

## СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА

**М. В. Коржик, А. Е. Борисевич, Г. Ю. Дробышев,  
Р. Ф. Зуевский, О. В. Мисевич, А. А. Федоров**

Разработка и создание новых экспериментальных систем для проведения исследований на базе ускорителей с высокой светимостью, таких как Большой Адронный Коллайдер (LHC) в Европейской лаборатории физики частиц (CERN), невозможны без использования новых детектирующих элементов, способных сохранить высокую стабильность своих параметров под воздействием радиационного излучения в течение длительного периода времени. Фактически в начале 90-х годов программа LHC инициировала проведение ряда научно-исследовательских проектов, делающих возможным разработку и построение детекторов с кардинально улучшенными рабочими характеристиками. Сцинтиллятор на основе вольфрамата свинца  $PbWO_4$  (PWO) является результатом одного такого успешно выполняемого в настоящее время проекта. Он разработан благодаря кооперации ученых в области материаловедения, технологов и физиков, специализирующихся в области физики высоких энергий.

В течение пяти последних лет технология производства эволюционировала от выпуска отдельных образцов до массового производства сотен кристаллов в месяц с точно заданными параметрами. В настоящее время кристалл PWO используется для изготовления электромагнитного калориметра (ECAL) проекта компактный мюонный соленоид (CMS) и фотонного детектора в эксперименте ALICE в CERN [1, 2].

Сцинтиллятор на основе вольфрамата свинца был недавно также одобрен для проведения ECAL-эксперимента BTeV в Национальной лаборатории им. Ферми (США) [3]. Этот материал является наиболее привлекательным кандидатом для создания и модернизации нескольких малых экспериментальных установок, работающих в области средних энергий, где главным требованием является быстрый отклик и удовлетворительное энергетическое разрешение [4].

В настоящее время уже можно констатировать, что вольфрамат свинца станет наиболее широко применяемым сцинтилляционным материалом в экспериментах по физике частиц в ближайшее десятилетие. Мотивациями в пользу применения сцинтилляционного материала вольфрамата свинца в физике высоких энергий были как научные, так и экономические причины.

На рис. 1 показаны сравнительные характеристики энергетических разрешений, полученных различными электромагнитными калориметрами в течение последних нескольких лет. Гомогенные калориметры на основе кристаллов показывают лучшее энергетическое разрешение, а калориметр на основе PWO из-за стабильности характеристик сцинтилляционного материала в радиационных полях становится наиболее привлекательным для экспериментов на ускорителях с высокой светимостью.

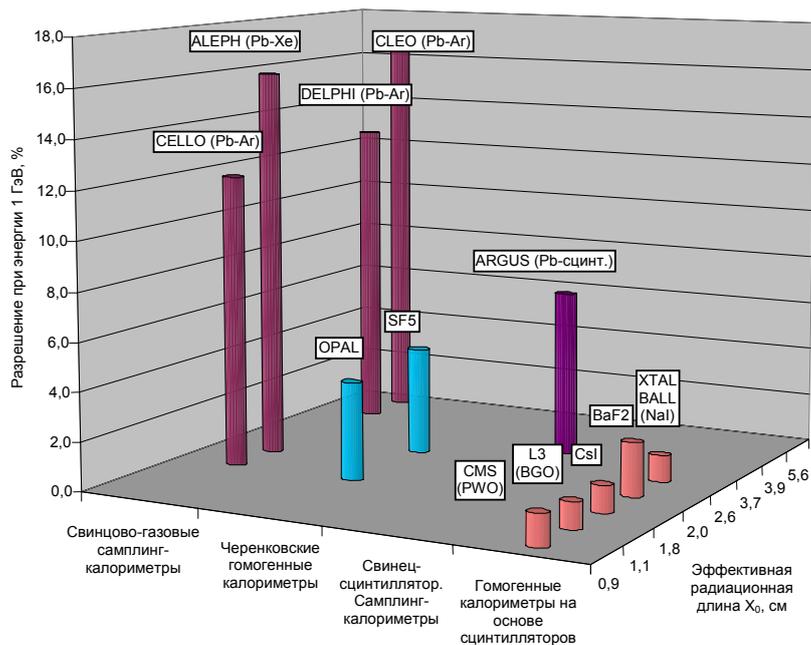


Рис. 1. Значения энергетического разрешения в детекторах полного поглощения (электромагнитных калориметрах) различных экспериментов

Таблица 1

**Физические и сцинтилляционные характеристики некоторых тяжелых сцинтилляторов**

| Материал  | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $X_0$ , см <sup>-1</sup> | $Y$ , фотон/МэВ | $\tau_{sc}$ , нс | $\lambda_{em}$ , нм | $P \times X_0^3$ , \$ США | Состояние технологии  |
|---|----------------------------|--------------------------|-----------------|------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|
| <b>PbWO<sub>4</sub></b>                             | 8,28                       | 0,89                     | 200             | 6                | 420                 | 1,13                      | Массовое производство |
| <b>Bi<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b>   | 7,13                       | 1,12                     | 8200            | 300              | 480                 | 25                        | Массовое производство |
| <b>CsI</b>  | 4,51                       | 2,43                     | 16800           | 10               | 310                 | 30                        | Массовое производство |
| <b>Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce</b>             | 7,4                        | 1,1                      | 27000           | 40               | 420                 | 66                        | Массовое производство |
| <b>LuF<sub>3</sub>:Ce</b>                           | 8,3                        | 1,1                      | 8000            | 23+slow          | 310                 | 67                        | Опытные образцы       |
| <b>Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce</b>             | 6,71                       | 1,36                     | 12500           | 60, 600          | 430                 | 75                        | Массовое производство |
| <b>BaLu<sub>2</sub>F<sub>8</sub></b>                | 6,94                       | 1,25                     | 870             | 1+slow           | 313                 | 100                       | Опытные образцы       |
| <b>Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Ce</b>               | 6,2                        | 1,25                     | 28000           | 32               | 592                 | 100                       | Опытные образцы       |
| <b>LuBO<sub>3</sub>:Ce</b>                          | 7,4                        | 1,32                     | 26000           | 39               | 410                 | 115                       | Опытные образцы       |
| <b>Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce</b> | 6,23                       | 1,39                     | 30000           | 30               | 380                 | 134                       | Опытные образцы       |

Среди других перспективных быстрых и плотных сцинтилляционных материалов вольфрамат свинца имеет наилучшую комбинацию параметров. В табл. 1 суммированы параметры некоторых из этих материалов. В таблице приведены неорганические кристаллические материалы, которые сочетают радиационную длину  $X_0 > 1,5 \text{ м}^{-1}$ , световыход выше 100 фотон/МэВ, время затухания сцинтилляций  $\tau_{sc} < 60 \text{ нс}$  и минимально возможную стоимость детектирующего элемента, которая оценивается как  $X_0^3 \times P$ , где  $P$  – цена за кубический сантиметр. В таблицу также включены сцинтилляторы CsI и BGO ( $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ) как широко используемые в физике высоких энергий. Можно констатировать, что материалы на основе лютеция также выглядят перспективно, однако они слишком дорогостоящи, BGO и CsI наилучшие кандидаты для детектирования  $\gamma$ -излучения с энергией  $E_\gamma > 1 \text{ GeV}$ , однако PWO больше подходит для изготовления компактного детектора с наилучшим соотношением стоимость/совокупность характеристик.

Кристалл вольфрамата свинца неоднократно привлекал внимание разработчиков детекторов как люминесцентный материал. Начиная с 40-х годов, когда впервые была обнаружена люминесценция [5] монокристаллов вольфрамата свинца, исследовались их люминесцентные свойства и делались попытки установить корреляцию спектроскопических свойств в вольфраматах и кристаллах молибденовой группы [6–9]. Было установлено, что вольфрамат свинца занимает исключительное положение в семействе вольфраматов со структурой шеелита. Характерные дырочные дефекты [10] или другие парамагнитные центры, базирующиеся на дефектах и катион-анионных вакансиях, никогда не наблюдались в этом кристалле [11–13], и, как недавно было показано, структура валентной зоны и зон проводимости для вольфраматов свинца по существу отличается от других вольфраматов [14].

