблюдаемый эффект: изменение сцинтилляционных свойств	Электронные процессы в кристалле, обусловленные радиационными изменениями и ответственные за наблюдаемый эффект	
		Наведенное поглощение света	Захват экситонов радиационными дефектами
Заселение существующих электронных ловушек с насыщением при малых дозах	Понижение светового выхода сцинтилляций	Пример: поглощение света в полосе F-центров, возникших в результате заселения вакансий электронами	
Образование новых дефектов решётки при больших дозах без насыщения	Понижение светового выхода сцинтилляций	Образование новых решёточных дефектов – центров окраски, например, анионных вакансий, превращающихся в F-центры после захвата электронов	Захват экситонов в состоянии, не люминесцирующие либо люминесцирующие вне спектральной области чувствительности фотоприёмника
	Перераспределение энергии сцинтилляций между разными спектральными полосами	Новые полосы поглощения, соответствующие рождению экситонов, локализованных вблизи заряженных дефектов	Локализация экситонов на вакансионных кластерах или заряженных дефектах

2.1. ЗАСЕЛЕНИЕ СУЩЕСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ЛОВУШЕК (БЫСТРЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ПРОЦЕСС)

Рассмотрим изменения в решёточной и электронной структуре кристалла, вызываемые облучением и накапливающиеся с дозой (см. первая колонка табл. 2). Эти изменения следует разделить на быстрый электронный процесс – заселение электронами уже существующих ловушек и медленный решёточный процесс – создание новых дефектов, в частности, тех же ловушек, практически мгновенно заполняемых электронами. Присоединяя электроны, ловушки превращаются в центры окраски, например, F-центры. (Центры окраски, состоящие из дефекта и захваченной дырки, менее устойчивы ввиду большой подвижности электронов проводимости).

Электронными ловушками могут служить любые заряженные дефекты решётки (в частности, вакансии в ионном кристалле) или радикалы (в частности, кислородные), обладающие положительным сродством к электрону. Заметим, что кислородосодержащие примеси, распадающиеся под облучением с образованием кислородных радикалов, в большой степени способствуют радиационно-стимулированному образованию центров окраски в сцинтилляционных кристаллах. Оптические переходы в центрах окраски обуславливают новые полосы поглощения, которые могут перекрываться с полосой люминесценции и понижать световой выход сцинтилляций. Для разрешенных переходов заметное поглощение возникает уже при концентрации оптических центров порядка 10^{-4} мол. %, или 10^{16} см⁻³; для заселения такого количества ловушек достаточно дозы 1

крад (что примерно соответствует энергии 10 эВ на ловушку). Отметим, что захват (рекомбинация) носителей на заряженных центрах противоположного знака при таких концентрациях происходит чрезвычайно быстро, так что генерируемые облучением носители заселяют ловушки с вероятностью порядка единицы. Таким образом, при дозах порядка 1 крад наведенное поглощение должно достигать насыщения вследствие заполнения всех существующих ловушек.

Пример такого быстро насыщающегося электронного процесса [20] показан на рис. 1.

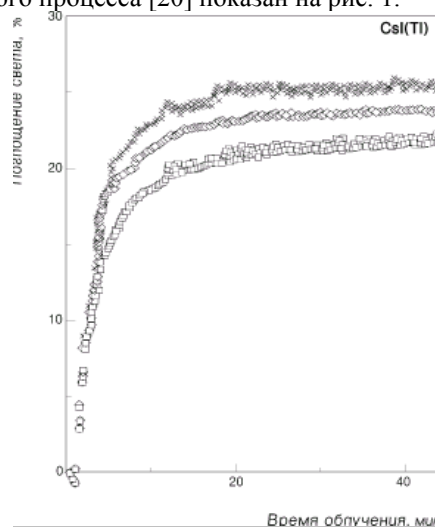


Рис. 1. Поглощение света в кристалле CsI(Tl) как функция времени облучения с интенсивностью 30 рад/мин [20]. Разные значки показывают поглощение, измеренное при разных длинах волн

в диапазоне 430...590 нм

Поглощение быстро возрастает со временем до достижения дозы около 0,5 крад; после этого оно продолжает возрастать гораздо медленнее вместе с числом решёточных дефектов, но этот медленный процесс заметен лишь в широком диапазоне доз, не показанном на рис. 1.

2.2. СОЗДАНИЕ НОВЫХ РЕШЕТОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ КРИСТАЛЛА

Структурные дефекты могут возникать в результате прямой передачи импульса от быстрого электрона, генерируемого гамма-фотоном, атому решётки. Однако вероятность такого процесса мала как ввиду короткого времени взаимодействия электрона с атомом, так и вследствие малого соотноше-

ния m/M масс электрона и ядра. С большей вероятностью структурные дефекты образуются в результате возбуждения быстрым фотоэлектроном электронной подсистемы кристалла [21] (сечение дефектообразования по этому каналу не зависит от отношения m/M). Наиболее вероятный механизм дефектообразования через возбужденную электронную подсистему связан с резким локальным изменением межатомной связи при возникновении эксимерной квазимолекулы (например, двухцентрового автолокализованного экситона или двухцентровой дырки в щёлочно-галогидных кристаллах). На рис. 2 приведен пример радиационно-стимулированных процессов, развивающихся без насыщения в широком диапазоне доз и связанных, по-видимому, с образованием новых структурных дефектов.

