

PbWO₄: (Sb, Y)晶体的发光和闪烁性能研究

谢建军¹, 杨培志¹, 袁 晖¹, 廖晶莹¹, 殷之文¹, 曹顿华², 顾 壮²

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2 同济大学物理系, 上海 200092)

摘要: 本文报道了用多坩埚下降法生长的大尺寸 PbWO₄: (Sb, Y)晶体的光谱和闪烁性能。基于透射光谱、X射线激发的发射谱、紫外激发及其发射谱、光产额和超短脉冲 X射线激发荧光寿命等方面的测试, 讨论了 Sb, Y双掺杂对 PbWO₄晶体的光谱和闪烁性能的作用。结果表明: Sb, Y双掺杂能显著改善 PbWO₄晶体的光谱性能和闪烁性能, 使 PbWO₄晶体在短波方向的透过率明显提高; 对于尺寸为 23×23×20mm³的掺杂晶体样品, 光产额最大值大约为 50 p.e./MeV, 约为 BGO光产额的 6.0%; 发光成份中有 1.9ns和 15.8ns两个衰减时间常数的快成份。

关键词: PbWO₄: (Sb, Y); 光产额; 光谱性能; 闪烁性能

中图分类号: O734

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2005)01-0012-05

Investigation of Luminescence and Scintillation Properties of PbWO₄: (Sb, Y) Crystals

XIE Jian-jun¹, YANG Pei-zhi¹, YUAN Hui¹, LIAO Jing-ying¹, YIN Zhi-wen¹, CAO Dun-hua², GU Mu²

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 26 April 2004)

Abstract This paper presents the luminescence and scintillation properties studies on doubly doped PbWO₄: (Sb, Y) crystals. Based on the results of measuring their transmission spectra, X-ray excited luminescence spectra, photoluminescence spectra, light yield and luminescence decay time, the influences of combined doping with Sb and Y dopants on the optical and scintillation properties of PbWO₄ crystals have been discussed. The results show that doping PbWO₄ crystals with Sb and Y can improve the light yield and spectroscopic properties. The maximum light yield of 50 p.e./MeV (about 6% of light yield in BGO) was obtained in PbWO₄: (Sb, Y) crystal with bi-alkali photomultiplier for a fixed condition of the crystal size of 23×23×20mm³ and the gate width of 200ns. The Sb and Y co-doped PbWO₄ crystal presents a faster decay component ($\tau_1 = 1.9\text{ns}$, $\tau_2 = 15.8\text{ns}$) than the undoped PbWO₄ ($\tau_1 = 2.7\text{ns}$, $\tau_2 = 9.6\text{ns}$, $\tau_3 = 37.0\text{ns}$).

Key words PbWO₄: (Sb, Y); light yield; spectroscopic property; scintillation property

1 引 言

早在 20 世纪 40 年代人们就开始研究钨酸铅 (PWO) 晶体^[1], 但由于温度猝灭, 使其在常温下的发光效率非常低 (仅占 NaI(Tl) 的 0.2~0.3%), 因此当时并未引起人们的重视。直到 20 世纪 90 年代初, 特别是在

收稿日期: 2004-04-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 59932002) 和中科院上海硅酸盐研究所创新项目资助

作者简介: 谢建军 (1970-), 男, 四川省人, 博士研究生。E-mail: jxie@mail.sic.ac.cn

1994年后, 由于它被欧洲核子研究中心 (CERN) 选作大型强子对撞机 (LHC) 中电磁量能器 (ECAL) 用的闪烁材料, 一系列针对 PWO 晶体的广泛而深入的研究工作才相继展开。PWO 晶体由于具有高密度 (约 8.3 g/cm^3)、短的辐照长度 (约 0.89 cm)、快的衰减时间 (90% 的发光衰减时间小于 20 ns) 和价格低廉等特点而被认为是具有发展潜力的闪烁晶体之一^[2-3]。目前由于其光产额低, PWO 晶体的应用主要局限于高能物理实验方面, 但医疗界专家认为: (1) 随着光电倍增管技术的发展, 如果能将 PWO 晶体的光产额提高 5 倍以上, 达到锗酸铋 (BGO) 晶体的 10% 左右; (2) 同时保持改性的 PWO 晶体的发光衰减曲线中的快成份为主要发光成份, 但可允许有少许几百纳秒内的慢衰减成份, 那么 PWO 晶体就可应用于诸如正电子断层扫描 (PET) 等低能领域的医学成像技术中, 从而降低目前临床医用 PET 设备的体积和成本。鉴于此, 近年来一些科学家纷纷对 PWO 晶体进行了掺杂改性研究, 以期获得可应用于 PET 装置的 PWO 晶体^[4-7]。