Возрождение интереса к интенсивному изучению кристаллов вольфрамата свинца произошло благодаря обнаружению его сцинтилляционных свойств [15–17]. В течение нескольких последних лет наблюдался определенный прогресс как в улучшении сцинтилляционных характеристик кристаллов, так и в совершенствовании самого кристалла [18–21]. В настоящее время Богородицкий завод химико-технологических изделий в России осуществляет массовое производство кристаллов длиной  $25 X_0$  методом Чохральского. Малые партии кристаллов производятся также Шанхайским институтом керамики (Китай) с помощью модифицированного метода Бриджмена [22], компанией Hurukava [23], Институтом монокристаллов (г. Харьков, Украина) [24], а также отдельными группами исследователей [25].

В настоящее время сцинтилляционные свойства массово производимых кристаллов соответствуют требованиям экспериментов ЛНС. Достигнутый уровень технологии производства сцинтилляционных элементов PWO дает возможность получать достаточно быстрые оптически чистые сцинтилляционные элементы с относительно высоким световыходом и достаточной радиационной стойкостью [21]. В этой статье мы проанализировали результаты исследований сотрудников института, выполняемых в рамках проекта CMS в CERN.

## 1. Методы производства кристаллов вольфрамата свинца

Кристаллы вольфрамата свинца с высоким выходом сцинтилляционных элементов из булей выращиваются методом Чохральского на стандартном оборудовании «Кристалл 3М» или «Лазурит». Кристалл выращивают из сырья, спецификация на которое приведена в табл. 2. Применяется также дополнительная предкристаллизация для выращивания кристаллов с требуемыми параметрами.

Таблица 2

Спецификация на чистоту сырья для производства кристалла вольфрамата свинца методом Чохральского

| Элемент | Типичная концентрация в сырье, ppm | Элемент | Типичная концентрация в сырье, ppm |
|---------|------------------------------------|---------|------------------------------------|
| Li      | 0,05                               | Mn      | <0,05                              |
| Be      | 0,05                               | Fe      | <0,5                               |
| B       | 0,05                               | Co      | <0,05                              |
| F       | <0,05                              | Ni      | <0,05                              |
| Na      | <0,2                               | Cu      | <0,08                              |
| Mg      | 0,05                               | Zn      | <0,2                               |
| Al      | 0,2                                | Ga      | <0,05                              |
| Si      | <0,3                               | Ge      | <0,05                              |
| P       | 0,1                                | As      | 0,05                               |
| S       | 0,2                                | Se      | <0,05                              |
| Cl      | 0,05                               | Br      | <0,01                              |
| K       | <2                                 | Rb      | <0,05                              |
| Ca      | <3                                 | Sr      | 0,05                               |
| Sc      | <0,05                              | Cr      | <0,1                               |
| Ti      | 0,1                                | Mo      | <2                                 |
| V       | <0,1                               | Zr      | 0,05                               |

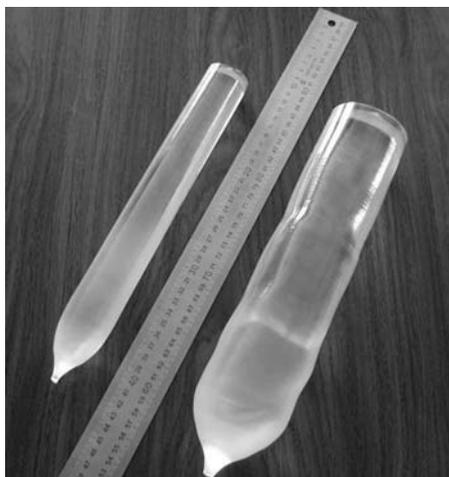


Рис. 2. Буля вольфрамата свинца

Выращенные були имеют длину 250 мм и в поперечном сечении имеют форму эллипса, вписанного в окружность диаметром 36–64 мм. Можно выращивать и кристаллы с диаметром до 100 мм, используя другие промышленные печи [26]. Процесс вытягивания кристалла осуществляется в отдельной камере в атмосфере, по составу близкой к воздуху, однако количество кислорода не превышает 1 %. Детальное описание процесса роста кристаллов приведено в патентах Российской Федерации № 12344556 и № 1234354567.

Були кристаллов отжигаются в атмосфере в еградиентных промышленных печах для минимизации радиального и осевого напряжения булей перед механической обработкой. Сцинтилляционные элементы изготавливаются из булей в соответствии со спецификацией, описанной в [27]. Типичные були различных габаритов показаны на рис. 2.

Некоторые дополнительные требования к чистоте сырья по радиационной стойкости, высокому оптическому пропусканию и минимальному послесвечению приведены в [28, 29].

## 2. Физические свойства кристалла вольфрамата свинца

Вольфрамат свинца – это прозрачный в видимой области, бесцветный, двулучепреломляющий кристаллический материал со свойствами, приведенными в табл. 3.

Таблица 3

Некоторые физические свойства синтетического кристаллического вольфрамата свинца

| Плотность, г/см <sup>3</sup> | Коэффициент преломления на 600 нм, $n_o/n_e$ | Постоянная фотоупругости, МПа <sup>-1</sup> | Постоянная сопротивления сжатию, МПа | Точка плавления, °С | Гигроскопичность |
|------------------------------|--|---|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| 8,28                         | 2,242/2,169                                  | 0,13  | 1,67                                 | 1123                | нет              |

Плотность синтетического кристалла может уменьшаться на несколько процентов в зависимости от условий технологии. Коэффициент преломления кристалла и константы измерялись в [30–32]. Типичный спектр оптического пропускания выращенного кристалла массового производства длиной 0,23 м приводится на рис. 3.

Кристаллы вольфрамата свинца по природе своей являются четырехгранными стольцитами [33] шеелитного типа и моноклинными распитами [34]. Кристалл PbWO<sub>4</sub> был исследован методом рентгеновской дифракции и определен как шеелитоподобный кристалл кубической симметрии с пространственной группой I4<sub>1</sub>/a и параметрами элементарной ячейки  $a = b = 5,456(2)$ ,  $c = 12,020(2)$  Å. Систематический дефицит свинца в кристалле, образующийся в процессе синтеза, приводит к дополнительным особенностям в кристаллической структуре. Они были определены путем совместных измерений методами рентгеновской и нейтронной дифракций [35]. Катионные вакансии в кристалле могут создавать суперструктуру.

Также из результатов измерений рентгеновской и нейтронной дифракций было обнаружено, что структурный мотив кристалла остается тем же самым и состоит из регулярной и чередующейся укладки атомов Pb и W в каждой колонке по оси z, как в чистом PbWO<sub>4</sub>, так и в финальной сложной композиции Pb<sub>7,5</sub>W<sub>8</sub>O<sub>32</sub>. В такой композиции параметры элементарной ячейки  $a = b = 7,719(2)$ ,  $c = 12,018(2)$  Å и пространственная группа – P4.

Фактически, упорядоченность вакансий скомпенсирована искажением вольфрамового анионного тетраэдра. Имеются четыре неэквивалентных положения Pb в такой структуре. Фактор заполнения Pb (4) – 0,5. Было установлено, что все суперструктурные отражения вызваны вакансией в позиции Pb (4).