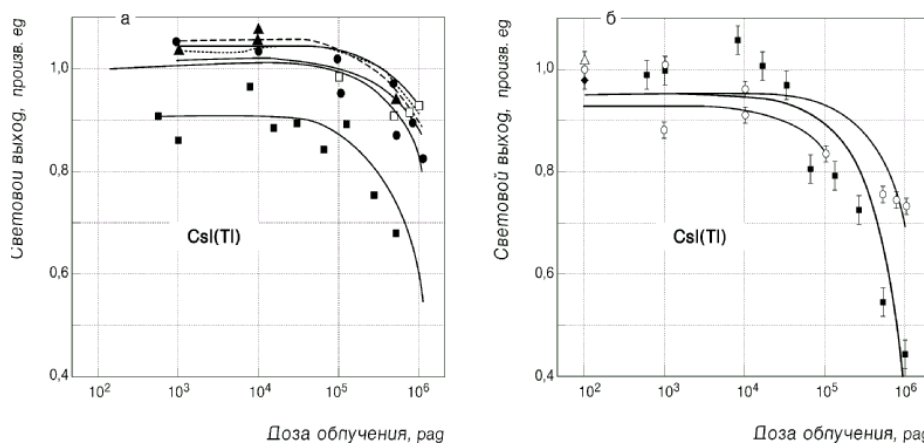


Рис.2. Дозовые зависимости сцинтилляционного светового выхода нескольких образцов кристалла CsI(Tl) [6]. Разные значки относятся к разным образцам

Отметим существенное различие между скоростями двух радиационно-стимулированных процессов: электронного процесса заселения существующих ловушек и решёточного процесса создания новых дефектов (например, тех же ловушек). В отличие от первого случая, когда существующие ловушки захватывают значительную часть генерируемых облучением носителей, квантовый выход дефектообразования (т.е. число дефектов на одно электронное возбуждение в кристалле) весьма мал: он не достигает 0,01 [21] и может быть на несколько порядков меньше.

Причиной этого является обратимость основного первичного процесса дефектообразования – рождения пар вакансия–межузельный атом. Компоненты френкелевской пары рекомбинируют с близкой к единице вероятностью благодаря сравнительно быстрой диффузии межузельных атомов.

Сказанное обуславливает высокую структурную чувствительность эффективности дефектообразования. При этом структурные дефекты могут проявляться противоположным образом. Вероятность образования стабильных вакансий значительно повышается при наличии дефектов, способных захватить межузельные атомы и тем самым затруднить их рекомбинацию с вакансиями [19, 21,23]. Существен-

ную роль в этом смысле играют линейные дислокации, легко присоединяющие к себе межузельные атомы (их слияние с лишней кристаллографической плоскостью понижает энергию упругой деформации) [23]. Эксперимент показывает, что механическая деформация кристалла, увеличивающая плотность линейных дислокаций, приводит к повышению эффективности генерации стабильных F-центров при облучении кристалла [21]. Примеси, распадающиеся при облучении на радикалы, также могут понижать радиационную стойкость кристалла.

С другой стороны, такие структурные дефекты как агрегаты вакансий (малые поры) могут служить центрами рекомбинации вакансий с межузельными атомами, что способствует повышению радиационной стойкости. Эффективность дефектообразования в кристаллах может меняться на несколько порядков в зависимости от соотношения между объёмной плотностью малых пор и поверхностной плотностью дислокаций [19,23].

2.3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ВЫЗВАННЫЕ РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ. НОВЫЕ ПОЛОСЫ ЭКСИТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

В правой половине табл. 2 перечислены электронные процессы, обусловленные радиационными

дефектами и влияющие на сцинтилляционные свойства кристалла. Эти электронные процессы разделены на две группы: поглощение света сцинтилляций оптическими центрами, связанными с радиационными дефектами (третья колонка таблицы) и захват электронных возбуждений радиационными дефектами (четвёртая колонка).

Радиационно-стимулированные оптические центры, приводящие к поглощению световой энергии сцинтилляций, в третьей колонке разделены на два класса: центры окраски (две верхние клетки) и экситоны, локализованные вблизи заряженных дефектов (их уровни сдвинуты вниз примерно на 1 эВ относительно дна экситонной зоны [24]). Во втором случае (выделенном в нижней клетке третьего столбца) реабсорбция света сцинтилляций в экситонной полосе поглощения сопровождается люминесценцией, которая попадает в видимую область спектра и может в значительной степени компенсировать потери световой энергии, связанные с наведенным поглощением.

Проиллюстрируем сказанное примером. На рис. 3 показаны спектры пропускания двух образцов кристалла CsI, подвергнутых облучению разными дозами [25].