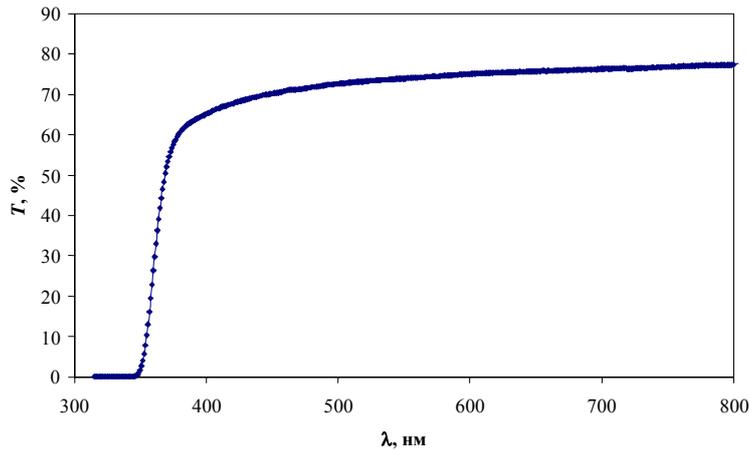


Рис. 3. Спектр оптического пропускания кристалла длиной 0,23 м

Электронная структура чистого и дефектного кристаллов вольфрамата свинца детально описана в работе [36]. На рис. 4 авторами представлен результат расчета парциальных плотностей электронных состояний для PWO, дефектного кристалла и кристаллов, слабо легированных висмутом и лантаном.

Обнаружен небольшой вклад *6s*-состояний свинца в плотность состояний, имеющий ширину 0,5 эВ и отдаленный более чем на 1 эВ от нижнего края основной части валентной зоны. Никакие значительные изменения частичных плотностей не наблюдаются в кристаллах с большим числом катионных вакансий, однако легированный висмутом кристалл демонстрирует локализованное расщепленное состояние приблизительно около 1 эВ ниже нижней границы зоны проводимости, которое формируется практически одинаковыми вкладами ионов висмута и вольфрама. Легирование лантаном существенно не изменяет частичной плотности в валентной зоне и прибавляет некоторые уровни в проводящую зону.

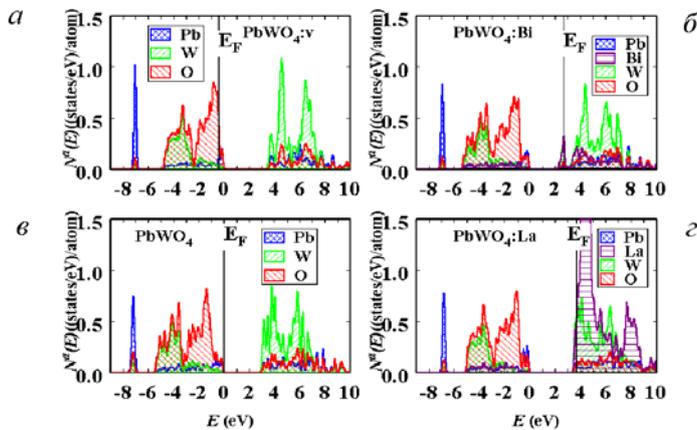


Рис. 4. Расчет парциальных плотностей электронных состояний для: *a* – чистого PWO, *б* – слабо легированного висмутом, *в* – дефектного кристалла, *г* – слабо легированного лантаном

### 3. Люминесцентные центры и механизм сцинтилляции

Как следует из электронной зонной структуры, люминесценция возникает в кристаллах PWO благодаря переносу заряда в анионных молекулярных комплексах. Как регулярные  $\text{WO}_4^{2-}$ , так и нерегулярные вольфрамовые группы  $\text{WO}_3$  являются люминесцентными центрами. Однако безфононные линии в спектрах люминесценции не наблюдались даже при температуре жидкого гелия, поскольку коэффициент Янга – Райса во всех полосах  $S > 6$ . В рамках молекулярно-орбитальной аппроксимации посредством метода обобщения Хюккеля [37, 38] установлено, что анионные комплексы имеют самую высокую занятую молекулярную орбиталь  $t_1$ , которая сформирована кислородными орбиталями  $2p$  ( $p$ ) и отделена от первого возбужденного  $2e$ -состояния, созданного в основном из  $d$ -орбитали металла. Так как комплекс  $\text{WO}_4^{2-}$  имеет точечную симметрию кристаллического поля  $T_d$ , найдена конечная конфигурация энергетических термов – это  ${}^3T_1, {}^3T_2$  и  ${}^1T_1, {}^1T_2$  с основным состоянием  ${}^1A_1$ . Оба перехода  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1, {}^1T_2$  и  ${}^1A_1 \rightarrow {}^3T_1, {}^3T_2$  явно обнаруживаются в спектре возбуждения синей люминесценции ( $23\,800\text{ см}^{-1}$ ), вызванной излучающим переходом с триплетных уровней  ${}^3T_1, {}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$  [39, 40], при этом самое низкое возбужденное состояние имеет энергию  $30\,800\text{ см}^{-1}$ .

При появлении анионной вакансии в комплексе  $\text{WO}_4^{2-}$  локальная симметрия нового нерегулярного  $\text{WO}_3$ -комплекса уменьшается до  $C_{3v}$ . Дополнительная компонента кристаллического поля с низкой симметрией расщепляет уровни триплета на компоненты ( $A + E$ ), приводя к некоторому сдвигу возбужденных энергетических термов. Этот сдвиг обнаружен при изучении спектров возбуждения зеленой ( $20\,400\text{ см}^{-1}$ ) люминесценции при комнатной температуре [39, 40]. Однако электрон-фононное взаимодействие резко изменяется при переходе от регулярного к нерегулярному анионному комплексу. Это приводит к существенному увеличению сдвига Стокса люминесценции в нерегулярных группах, смещая максимум полосы люминесценции в зеленую область.

В кристаллах PWO есть и другие люминесцентные центры, связанные с красной ( $15\,400\text{ см}^{-1}$ ) люминесценцией. В статьях [18, 41] эти люминесценции связывают с центром, который появляется из-за локализации  $\text{Pb}^{3+}$ -центров в кристаллах PWO. Трехвалентный ион свинца стабилизирован в кристаллах PWO дефектом Френкеля (ион кислорода смещается в межузловое положение с одновременным созданием  $V_o$ ) [42]. Однако благодаря структурной особенности валентной зоны ион  $\text{Pb}^{3+}$  не создает локального центра дырочного типа. Дефект Френкеля дополнительно понижает локальную симметрию созданного  $\text{WO}_3$  вольфрамового комплекса до  $C_3$  или даже ниже, обуславливая сдвиг и расщепление первоначальных возбужденных энергетических термов. Такой искаженный вольфрамовый анионный комплекс ответствен за красную люминесценцию в кристаллах PWO. Первая полоса возбуждения ее, согласно [40], это широкая полоса с максимумом вблизи  $28\,600\text{ см}^{-1}$  ( $350\text{ нм}$ ). Механизм переноса заряда при появлении этой люминесценции согласуется с результатами работы [43], в

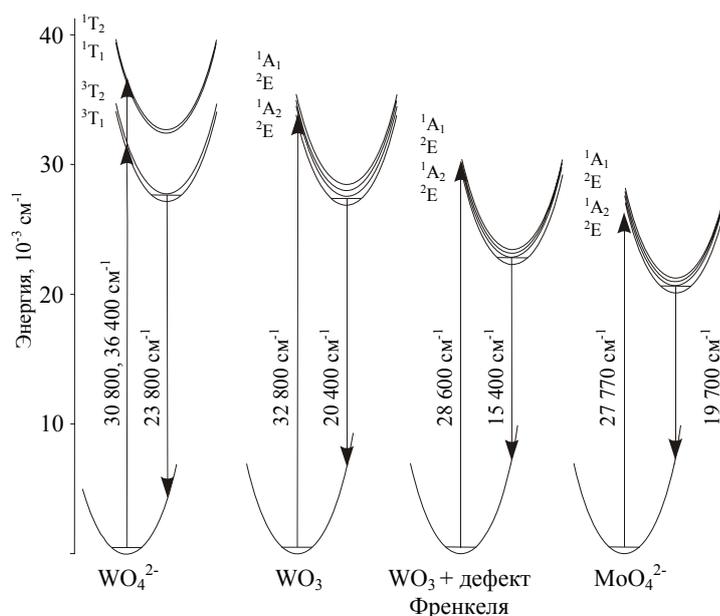


Рис. 5. Схема энергетических уровней излучающих центров в кристаллах PWO

которой удельная фотопроводимость при комнатной температуре номинально чистых кристаллов PWO измерялась при возбуждении вблизи 350 нм. Схема энергетических уровней излучающих центров в кристаллах PWO показана на рис. 5.