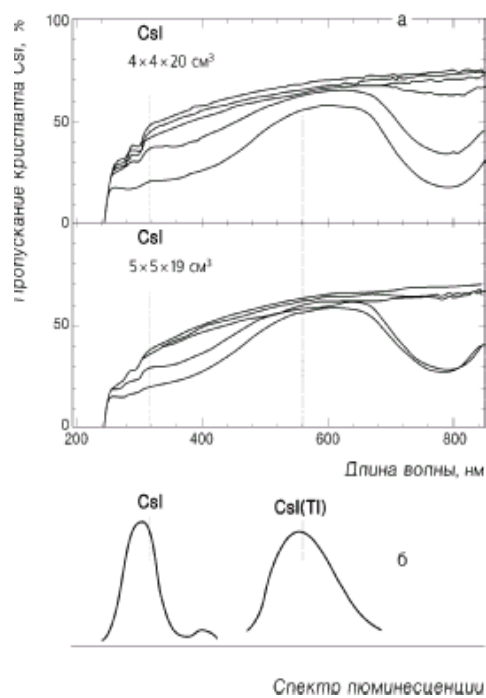


Рис. 3. Вверху – спектр пропускания двух образцов кристалла CsI, подвергнутых облучению разными дозами: 0, 0,1, 1, 10, 100, 1000 крад (перечисленным дозам соответствует в том же порядке последовательность кривых, начиная от самой верхней и кончая нижней) [25]

Внизу – спектр люминесценции кристаллов CsI и CsI(Tl) на той же шкале длин волн. Наведенная полоса поглощения вблизи 400 нм соответствует рождению экситонов, локализованных вблизи радиационных дефектов, а полоса вблизи 800 нм – F-центрам, созданным облучением

Область пропускания кристалла CsI на шкале длин волн лежит справа от резонансной линии экситонного поглощения (около 215 нм). Сильное поглощение света вблизи коротковолновой границы пропускания, по-видимому, соответствует рождению экситонов, локализованных вблизи заряженных дефектов [24]. После облучения эта полоса поглощения усиливается благодаря возникновению новых дефектов. Из рисунка видно, что доза 100 крад увеличивает примерно на 25% поглощение в максимальной полосе люминесценции кристалла. Тем не менее, известно, что сцинтиллятор CsI выдерживает дозу 100 крад без заметного изменения сцинтилляционных свойств. Это противоречие можно объяснить тем, что реабсорбция света в полосе, соответствующей рождению локализованных экситонов, сопровождается не потерей световой энергии, а переизлучением её с незначительным изменением спектрального состава.

2.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ВЫЗВАННЫЕ РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ ЗАХВАТ ЭКСИТОНОВ В ЛОКАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Заряженные дефекты решётки в ионных кристаллах притягивают экситоны и создают дискретные уровни локализованных на дефектах экситонов. Эти уровни, обусловленные радиационными дефектами, проявляются как в новых полосах поглощения (разд. 2.3), соответствующих рождению локализованных экситонов, так и в захвате свободного экситона в локальные состояния [26, 27], который рассматривается ниже. В четвёртой колонке табл. 2 процессы захвата разделены с точки зрения влияния на сцинтилляционные свойства на две группы. Если люминесценция локализованного экситона попадает в спектральную область чувствительности фотоприёмника, то локализация экситонов на дефекте может не приводить к понижению сцинтилляционного светового выхода и даже сопровождаться его повышением, поскольку локализация экситона затрудняет его участие в конкурирующих процессах распада. Этот случай выделен в нижней клетке четвёртого столбца. Примером может служить сцинтиллятор CsI, спектр люминесценции которого лежит в диапазоне 300 нм. Фотоумножитель, используемый для этого диапазона, регистрирует и люминесценцию локализованных на дефектах экситонов, которая почти не отличается по спектральному составу от люминесценции совершенного кристалла CsI. Это обстоятельство способствует радиационной стойкости кристалла CsI.

Иначе обстоит дело в случае активированного кристалла CsI(Tl), полоса люминесценции которого лежит в красно-жёлтой области спектра и регистрируется фотоприёмником, практически не воспринимающим голубую люминесценцию локализованных экситонов. Локализация экситонов вблизи радиационных дефектов сильно затрудняет захват их ионами таллия (расстояние между которыми намного превышает радиус локализации), а следовательно,

приводит к уменьшению светового выхода, регистрируемого в полосе люминесценции CsI(Tl).

Суммируя сказанное в разд. 2.3 и 2.4, мы приходим к выводу, что радиационно-стимулированные потери светового выхода кристалла CsI(Tl) могут быть связаны как с наведенным поглощением, так и с захватом экситонов радиационными дефектами. Заранее нельзя сказать, который из этих механизмов в конкретном образце играет доминирующую роль. Например, при наличии кислородных примесей будет преобладать механизм наведенного поглощения.

Приведём пример преобладающей роли механизма, связанного с захватом экситонов. На рис. 4 представлена концентрационная зависимость сцинтилляционного светового выхода образцов CsI(Tl) до облучения (светлые кружки) и после облучения дозой 5 крад (точки), построенная по экспериментальным данным Д. Ренкера [5]. Квантовый выход флуоресценции Y выражен в произвольных единицах. Наблюдаемая зависимость Y от концентрации таллия c не может быть объяснена радиационно-стимулированным понижением прозрачности кристалла. Действительно, эффект облучения явно уменьшается с повышением c : при низких концентрациях облучение приводит к понижению светового выхода на 25...30 %, а при высоких концентрациях – на 10...15 %. Но повышение концентрации таллия вряд ли может уменьшить радиационно-стимулированное поглощение света (обычно примеси способствуют возникновению центров окраски).

С другой стороны, предположение о конкурирующих каналах захвата экситонов на ионах активатора и дефектах позволяет описать экспериментальные концентрационные зависимости, представленные на рис. 4, кривой $Y = A c / (B + c)$.

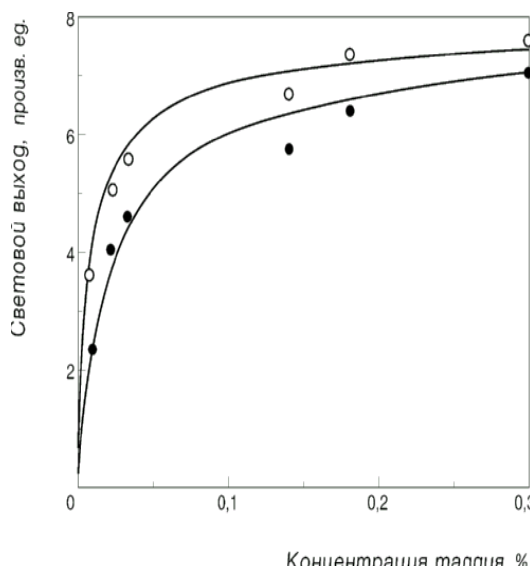


Рис. 4. Концентрационная зависимость измеряемого светового выхода кристалла CsI(Tl) (в произвольных единицах) до облучения (светлые кружки) и после облучения дозой 5 крад (темные кружки) [5].

Линии проведены по формуле $Y = A c / (B + c)$

Здесь постоянная B описывает конкуренцию дефектов с активаторными центрами. Кривые проходят через экспериментальные точки (как показано на рисунке), если считать, что в результате облучения B увеличивается в 2,4 раза.

3. РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ГЕРМАНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)

Одним из наиболее распространённых тяжёлых сцинтилляционных материалов является кристалл германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Основное преимущество кристаллов BGO – большое сечение фотопоглощения гамма-квантов, обусловленное большим атомным номером (83) тяжелого компонента Bi и высокой плотностью кристалла. Соотношение коэффициентов поглощения гамма-излучения средних энергий для BGO и классического сцинтиллятора NaI(Tl) составляет 2...2,5 [28]. Эти преимущества сцинтиллятора BGO используются в физике высоких энергий, для создания компактных томографических устройств и активной защиты от фона [29].

Чистые кристаллы стехиометрического состава выдерживают дозы до 100 Мрад без заметного понижения прозрачности. Как видно из рис. 5, примесь железа в концентрации 0,005% (кривая 1) или слабое отклонение от стехиометрии – дефицит висмута 0,03% (кривая 2) заметно усиливает наведенное облучением поглощение [30].

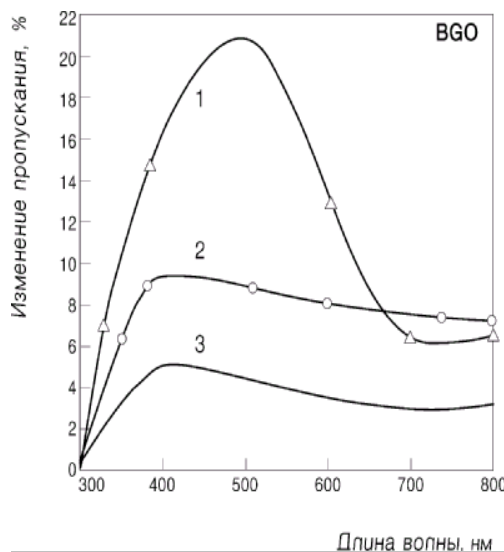


Рис. 5. Влияние примеси железа и отклонения от стехиометрии на пропускание света кристаллом BGO длиной 10 см, облучённого дозой 116 Мрад. Показано уменьшение пропускания как функция длины волны для образца с примесью железа 50 ppm (кривая 1); для образца с дефицитом висмута 0,03% (2) и для стехиометрического образца (3) [30]

Отклонение от стехиометрии и примесь железа влияют также на восстановление первоначальной прозрачности после прекращения облучения (рис 6).

Пропускание стехиометрических образцов полностью восстанавливается в течение 100 ч, а для нестехиометрических образцов первоначальная прозрачность восстанавливается за это время примерно

наполовину (однако она полностью восстанавливается отжигом при 500°C).

Присутствие примеси свинца также понижает радиационную стойкость. В то же время некоторые добавки (например, Nb, Eu) улучшают радиационную стойкость кристалла BGO [31].

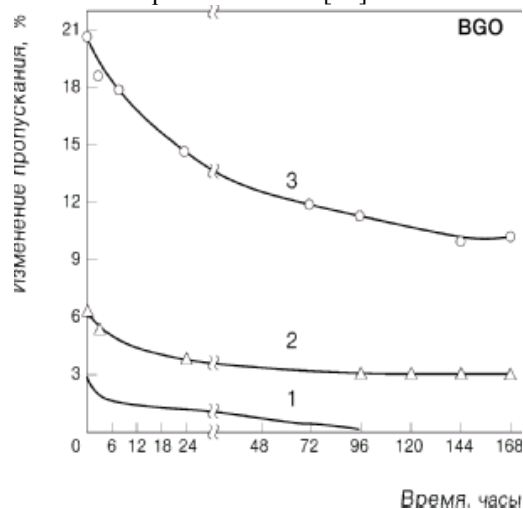


Рис. 6. Восстановление пропускания кристалла BGO длиной 10 см после облучения дозой 116 Мрад. Кривые показывают величину радиационно-индуцированного уменьшения пропускания на длине волны 480 нм как функцию времени, отсчитанного от момента прекращения облучения. 1 – стехиометрический образец; 2 – образец с дефицитом висмута 0,03%; 3 – образец с примесью железа в концентрации 50 ppm [30]

Обычно примеси или структурные дефекты, усиливающие наведенное поглощение, проявляются и в усилении термолюминесценции. Это подтверждает природу центров окраски, образованных радиационно-индуцированными дефектами, присоединившими электрон: при повышении температуры электрон диссоциирует и возбуждает люминесценцию. Такая корреляция между проявлением структурных дефектов в усилении наведенного поглощения и в термолюминесценции наблюдается для образцов с примесью железа, но отсутствует в случае образцов с дефицитом висмута [30].