Мы относим молибденовые центры в кристалле вольфрамата свинца к характеристическим люминесцентным центрам. Они связаны с анионными примесными комплексами MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, которые формируют устойчивые электронные центры. Хотя сырье проходит предварительную очистку, особенно от молибдена, до выращивания кристаллов ион молибдена химически очень близок иону вольфрама, и довольно сложно выделить молибден на уровне подготовки сырья. Примесь молибдена обычно присутствует в PWO в концентрации меньше чем один ppm. Свойства (MoO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>-центра и его влияние на сцинтилляционные параметры PWO описаны в статьях [11, 39, 44, 45]. Фактически все упомянутые центры влияют на сцинтилляции. Тем не менее регулярный анионный комплекс синей люминесценции доминирует при комнатной температуре в кристаллах, произведенных при оптимальных условиях роста из специфицированного сырья и с соответствующим легированием.

#### 4. Влияние электронных и дырочных центров на сцинтилляционные свойства кристаллов

Априорно синтетические кристаллы, которые выращиваются при относительно высоком массовом коэффициенте преобразования сырья, неидеальны и имеют ряд точечных дефектов. Для объяснения происхождения электронных и дырочных дефектов в кристаллах PWO использовалось несколько методов. Во-первых, были учтены данные измерения электронного пара-

магнитного резонанса (ЭПР) в широком диапазоне температур [46, 47]. Во-вторых, получены и проанализированы данные по термостимулированной люминесценции (ТСЛ) ряда синтетических кристаллов вольфрамата свинца, выращенных при различных технологических условиях [48–50]. Наконец, были проанализированы полученные недавно разными авторами обобщенные данные по ТСЛ, термостимулированной проводимости (ТСП), фотостимулированному ЭПР и измерения оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [45]. Из сделанного обобщения результатов исследования вытекает следующее.

PWO очень чувствителен к условиям синтеза. При выращивании кристаллов PWO по методу Чохральского из стехиометрического сырья доминирует утечка свинца из расплава, что ведет к созданию катионных вакансий  $V_c$  в позиции локализации ионов свинца в кристаллической решетке. Это подтверждено также и для кристаллов, полученных модифицированным методом Бриджмена [51]. При систематическом недостатке свинца в кристалле данное явление приводит к упорядочению дефектов в суперструктуру [36].

Собственные дефекты, основанные на катион-анионных вакансиях с парамагнитным основным состоянием, не обнаружены в кристаллах PWO. Это подтверждает, что центры, подобные отдельным  $F^+$  (анионная вакансия  $V_o + e$ ) и O, или не имеют никаких энергетических уровней в запрещенной зоне, или делокализованы в проводящей и валентной зонах соответственно. Следовательно, единственными кандидатами на метастабильные центры окраски в кристаллах PWO под воздействием излучения являются катионные вакансии, захватившие две дырки типа  $O^{\cdot}V_cO^{\cdot}$ , и кислородные вакансии или их ассоциаты, захватывающие четное число электронов.

После рентгеновского облучения и соответствующего заполнения ловушек только три характерных электронных центра наблюдаются в вольфрамате свинца методом ЭПР.

Из них наиболее мелкий встречается во всех кристаллах, так как он является внутренним дефектом: дополнительный электрон, автолокализованный в анионном  $WO_4^{2-}$ -комплексе, который через искажение Яна – Теллера создает  $WO_4^{3-}$ -центр [46, 52, 53]. Это довольно мелкая ловушка освобождается около 50 К с энергией активации 50 МэВ и частотным фактором в пределах от  $10^3$  до  $10^4$  с<sup>-1</sup>. Высвобожденные электроны частично опять излучательно рекомбинируют, а частично захватываются более глубокими ловушками.

Вторым является  $Pb^{1+}-V_o$ -центр, который стабилен в кристалле до 175 К [47, 54]. Не исключено, что вместо иона свинца другой ион может создавать такой же центр возле анионной вакансии, но важно то, что электрон захватывается в ловушку гетеровалентным катионом вблизи кислородной вакансии. Не установлено корреляции этого центра с обнаруженными ТСЛ полосами, однако он фотоионизируется ИК-излучением с порогом 0,9 эВ. Мы предполагаем, что, в частности,  $Pb^{1+}-V_o$ -центр вносит вклад в ИК короткоживущее поглощение в кристалле в спектральной области около 1000 нм [55, 56].

Третьим является электронный центр  $WO_4^{3-}$ , который возникает на основе регулярного вольфрамового анионного комплекса, возбужденного близлежащим

редкоземельным (РЗ) трехвалентным ионом примеси, таким как лантан, лютеций или иттербий [52]. Центр распадается около 97 К и имеет энергию активации 200 (190) МэВ.

Детальные эксперименты с частичным отжигом показали, что коэффициент уменьшения интенсивности ЭПР  $\text{WO}_4^{3-}$ -La-комплекса соответствует эмиссии ТСЛ в этом интервале температур [47]. Кроме того, легирование кристалла устойчивыми трехвалентными редкоземельными ионами, такими как лантан, лютеций, гадолиний и иттербий с концентрацией в несколько десятков ppm, усиливает перераспределение центров захвата электронов [57–59].

Другие глубокие парамагнитные электронные ловушки создаются  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ -комплексами, заменяющими вольфрамовые группы. Они устойчивы почти до комнатной температуры [29, 58] и даже выше. Наличие  $\text{MoO}_4^{3-}$  обуславливает зеленую люминесценцию и медленное затухание сцинтилляций.

Обнаруженные экспериментами по ТСЛ и ЭПР электронные центры и их параметры приведены в табл. 4:  $S$  – это частотный фактор,  $\gamma$  – порядок кинетики,  $E_T$  – тепловая энергия активации ловушки и  $\tau$  – время аннигиляции ловушек, которые позволяют оценить их влияние на свойства при комнатной температуре. Можно констатировать существование ряда ловушек в нелегированном и легированном РВО с приблизительными энергиями активации 50, 70, 130, 200, 210 (230), 270, 400, 490, 500, 580 и 700 МэВ.

Природа ловушек, которые не наблюдаются непосредственно методом ЭПР, остается предметом дальнейших дискуссий. За основу для рассмотрения нужно принять зеленую люминесценцию, излучаемую нерегулярным комплексом  $\text{WO}_3$  [40].

Представляется маловероятной возможность существования различных ловушек, связанных с кислородными вакансиями внутри одних и тех же анионных комплексов. Все связи вольфрамового тетраэдра в кристалле  $\text{PbWO}_4$  со структурой чистого шеелита имеют одинаковую длину. Эта ситуация, однако, значительно изменяется, если принять во внимание специфику структуры синтетического материала. Суперструктура появляется из-за частичного дефицита свинца в одном  $\text{Pb}(4)$  из четырех его местоположений в решетке. Это вызывает смещения атомов, окружающих вакантную позицию, и искажает вольфрамовый тетраэдр, увеличивая анион-катионные расстояния от 1,79 Å в  $\text{PbWO}_4$  до 1,84–1,94 Å для тетраэдра вокруг W (1) и уменьшая их до значений, близких к 1,68 Å внутри W (2–4) тетраэдра. Таким образом, в дополнение к обычному шеелитному тетраэдру имеются еще два типа вольфрамового тетраэдра с различными размерами.