По данным работы [9], кислородные вакансии приводят к понижению радиационной стойкости кристаллов BGO. В образцах, допированных кальцием, марганцем, свинцом и хромом, после облучения наблюдались (хотя и с разными интенсивностями) одни и те же полосы поглощения с максимумами при 2,3, 3,0 и 3,8 эВ.

4. РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА $PbWO_4$ (PWO)

Применение кристаллов PWO в электромагнитном калориметре (эксперимент CMS) требует радиационной стойкости в интервале доз до нескольких десятков килорад. Наведенный коэффициент поглощения при интенсивности облучения более 10 крад/ч и дозе более 10 крад не должен превышать $0,015 \text{ см}^{-1}$ вблизи 420 нм. После облучения первоначальные свойства должны восстанавливаться медленнее, чем за 1 ч [32].

Для кристаллов PWO характерен большой разброс сцинтилляционных характеристик (светового выхода и кинетики затухания) и радиационной стойкости в зависимости от примесного состава, условий выращивания кристаллов и термической обработки после выращивания.

Радиационные повреждения в кристаллах PWO в основном связаны со структурными дефектами – трехвалентными ионами свинца и кислородными вакансиями. Соответствующие эффективные заряды могут захватывать электроны или дырки, что приводит к образованию центров окраски под воздействием излучения. Концентрация таких структурных дефектов может быть уменьшена путем оптимизации соотношения между оксидами свинца и вольфрама и управления им в процессе роста кристалла с целью приближения к стехиометрическому составу [3]. Однако даже выращивание при оптимальном стехиометрическом соотношении не позволило полностью удовлетворить требования к радиационной стойкости образцов в эксперименте CMS.

Дальнейшая оптимизация достигалась использованием специального допирования с целью компенсации остаточных дефектов. Для этой цели применяются разные примеси: трехвалентные ионы Lu, La и пятивалентные ионы Nb. Допирование лантаном значительно уменьшает время затухания сцинтилляций и повышает радиационную стойкость [12, 33-35]. Этот благоприятный эффект объясняют понижением концентрации ловушек, перехватывающих электронные возбуждения; захват свободных электронов на этих ловушках может приводить к послесвечению [13, 36]. Бесцветные образцы кристаллов PWO имеют более высокий световой выход, более короткое время затухания и лучшую радиационную стойкость, чем имеющие окраску. Зарядовое состояние иона La^{3+} весьма стабильно ввиду близости его ионного радиуса (1,15 Å) к ионному радиусу Pb^{2+} (1,2 Å). Допирование лантаном приводило к повышению пропускания в области 350...500 нм, в результате чего заметно увеличивался световой выход в длинных призмах PWO высотой 15...23 см и уменьшались потери светового выхода при облучении малыми дозами [3, 11, 33].

Допирование кристаллов PWO пятивалентными ионами Nb повышает прозрачность кристаллов [15]. Ионы Nb^{5+} , замещающие ионы W^{6+} , препятствуют захвату дырок кислородными ионами вблизи ионов свинца. Поглощение, наведенное облучением в полосе 620 нм, значительно уменьшалось при оптимальной концентрации Nb^{5+} около 100 ppm. После облучения кристаллы восстанавливают при комнатной температуре первоначальные свойства. Наведенное поглощение исчезает со временем по закону, описываемому суммой двух экспонент со сравнимыми амплитудами и постоянными времени 40 ч и 50 дней [37].

Допирование ионами Nb^{5+} (или совместно ионами Nb^{5+} и La^{3+}) делает более резкой коротковолно-

вую границу пропускания по сравнению с допированием трехвалентными ионами [12, 35]. Этот эффект наблюдался также в работе [16, 22], но его механизм до сих пор не выяснен. Табл. 3 суммирует достигаемые допированием качественные изменения свойств, относящихся к радиационной стойкости.

Таблица 3

Влияние допирования ионами Nb⁵⁺, La³⁺ на характеристики кристаллов PWO [17]

Характеристика	Nb ⁵⁺	La ³⁺
Пропускание кристаллов	Улучшение	Улучшение
Время затухания	Улучшение	Улучшение
Радиационная стойкость при низкой интенсивности облучения	Улучшение	Улучшение
Чувствительность к интенсивности облучения	Низкая	Высокая
Восстановление свойств после облучения	Медленное	Быстрое
Насыщение поглощения при высоких дозах	Очень хорошее	Скачок при 200 крад
Механическая стойкость	Улучшение	Значительное улучшение
Однородность допирования	Легко достижима	Трудно достижима

Начиная с 1996 г. для допирования используются также трехвалентные ионы Y, Lu, Al [3]. Зарядовые состояния Y³⁺ и Lu³⁺ достаточно стабильны, хотя их радиусы несколько меньше ионного радиуса Pb²⁺. Допирование кристаллов PWO трехвалентными ионами Lu³⁺, Y³⁺, Gd³⁺ даёт такое же или даже более значительное улучшение пропускания в коротковолновой области (320...420 нм) и радиационной прочности, как и допирование La³⁺ (эффективность допирования иттрием иллюстрируется рис. 7). Допирование ионами Sc³⁺ не даёт заметных улучшений свойств кристалла вследствие сильного различия ионных радиусов ионов Sc³⁺ (0, 81 А) и Pb²⁺(1,20 А). По этой же причине неэффективно и допирование ионами Al³⁺ (ионный радиус 0,51 А) [3].

Допирование ионами La³⁺, Lu³⁺, Y³⁺, Gd³⁺ эффективно даже в очень низкой концентрации (несколько десятков атомных ppm). С другой стороны, более высокие концентрации лантана приводят к значительным потерям светового выхода вследствие возникновения экситонных ловушек [12, 34,35]. В работе [11] указана более высокая оптимальная концентрация лантана – примерно 200 ppm в расплаве.

На рис. 7 представлен световой выход, измеренный при облучении в зависимости от дозы в условиях, имитирующих электромагнитный калориметр. Рисунок показывает, что оптимизацией химического состава и допированием может быть достигнуто существенное повышение радиационной стойкости.

В работе [33] исследуется влияние допирования лантаном на радиационную стойкость в более широком интервале доз гамма-излучения – до 10⁸ рад. Влияние облучения на пропускание кристалла исследовалось в полосе люминесценции с максимумом при 420 нм. Наилучшие результаты получены при концентрации лантана в интервале 22...85 ат. ppm.

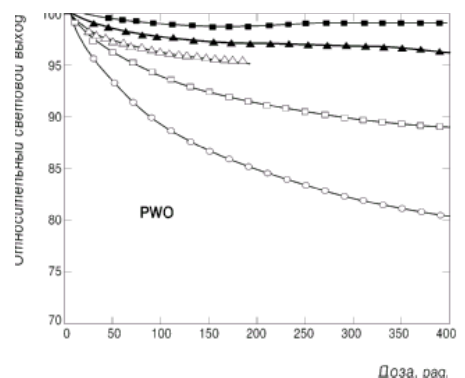


Рис. 7. Световой выход как функция дозы, измеренный в условиях, имитирующих электромагнитный калориметр: 1 – в отсутствие допирования и оптимизации химического состава; 2 – для недопированного кристалла оптимального состава; 3, 4, 5 – для кристалла с оптимальной стехиометрией, допированного лантаном, ниобием и иттрием, соответственно [3]

На рис. 8 показано влияние облучения дозой 10⁷ рад на спектры пропускания допированного лантаном образца с размерами 2 × 2 × 23 см³, вырезанного из выращенной булы Ø 65×300 мм.

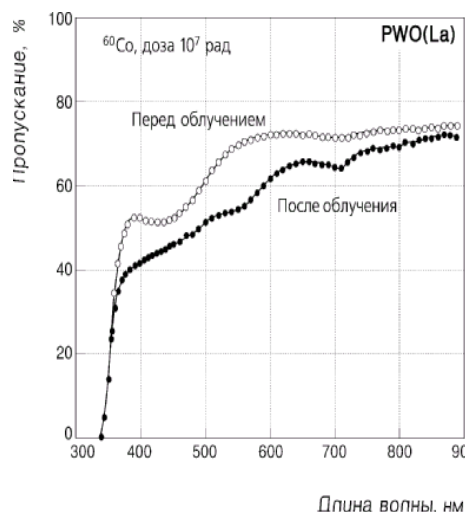


Рис. 8. Спектры пропускания кристалла PbWO₄(La) длины 23 см до и после облучения (в течение 10 дней) дозой 10⁷ рад [33]

Сцинтилляционные характеристики больших допированных булы (световой выход, время затухания, длина волны максимума полосы люминесценции) оказались не хуже, чем маленьких образцов. Величина радиационных изменений уменьшается при-

мерно на 20% через несколько часов после облучения, после чего остается практически постоянной.

Таким образом, допирование лантаном заметно повышает оптическое пропускание монокристаллов $PbWO_4$, подвергнутых воздействию доз более 10^7 рад, особенно в области коротких длин волн между 320 нм 400 нм (вблизи границы пропускания 320 нм допирование лантаном существенно сказывается и на пропускании необлученного кристалла).

Описанные выше исследования позволяют осушествить промышленный выпуск кристаллов PWO , удовлетворяющих перечисленным требованиям, для электромагнитных калориметров. К 2005 г. для калориметра в эксперименте CMS (ЦЕРН, Женева) нужны 80000 кристаллов PWO размерами $2,3 \times 2,3 \times 23$ см³ с высокой прозрачностью, однородностью светового выхода и радиационной стойкостью.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По характеру дозовой зависимости радиационные изменения в кристаллах следует разделить на быстрый электронный процесс – заселение электронами уже существующих ловушек и медленный решёточный процесс – создание новых дефектов, в частности, тех же ловушек. Обычно быстрый процесс насыщается в интервале доз до 1 крад, а медленный развивается без насыщения с характерным интервалом доз порядка 1 Мрад.

2. Радиационно-индуцированные электронные процессы могут влиять на сцинтилляционные характеристики двумя способами:

(а) Присоединяя электроны, ловушки превращаются в центры окраски, например, F-центры. Полосы поглощения, соответствующие оптическим переходам в центрах окраски, могут перекрываться с полосой люминесценции и понижать наблюдаемый световой выход сцинтилляций.