Единственно возможный способ интерпретировать непротиворечивые данные ТСЛ – это связать кислородные вакансии  $V_o$  в этих тетраэдрах с ловушечными центрами с тепловыми энергиями активации 210–230 и 270 МэВ. Увеличение интенсивности ТСЛ-пиков, связанных с этими ловушками, сильно коррелирует с увеличивающимся числом процессов кристаллизации [13, 60] или прямо связано с увеличением доли суперструктуры в кристалле.

Параметры ловушек различных кристаллов вольфрамата свинца

| Кристалл       | $T_{max}$ ,<br>К | $E_T$ ,<br>эВ | $S$      | $\gamma$ | $\tau$ ,<br>с | $\lambda_{em}(E_{em})$ ,<br>нм (эВ) |
|----------------|------------------|---------------|----------|----------|---------------|-------------------------------------|
| Нелегированный | 47               | 0,07          | 2,00E+06 | 1,2      | 8,30E-06      | 458(2,71)                           |
| Нелегированный | 51               | 0,05          | 4,00E+03 | 1,1      | 1,80E-03      |                                     |
| PWO:La         | 75               | 0,135         | 1,00E+08 | 1,6      | 2,8.00E-06    | 448 (2,77)                          |
| PWO:Y          | 75               | 0,131         | 1,00E+08 | 1,6      | 2,6.00E-06    |                                     |
| Нелегированный | 105              | 0,23          | 6,70E+09 | 2,2      | 2,20E-06      | 500 (2,48)                          |
| PWO:Nb         | 103              | 0,21          | 7,50E+08 | 2,3      | 9,20E-06      | 498 (2,49)                          |
| PWO:La         | 97               | 0,19          | 2,90E+08 | 1,35     | 6,40E-06      | 443 (2,80)                          |
| PWO:Nb         | 103              | 0,22          | 1,50E+09 | 1,5      | 3,60E-06      | 498 (2,49)                          |
| PWO:Nb         | 114              | 0,27          | 9,00E+10 | 2,2      | 7,30E-07      | 504 (2,46)                          |
| Нелегированный | 172              | 0,4           | 2,00E+10 | 1,1      | 3,10E-04      |                                     |
| Нелегированный | 190              | 0,5           | 9,00E+11 | 1,4      | 5,00E-04      | 473                                 |
| Нелегированный | 226              | 0,49          | 2,00E+09 | 1,0      | 9,00E-02      | 500                                 |
| Нелегированный | 330              | 0,58          | 1,1E+07  | 1,0      | 480           | 600                                 |
| Нелегированный | 400              | 0,7           | 5,5E+7   | 1,0      | 10000         | 600                                 |

Ловушка в области 70 МэВ обнаружена во всех измеренных образцах кристаллов, однако она исчезает в образцах, выращенных в атмосфере, обогащенной кислородом. Мы предполагаем, что это связано с такими же вакансиями в регулярном шеелитном тетраэдре. Резкое падение концентрации этих трех типов ловушек, что обнаруживается через подавление интенсивности соответствующих полос ТСЛ в таких образцах, подтверждает данную интерпретацию.

Другой ловушечный центр с энергией активации 130 МэВ появляется в кристалле, легированном РЗ-элементами. Этот центр парамагнитный и может являться центром РЗ-(WO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>. Эта гипотеза согласуется с тем фактом, что кристалл РВО, легированный РЗ-элементами, демонстрирует сильную интенсивность фотоэлектронов ТСЛ вблизи 100 К. Высвобождение электрона из ловушки на 130 МэВ является причиной одновременного возникновения самых глубоких электронных центров путем как повторного захвата в ловушки, так и посредством создания РЗ-(WO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, приводя к увеличению интенсивности ТСЛ в этой области.

Группа пиков около 200 К приписывалась двойной вакансии, расположенной в том же самом тетраэдре [61]. Это хорошо согласуется с тремя видами упомянутых выше вольфрамовых тетраэдров. Из анализа интенсивностей ТСЛ соответствующих полос мы заключаем, что ловушки 400 и 500 МэВ возникают из-за искаженных суперструктурой тетраэдров, а ловушка на 490 МэВ связана с обычным тетраэдром. Мы не исключаем, что структура этой группы пиков может быть более сложной вследствие перекрытия с широким пиком, порожденным центрами (MoO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> [10].

Нелегированные кристаллы PWO также демонстрируют ТСЛ-спектры при температуре выше комнатной при 330 и 400 К, что соответствует электронным центрам с  $E_T = 580$  и 700 МэВ соответственно. Отметим, что расчетное время аннигиляции пика 330 К хорошо согласуется с экспериментальными данными [57, 62–65]. Напротив, время затухания пика на 400 К намного меньше, чем указанное в работе [66], возможно, из-за недостаточной точности представленной аппроксимации и из-за очень слабой интенсивности этого пика.

Мы предполагаем, что центр 580 МэВ сформирован двойными вакансиями от различных соседних тетраэдров. Было установлено, что такой тип двойной вакансии очень стабилен в кристалле  $\text{CaWO}_4$  после нейтронного облучения [67].

Наконец, мы связываем самые глубокие из наблюдаемых электронных ловушек с вольфрамowymi анионными комплексами  $\text{WO}_3$ , искаженными дефектом Френкеля. Вакансия  $V_o$ , созданная дефектом Френкеля, может также захватывать в ловушку электроны, создавая центр типа  $(\text{WO}_3)^{2-}$ . Такой центр появляется при облучении, он стабилен при комнатной температуре и показывает спектры поглощения, близкие к спектрам центра  $\text{WO}_3$  вблизи дефекта Френкеля [61].

Такая интерпретация дает возможность также описать влияние легирования трехвалентными редкоземельными ионами на появление электронных центров с  $E \geq 400$  МэВ. Активация кристаллов стабильными трехвалентными редкоземельными примесями приводит к сильному подавлению ловушек на 400, 490, 500, 580 и 700 МэВ. Такие ионы, локализованные в узлах Pb, вносят в кристалл дополнительный положительный некомпенсированный заряд и таким образом этот процесс конкурирует с созданием  $V_o$ -вакансий. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению их (нормализованной) концентрации  $N$  и, следовательно, критически уменьшает количество двойных вакансий, так как вероятность возникновения таких дефектов пропорциональна  $N^2$ . Кроме того, ионы примеси занимают незанятые позиции свинца в решетке и таким образом подавляют в кристалле долю суперструктуры с ее искаженными тетраэдрами.

Как уже было упомянуто, даже мелкие автолокализованные единичные дырочные центры не наблюдались в кристаллах вольфрамата свинца. Также и легирование пятивалентными ионами ниобия не приводит к их локализации в кристаллической матрице вольфрамата свинца. Обе эти особенности могут быть легко поняты в результате анализа зонной структуры. Из-за расщепления  $\text{Pb}^{2+}$ -состояния в нижней части валентной зоны оба центра, и  $V_o$  и  $\text{Nb}^{5+}O^-$ , имеют виртуальные уровни внутри валентной зоны, придающие высокую подвижность дыркам. И только  $O^-V_oO^-$  становится метастабильным, демонстрируя в облученных кристаллах PWO широкую полосу поглощения с максимумом около 620 нм. Однако этот центр также оказывается мелким, так как наведенная полоса на 620 нм полностью исчезает при отжиге при температуре 480 К. Мы оцениваем энергию активации  $O^-V_oO^-$ -центра в пределах 0,7 эВ.