(б) Те же заряженные дефекты, которые служат электронными ловушками, могут проявляться и как центры локализации экситонов, конкурирующие с активаторными центрами люминесценции.

Для кристаллов больших размеров преобладают процессы первого типа, а для малых кристаллов – второго типа.

3. Методы повышения радиационной стойкости следует выбирать в зависимости от интервала доз, в котором требуется стабилизировать сцинтилляционные характеристики (см. п. 1). В диапазоне порядка 1 крад для повышения радиационной стойкости следует уменьшить первоначальное число электронных ловушек либо путём повышения структурного совершенства кристалла, либо введением примесных ионов, компенсирующих заряд ловушек. В более широком диапазоне доз образование новых структурных дефектов может быть замедлено ускорением рекомбинации компонентов френкелевских пар – вакансий и межузельных атомов. Это может быть достигнуто либо уменьшением числа линейных дислокаций, присоединяющих межузельные атомы, либо увеличением числа структурных дефектов, проявляющихся как центры рекомбинации вакансий

и межузельных атомов. Для создания таких дефектов в кристалл вводятся примесные ионы.

Центры рекомбинации, повышающие радиационную стойкость в широком диапазоне доз, могут быть созданы и другим путём – предварительным облучением кристалла [14,19]. При большой интенсивности и коротком времени экспозиции генерируемые дефекты не успевают слиться, что позволяет создать их в достаточной концентрации.

Возможность использования предварительного облучения для повышения радиационной стойкости подтверждается чётко наблюдаемой закономерностью: производная от относительного изменения светового выхода по дозе облучения, проводимого в широком интервале доз, существенно уменьшается с дозой.

Повышение радиационной стойкости оксидных кристаллов достигается выращиванием кристаллов строго стехиометрического состава и введением примесей, компенсирующих влияние дефектов решётки.

ЛИТЕРАТУРА

1. BaBar Collaboration. Technical Design Report. SLAC-R-95-457, 1995.
2. BELLE Collaboration. A study of CP Violation in B Meson Decay. Technical Design Report, KEK Report 95-1, 1995.
3. E. Auffray, P. Lecoq, A. Anenkov et al. Improvement of several properties of lead tungstate crystals with different doping ions // *Nucl. Instr. and Meth.* 1998, v. A402, p.75-84.
4. R.Y. Zhu, D.A. Ma, H. Wu. CsI(Tl) radiation damage and quality improvement // *Abstracts of VI Int. Conf. on Calorimetry in High Energy Physics*, Frascati, Italy, June 1996.
5. D. Renker. Radiation damage of CsI(Tl) crystals // *CERN N 89-10, ECFA Study Week Instrum. Technol. High Luminosity Hardon Colliders*. 1989, v.2, p.601-607.
6. D.G. Hitlin, G. Eigen. Radiation hardness studies of CsI(Tl) crystals // *Proc. International Conf. "Heavy Scintillators"*, Chamonix, France. 1992, p.469-478.
7. M. Kobayashi, S. Sakuragi. Radiation damage of CsI(Tl) above 10 rad // *Nucl. Instr. and Meth.* 1987, v. A254, p.254-280.
8. N.V. Shiran. Electron color centers in pure and doped CsI crystals // *Functional materials*. 1997, v.4, N1, p.41-43.
9. R. Zhu. Radiation damage in scintillating crystals // *Inorganic Scintillators and Their Applications // Proc. of the Intern. Conferen. "SCINT 97"*, Shanghai, China, 1997, p.73-90.
10. M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii et al. Improvement in transmission and decay time of $PbWO_4$ scintillating crystals by La-doping // *Nucl. Instrum. and Methods*. 1997, v. A399, p.261-264.
11. S. Baccaro, P. Bohacek, B. Borgia. Influence of La^{3+} doping on radiation hardness and thermoluminescence characteristics of $PbWO_4$ // *Phys. Stat. Sol.* 1997, v.(a) 160, R5.

- 12.M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii et al. Improvement of radiation hardness of PbWO_4 scintillating crystals by La-doping // *Nucl. Instrum. and Methods*. 1998, v.A404, p.149–151.
- 13.S. Baccaro, P. Bohacek, A. Cecilia et al. // *Phys. Stat. Sol.* 1997, v.(a) 164. R9.
- 14.M. Ratner, B. Grinyov, et al. Irradiation-Induced Vacancy Aggregation Modes and Radiation Changes in Optical and Scintillation Properties of Insulator Crystals // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2001, v.48, N.4, p.1101–1107
- 15.P. Lecoq, I. Dafinei, et al. Lead tungstate (PbWO_4) scintillators for LHC EM-calorimetry // *Nucl. Instrum. and Methods*. 1995, v.A365, p.291–298.
- 16.A.N. Annenkov, E. Auffray, A.E. Borisevich et al. Slow components and afterglow in PWO crystal scintillations // *Rad. Meas.* 1998, v.29, p.27–38.
- 17.A. Annenkov, M. Korzhik., P. Lecoq. Lead tungstate scintillator for high energy physics applications // *IEEE Trans. on Nuclear Science*. 1999, v. NS-37, p.103–107.
- 18.T. Hase, T. Kano et al. // *Adv. Electr. Electron Phys.* 1990, v.79, p.271.
- 19.M. Ratner. Exciton-induced lattice processes and their back action on exciton dynamics in alkali-halide crystals/ *Journal of Luminescence*. 2000, v.87-89, p.1240–1242.
- 20.K. Kazui, A. Watanabe, S. Osone et al. Study of the radiation hardness of CsI(Tl) crystals for the Barrel calorimeter // *Belle report N 134*, NWU-HEP 96-03, TIT-HPE 96-11, Tokyo University. 1996, p.1–24.
- 21.K. S.Song, R.T. Williams. Self-trapped excitons. 2nd ed. // *Springer Series in Solid-state Sciences*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1996, v. 105.
- 22.A.N. Annenkov, M.V. Korzhik, V.L. Kostylev, P. Lecoq, V.D. Ligoun. Progress in R&D of the PbWO_4 crystals for CMS ECAL // *Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. of the Intern. Conferen. "SCINT 97"*, Shanghai, China. 1997, p.362–367.
- 23.M. Ratner. Role of dislocations in aggregation of photoproduced vacancies in crystals // *Physica B*. 2000, v.291, p.66–74.
- 24.A.M. Ratner. Distortion of excitonic states by lattice defects and violation of the quasi-momentum conservation law in excitonic absorption // *Phys.Lett A*. 2000, v.269, p.245–251.
- 25.R.Y. Zhu. A study of undoped CsI crystals // *Proc. International Conf. "Heavy Scintillators"*, Chamonix, France. 1992, p.499–505.
- 26.A.M. Ratner. Manifestations of the free–two-site exciton mixing in luminescence excitation spectra of doped crystals // *Phys. Lett*. 2000, v.A 265, p.411–419.
- 27.A.N. Ogurtsov, A.M. Ratner, E.V. Savchenko, et al., Branched relaxation of electronic excitations in rare-gas crystals with traps of different types // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2000, v.12, p.2769–2781.
- 28.Ю.А. Цирлин, М.Е. Глобус, Е.П. Сысоева. Оптимизация детектирования гамма-излучения сцинтиляционными кристаллами. Москва: "Энергоатомиздат", 1991, 179 с.
- 29.Ю.К. Акимов. Детекторы ядерных излучений на основе неорганических сцинтилляторов // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 1994, т. 25, вып.1, 281 с.
- 30.S.C. Sabharwal, M.K. Gupta. Preparation of radiation hard BGO crystals // *Proc. Intern. Conf. "Heavy Scintillators"*, Chamonix, France. 1992, p.519–527.
- 31.Ya.V. Vasiliev, R.R. Akhmetshin, Yu.A. Borovliev. BGO crystals grown by a low thermal gradient Czochralski technique // *Nucl. Instrum. and Methods*. 1996, v. A 379, N3, p.533–535.
- 32.E. Auffray, P. Lecoq, S. Paoletti, P. Sempere et al. // *Proc. of The Intern. Workshop on Tungstate Crystals*, Roma, Italy. 1998, p.233–240.
- 33.M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii et al. Improvement in transmission and decay time of PbWO_4 scintillating crystals by La-doping. // *Nucl. Instrum. and Methods*. 1997, v. A399, p.261–268.
- 34.N. Niki, P. Bohacek, Nitsch, et al. Decay kinetics and thermoluminescence of $\text{PbWO}_4(\text{La}^{3+})$ // *Appl. Phys. Lett*. 1997, v.71, p.3755–3757.
- 35.M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii et al. Radiation Damage in Doped PbWO_4 Scintillating Crystals // *Proc. of The Intern. Workshop on Tungstate Crystals*, Roma, Italy. 1998, p.163–170.
- 36.S. Baccaro, P. Bohacek, A. Cecilia, et al. The influence of defect states on scintillation characteristics of PbWO_4 // *Proc. of The Intern. Workshop on Tungstate Crystals*, Roma, Italy. 1998, p.129–137.
- 37.E. Auffray, I. Dafinei, Gautheron, O. Lafond-Puyet, P. Lecoq, et al. Scintillation characteristics and radiation hardness of PWO scintillators to be used at the CMS electromagnetic calorimeter at CERN // *Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. of the Intern. Conferen. "SCINT 95"* Delft, the Netherlands. 1995, p.282–285.

ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ДЛЯ ЗАСТОСУВАНЬ У ФІЗИЦІ ВИСОКИХ ЕНЕРГІЙ

М.Глобус, Б.Гриньов, В. Любинський, Т.Гриньова

Розроблений авторами підхід до кінетики радіаційних явищ, що враховує багатосторонній вплив структурних дефектів на електронні процеси, використано для аналізу літературних даних про радіаційні пошкодження сцинтиляційних кристалів. Радіаційні зміни класифіковано за характером дозової залежності та типу електронних процесів. Показано, що методи підвищення радіаційної стійкості залежать від інтервалу доз, у якому потрібно стабілізувати сцинтиляційні характеристики кристала.

ENHANCEMENT OF RADIATION HARDNESS OF INORGANIC SCINTILLATION CRYSTALS FOR HIGH-ENERGY PHYSICS

M. Globus, B. Grinyov, V. Lyubynskiy, T. Hrynova

The approach, developed by the authors to allow a manifold influence of structure defects on the kinetics of radiation changes, is applied for the analysis of published data on radiation damage of scintillation crystals. Radiation changes are classified by the character of dose dependence and the type of electronic processes underlying radiation damage. The proposed ways of the enhancement of radiation hardness depend on the dose range where scintillation characteristics are to be stabilized.