На рис. 6 показана схема энергетического уровня электронных и дырочных центров в запрещенной зоне кристалла PWO. Фактически электронные центры группируются в отдельные семейства на энергетической шкале, и только существование первого из них вызвано искажениями кристаллической решетки, в то время как другие – вакансиями и примесными дефектами. Несколько явлений,

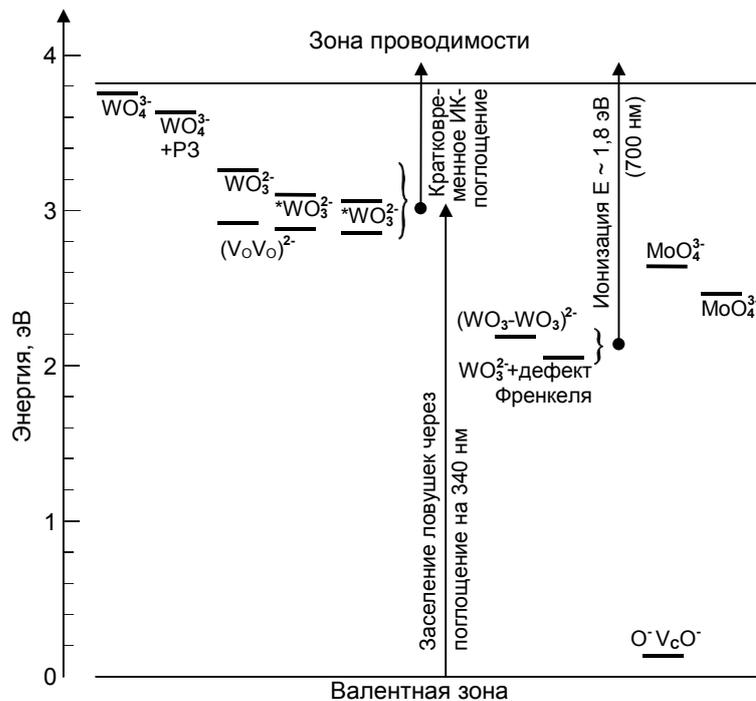


Рис. 6. Схема энергетического уровня электронных и дырочных центров в запрещенной зоне кристалла PWO

наблюдаемых в кристалле, строго подтверждают разработанную энергетическую схему.

Низкочастотная часть спектра радиационно наведенного поглощения в области длин волн  $\lambda \geq 700$  нм просветляется ИК-излучением [63]. Это происходит за счет ионизации глубоко расположенных электронных центров. Кроме того, ионизация  $Pb^{1+}-V_o$  и совокупности центров двойных вакансий создает сильную и широкую полосу короткоживущего поглощения в кристалле в ИК-области [55].

Заселение ловушек, взаимодействующих с центрами, излучающими зеленую и красную люминесценции, происходит не только через зону проводимости, но также и при облучении образцов ультрафиолетовым светом с длиной волны, близкой к 340 нм [69]. При таком освещении в кристаллах PWO также генерируется фототок.

ИК-сцинтилляция кристаллов PWO в спектральной области менее 1200 нм была недавно обнаружена [70]. Мы предполагаем, что межцентровая люминесценция  $O^-V_cO^-$  может быть причиной этих сцинтилляций. Двойной дырочный центр в PWO служит причиной возникновения широкой полосы поглощения с максимумом 620 нм ( $16\,130\text{ см}^{-1}$ ) и полной шириной на полувысоте  $7600\text{ см}^{-1}$ . Если мы предположим, что двойной сдвиг Стокса приблизительно равен полной ширине на полувысоте, что обычно так и есть, то можно оценить положение максимума возможной полосы люминесценции  $O^-V_cO^-$  около 1170 нм.

Из составленной схемы энергетических уровней и времени аннигиляции электронных центров при комнатной температуре возможно оценить влияние

каждого типа дефектов на сцинтилляционные свойства кристаллов. Только мелкие ловушки посредством относительно быстрого переноса электронов в зону проводимости вносят вклад в сцинтилляцию. Другие, основанные на анионных вакансиях или их ассоциациях, вносят вклад в медленные компоненты в сцинтилляциях, фосфоресценцию, а также наведенное облучением дополнительное оптическое поглощение. Дырочные центры вносят вклад только в наведенное облучением оптическое поглощение.

## 5. Улучшение световыхода сцинтилляций

Свойства сцинтиллятора вольфрамата свинца были тщательно оптимизированы для их дальнейшего использования как детекторов для ЛНС, где особенно важны радиационная стойкость и быстрота сцинтилляций, но световыход кристалла не является критическим параметром. Благодаря оптимизации технологии спектр пропускания радиационно стойких кристаллов становится близким к теоретическому пределу [20] и световыход быстрой сцинтилляции в образцах с объемом в несколько  $\text{см}^3$  достигает 15–20 фотоэлектронов/МэВ. Соответствующий полноразмерный сцинтилляционный элемент, отвечающий CMS ECAL-спецификации, имеет световыход 10–12 фотоэлектронов/МэВ. Известно, что люминесценция групп  $\text{WO}_4^{2-}$  интенсивно гасится при комнатной температуре процессами перераспределения энергии между регулярными группами. Уменьшение температуры приводит к увеличению выхода люминесценции [18], однако затухание люминесценции становится чрезвычайно медленным. Дальнейшее увеличение световыхода кристаллов PWO возможно только введением в кристалл дополнительных центров люминесценции с определенными параметрами. Как было установлено, такие центры должны обладать энергией первого возбужденного и излучающего состояния меньшей, чем 3 эВ, чтобы оказаться меньшей, чем энергия самого низкого бесфонного перехода регулярного анионного оксикомплекса (оценочно равная  $27\,000\text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, важен преимущественный захват электрона высокими электронными энергетическими уровнями активатора. Поскольку концентрация добавленной примеси обычно очень мала и непосредственное возбуждение примеси при облучении пренебрежимо мало, увеличение световыхода основано на перераспределении безызлучательных потерь от первого возбужденного состояния регулярного вольфрамового оксикомплекса. На рис. 7 показана интегральная зависимость световыхода кристалла PWO, легированного различными люминесцентными центрами в зависимости от концентрации активатора при возбуждении постоянным  $\gamma$ -излучением. Было обнаружено, что только Mo и Tb удовлетворяют требованиям и стимулируют видимое повышение световыхода сцинтилляций. Недавно было подтверждено, что комбинации примесей Mo, La, Tb, Y [59, 71, 72] увеличивают суммарный сцинтилляционный световыход в кристалле при комнатной температуре.

Сцинтилляции в кристаллах, легированных Mo, из-за совместного вклада правильного  $\text{WO}_4^{2-}$  и легированного  $\text{MoO}_4^{2-}$  оксикомплексов имеют максимум результирующей полосы люминесценции на 500 нм. Примесь Mo подавляет

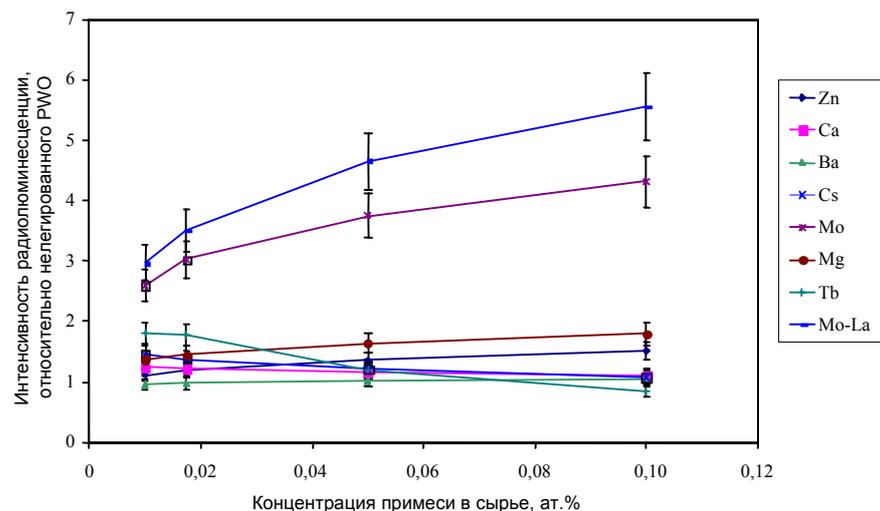


Рис. 7. Интегральная зависимость световых выходов кристалла PWO, легированного различными люминесцентными центрами в зависимости от концентрации активатора при возбуждении постоянным гамма-излучением

быстрые сцинтилляции регулярных вольфрамовых групп [35], однако это приводит к возникновению собственной относительно быстрой сцинтилляции из-за излучательного электронного перехода  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ , а также медленной компоненты благодаря термоактивации электронных центров, созданных Mo в вольфрамите свинца. Легирование лантаном создает в кристалле два мелких электронных центра с энергией термоактивации 130 и 200 МэВ. Оба центра высвобождаются через зону проводимости и также имеют энергетическую глубину выше излучательного уровня молибденового оксикомплекса. Таким образом, примесь молибдена является дополнительным источником электронов, которые будут снова захвачены молибденовыми оксикомплексами. По этой причине суммарный световой выход кристаллов, легированных равно как Mo, так и La, существенно выше. Доля медленной компоненты в сцинтилляции увеличивается с увеличением концентрации Mo и остается такой же в кристаллах, дополнительно легированных таким же количеством лантана.

Перекрывающаяся люминесценция регулярных вольфрамовых групп и ионов  $Tb^{3+}$  наблюдается в образцах, легированных Tb. При концентрации Tb около 100 ppm наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом на 420 нм, перекрывающаяся с узкими полосами эмиссии  $Tb^{3+}$  с максимумами на 348, 382, 410, 440, 490, 540, 587 нм. Помимо двух регулярных излучающих состояний  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$ , имеющего энергию менее  $27\,000\text{ см}^{-1}$ , верхние f-уровни также вносят вклад в люминесценцию на 348 нм при низком содержании активатора. Люминесценция с  ${}^5D_3$ -уровня интенсивно гасится взаимодействием с регулярными оксикомплексами, так что он добавляет в сцинтилляции только быстрые компоненты. Такая дополнительная люминесценция приводит фактически к удваиванию световых выходов сцинтилляций, чрезвычайно быстрых в кристаллах, ле-

гированных Tb, при малой концентрации активатора. Спектр наведенного облучением поглощения образцов, легированных как лантаном, так и молибденом, схож со спектром кристалла, легированного только лантаном [73].

## 6. Итоговое резюме о тестировании на пучках прототипов кристаллов на основе PWO

Тестирование матриц из кристаллов PWO на пучках проводилось для отладки спецификаций нескольких коллабораций и экспериментов. Тестирование первого прототипа с использованием ФЭУ и ЛФД описано в [74–78]. Недавно было показано, что сцинтилляционные кристаллы PWO также демонстрируют хорошее энергетическое и временное разрешение в области низкой энергии ( $\sigma_E = 1,54\% / \sqrt{E} + 0,3\%$ ,  $\sigma_T = 130$  пс) с моноэнергетическими фотонами и электронами с энергиями от 50 до 850 МэВ [79].

Первый рабочий детектор на основе кристаллов PWO описан в работе [80]. Хотя гигантские электромагнитные калориметры на основе кристаллов PWO еще находятся в процессе строительства, данные, полученные в результате исследования прототипов, показывают, что они обеспечивают долгосрочное использование детекторов с новым поколением ускорителей с высокой светимостью.

Авторы выражают благодарность всем участникам коллабораций CMS, ALICE, Crystal Clear Collaborations и другим нашим коллегам, кто потратил много времени на изучение свойств сцинтилляционного материала вольфрамата свинца во имя технологического прогресса. Мы также благодарны Международному научно-техническому центру (Москва, Россия) за финансовую поддержку исследования PWO и разработки технологии в рамках проектов 354, 354 b.

### Литература

1. ECAL CMS Technical Design Report «Electromagnetic calorimeter», 14 December 1997.
2. ALICE Technical Proposal, CERN/LHC 95–71. 15 December 1995.
3. Proposal for an Experiment to Measure Mixing, CP Violation and Rare Decays in Charm and Beauty Particle Decays at the Fermilab Collider – BTeV. May 2000.
4. Novotny R., Doring W., Mengel K., Metag V. // SCINT' 97. Shanghai, 22–25 Sept. 1997: Book of Abstr. P. 21.
5. Kroger F. A. Some Aspects of the Luminescence of Solids. Elsevier Publ.Co., Amsterdam, New York, 1948.
6. Blasse G. and Brill A. // Philips Res. Rep. 1969. Vol. 24. P. 275.
7. Groenink J. A. and Blasse G. // J. Sol. State Chem. 1980. Vol. 39. P. 9.
8. W. Van Loo // Phys. Stat. Sol. 1975. Vol. 27(a). P. 565.
9. W. Van Loo // Phys. Stat. Sol. 1975. Vol. 28(a). P. 227.
10. Hofstaetter E., Oeder R., Scharmman A. et al. // Phys. Stat. Sol. 1978. Vol. 89(b). P. 375.
11. Hofstaetter E., Scharmman A., Schwabe D., Vitt B. // Z. Phys. 1978. Vol. B30. P. 305.
12. Böhm M., Erb O., Scharmman A. // Phys. Stat. Sol. 1984. Vol. 84(a). P. 291.
13. Oeder R., Scharmman A., Schwabe D., Vitt B. // J. Crystal. Growth. 1978. Vol. 43. P. 537.
14. Zhang Y., Holzwarth N. A. W., Williams R. T. // Phys. Rev. 1998. Vol. B57. P. 12737.
15. Baryshevsky V. G., Korzhik M. V., Moroz V. I. et al. // Nucl. Instr. Meth. 1992. Vol. A322. P. 231.
16. Kobayashi M., Ishii M., Usuki Y. // Proc. of the «Crystal 2000» Intern. Workshop. Charmonix, France, 1992. P. 375.

17. Nagornaya L., Ryzhikov V. // Proc. of the «Crystal 2000» Intern. Workshop. Charmonix, France, 1992. P. 367.
18. Lecoq P., Dafinei I., Auffray E. et al. // Nucl. Instr. Meth. 1995. Vol. A 365. P. 291.
19. Korzhik M. V. PbWO<sub>4</sub> scintillator. Current status of R&D. Inorganic scintillators and their applications / Ed. P. Dorenbos, Carel W. E. Eijk. Delft University Press, 1995. P. 241.
20. Annenkov A., Kostivev V., Liogun V. et al. // Inorgani Scintillators and Their Applications / Ed. Yin Zhiwen, Li Peijun, Feng Xiqi, Xue Zhilin. Shanghai, September 1997. P. 13.
21. Annenkov A., Korzhik M., Ligoun V. // SCINT'99. Aug. 16–20. 1999. Moscow, Russia.
22. Chen H.F., C.Li, M. Shao et al. // SCINT'99. Aug. 16–20. 1999. Moscow, Russia. P. 332.
23. Ishii M., Senguttuvan N., Tanji K. et al. // SCINT'99. Aug. 16–20. 1999. Moscow, Russia. P. 402.
24. Nagornaya L. L., Ryzhikov V. D., Typitsina I. A. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1995. Vol. 42. P. 337.
25. Nikl M., Polak K., Nitsch K. et al. Inorganic Scintillators and Their Applications / Ed. P. Dorenbos, Carel W. E. Eijk // Delft University Press. 1995. P. 257.
26. Solskii I. M., Gektin A. V., Korzhik M. V. et al. // SCINT'99, Aug. 16–20. 1999. Moscow, Russia.
27. Auffray E., Lebeau M., Lecoq P. // CMS NOTE, 98/038. CERN, Geneva, Switzerland.
28. Auffray E., Lecoq P., Korzhik M. et al. // CMS NOTE 97/54, July 8, 1997. CERN, Geneva.
29. Böhm M., Borisevich A. E., Drobychev G. Yu. et al. // Phys. Stat. Sol. 1998. Vol. 167(a). P. 243.
30. Baccaro S., Barone L. M., Borgia B. et al. // Nucl. Instr. Meth.. 1997. Vol. A 385. P. 209.
31. Cocozzella N. Quality control in scintillating crystals through interference fringe pattern analysis: theoretical study, design and construction of a test bench: Thesis. University of Ancona, March 1999 (In Italian).
32. Cocozzella N., Lebeau M., Majni G. et al. // Nucl. Instr. Meth.. 2001.
33. Richter P. W., Kruger G. J., Pistorius C. W. F. T. // Acta Cryst. 1976. Vol. B32. P. 928.
34. Fujita T., Kawada I. and Kato K. // Acta Crystall. 1977. Vol. B33. P. 162.
35. Moreau J. M., Gladyshevski R. E., Galez Ph. et al. // J. of Alloys and Compound. 1999. Vol. 284. P. 104.
36. Williams R. T., Zhang Y. C., Abraham Y., Holzwarth N. A. W. // SCINT'99. P. 118.
37. Onopko D. E., Titov S. A. // Opt. Spektrosk. 1980. Vol. 50. P. 1195.
38. Kebabcioglu R., Müller A. // Chem. Phys. Lett. 1970. Vol. 8. P. 59.
39. Bohm M., Borisevich A. E., Drobychev G. Yu. // LAPP Preprint, LAPP-EXP-97. 13 Dec. 1997.
40. Korzhik M. V., Pavlenko V. B., Timoshenko T. N. et al. // Phys. Stat. Sol. 1996. Vol. 154(a). P. 779.
41. Annenkov A. N., Fedorov A. A., Galez Ph. et al. // Phys. Stat. Sol. 1996. Vol. 156(a). P. 493.
42. Fedorov A., Korzhik M., Missevitch O. // Radiat. Meas. 1996. Vol. 26. P. 107.
43. Grasser R., Scharmann A. // On the luminescence of tungstates and molybdates – recent results: Proc. Second Intern. Meeting on Luminescence – 35 Years Luminescence in Greifswald, 1989. P. 1239.
44. Annenkov A. N., Auffray E., Borisevich A. E. et al. // Nucl. Instr. Meth. 1998. Vol. A403. P. 302.
45. Alves A., Hofstaetter A., Leiter F. et al. // LUMIDETR, 2000.
46. Böhm M., Henecker F., Hofstaetter A. et al. // Tungstate Crystals: Proc. Intern. Workshop on Tungstate Crystals, Rome, October 12–14 1998.
47. Hofstaetter A., Alves H., Bohm M., Korzhik M. V. et al. // SCINT' 99. Aug. 16–20. 1999. Moscow, Russia. P. 128.
48. Annenkov A., Bohm M., Borisevich A. et al. // SCINT'99, Aug. 16–20. 1999. Moscow, Russia.
49. Proc. Intern. Workshop on Tungstate Crystals, Rome, Oct. 12–14 1998 / Eds. S. Baccaro, B. Borgia, I. Dafinei, E. Longo.
50. Vedda A., Martini M., Meinardi F. et al. // SCINT' 99. P. 309.
51. Baoguo Han, Xiqi Feng, Guangin Hu. et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 3571.
52. Böhm M., Henecker F., Hofstaetter A. et al. // Radiat. Effects and Defects in Solids. 1999. Vol. 150. P. 413.
53. Laguta V. V., Rosa J., Zaritski M. I. et al. // J. Phys. Condensed Matter. 1998. Vol. 10. P. 7293.

54. Hofstaetter A., Korzhik M. V., Laguta V. V. et al. / The role of the defect states in the creation of the intrinsic WO<sub>4</sub><sup>3-</sup> centers in PbWO<sub>4</sub> by sub-band excitation. *Lumidetr*, 2000.
55. Williams R. T., Yochum H. M., Ucer K. et al. // SCINT'99. P. 336.
56. Millers D., Chernov S., Grigorieva L. et al. // SCINT'99. P.613.
57. Nikl M., Bonacek P., Nitsch K. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71. P. 3755.
58. Baccaro S., Bohacek P., Borgia B. et al. // *Phys. Stat. Sol.* 1997. Vol. (a) 160.
59. Nikl M., Bohacek P., Vedda A. et al. // to be published in *Phys. Stat. Sol.* 2001).
60. Belski A. N., Klimov S. M., Mikhailin V. V. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 277. P. 65.
61. Annenkov A. N., Auffray E., Korzhik M. V. et al. // *Phys. Stat. Sol.* 1998. Vol.(a) 170. P. 47.
62. Kobayashi M., Usuki Y., Ishii M. // *Nucl. Instr. Meth.* 1998. Vol. A 404. P.149.
63. Zhu R. Y., Ma D. A., Newman H. B. et al. // *Nucl. Instr. Meth.* 1996. Vol. A 376. P. 319.
64. Martini M., Rosetta E., Spinolo G. et al. // *J. Lumin.* 72–74. 1997. P. 689.
65. Nikl M. et al. // *Phys. Stat. Sol.* 1996. Vol. (b) 195. P. 311.
66. Nikl M., Nitsch K., Baccaro S. et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82. P. 5758.
67. Weightman P. et al. // *Phys. Stat. Sol.* 1973. Vol.(b) 58. P. 321.
68. Dafinei I. and Borgia B. // SCINT'97, CAS (Shanghai Branch). Shanghai, China 1997. P. 219.
69. Belogubov S., Bressi G., Ianuzzi D. et al. // SCINT '99. P. 304.
70. Annenkov A., Borisevich A., Hofstaetter A. et al. // *Nucl. Instr. Meth.* 2000. Vol. A 450. P. 71.
71. Lecoq P., Korzhik M. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2000. Vol. 47. P. 1311.
72. Annenkov A., Auffray E., Korzhik M. et al. // CMS NOTE. 1998/041. 20 July 1998.
73. Buyanov O. V., Chipaux R., Fedorov A. A. et al. // *Nucl. Instrum. Meth.* 1994. Vol. A349. P. 62.
74. Alexeev G. A., Binon F., Dolgopолоv A. V., Korzhik M. V. // *Nucl. Instrum. Meth.* 1995. Vol. A364. P. 307.
75. Peigneux J. P., Schneegans M., Bateman E. et al. // *Nucl. Instr. Meth.* 1996. Vol. A378. P. 410.
76. Blick A. M., Kachanov V. A., Khaustov C. V. et al. // *Nucl. Instr. Meth.* 1997. Vol. A387. P. 365.
77. Alexeev G., Auffray E., Baillon P., Barney D. // *Nucl. Instr. Meth.* 1997. Vol. A385. P. 425.
78. Novotny R. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1997. № 44. P. 477.
79. Novotny R., Beck R., Doering W. et al. // SCINT'99. Aug. 16–20 1999. Moscow, Russia.
80. Kachanov V. A., Binon F. G., Blick A. M. et al. // SCINT'99. Aug. 16–20 1999. Moscow, Russia.

## LEAD TUNGSTATE SCINTILLATION MATERIAL

**M. V. Korzhik, A. E. Borisevich, G. Yu. Drobyshev,  
R. F. Zuyuski, O. V. Missevitch, A. A. Fedorov**

The design and construction of new experiments to be installed in accelerator facilities with high luminosity similar to the Large Hadron Collider, LHC at CERN require a novel detector elements able to keep their properties stability under long-term exposure to ionizing radiation. In fact, at the beginning of ninetieth, LHC program initiated a variety of Research and Development projects to make possible design and construction of unprecedented detectors. The lead tungstate PbWO<sub>4</sub> (PWO) scintillator is a result of one of the successfully performed project. It is a good example of the scintillator material engineering by community of material scientists, technologists and high energy physicists. Within five years crystal production technology has been transformed from production of several samples in mass production of the hundreds crystals with specified parameters a month. Currently, PWO crystal is used to make Electromagnetic calorimeter (ECAL) of the CMS and Photon Detector of ALICE experiments at CERN.