在各种离子的掺杂改性研究中, 人们发现通过 Y 掺杂能显著改善 PWO 晶体的辐照硬度和适当提高光产额, 而且由于其有效分凝系数接近 1 使大尺寸 PWO 晶体中的发光性能比较均匀^[7-8]。Sb 掺杂能显著提高 PWO 晶体的光产额, 但 Sb 掺杂 PWO 晶体的性能不稳定, 辐照硬度低^[9]。本文报道了用多坩埚下降法生长的大尺寸 PWO: (Sb, Y) 晶体的部分光谱特性和闪烁性能。

2 实验和结果

2.1 样品制备

晶体生长采用高纯 WO_3 (纯度 99.99%) 和 PbO (纯度 99.999%) 粉末为原料, Sb 和 Y 离子的掺杂采用纯度为 99.99% 的 Sb_2O_3 和 Y_2O_3 粉末, Sb 和 Y 的掺杂浓度约分别为 5×10^{-4} 和 1×10^{-4} 原子分数。大尺寸 PWO: (Sb, Y) 晶体的生长采用改进的多坩埚下降法, 晶种的取向为 $\langle 001 \rangle$, 详细的生长工艺参数见文献 [10]。性能测试样品均切自晶体毛坯的相同部位, 用于光产额和荧光寿命测试的样品尺寸为 $23 \times 23 \times 20 \text{ mm}^3$ (厚度 20 mm 为 c 轴方向), 光谱性能测试的样品尺寸为 $23 \times 23 \times 2 \text{ mm}^3$ (厚度 2 mm 为 c 轴方向), 所有样品均六面抛光。

2.2 性能测试

透射光谱的测试采用 SHMAZU 2501 型分光光度计, 精度为 $\pm 0.002 \text{ abs}$, 狭缝宽度为 5 nm ; X 射线激发的发射谱在组装仪器上测量, X 射线管的工作电压为 80 kV , 电流为 4 mA , 测量波长范围为 $220 \sim 700 \text{ nm}$, 信号记录量程为 $0 \sim 1 \text{ mV}$; 紫外激发及其发射光谱测试采用 Perkin-Elmer LS 55 荧光光谱仪, 用 Xe 灯作为激发源, 光产额的测量在组装仪器上进行, 仪器的工作原理图参见文献 [10]。光产额测量时使用 QVT 多道分析谱仪, ^{137}Cs 为激发源, 晶体一端面与 Philip2262B 光电倍增管耦合, 其余部分用 Tyvek 纸包裹, 测试环境温度为 20°C ; 荧光寿命的测量采用超短脉冲 X 射线激发荧光寿命谱仪测定, 光电倍增管型号为 R6331, 脉冲 X 射线宽度为 113 ps , 测试环境温度为 20°C , 实验装置如图 1 所示。

2.2.1 透射光谱

晶体的透射光谱如图 2 所示, 由图可见: PWO: (Sb, Y) 晶体在 360 nm 的透过率超过 70% , 420 nm 的透过率接近于 75% , Sb, Y 双掺杂显著改善了 PWO 晶体在 $325 \sim 700 \text{ nm}$ 范围内的透过率, 特别是与纯 PWO 晶体相比, $325 \sim 420 \text{ nm}$ 范围内的吸收带消失, 截止波长向短波方向移动。

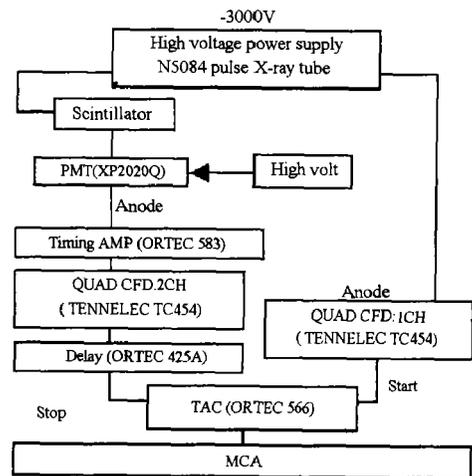


图 1 发光衰减时间测量装置图

Fig 1 The setup for luminescence decay time measurement

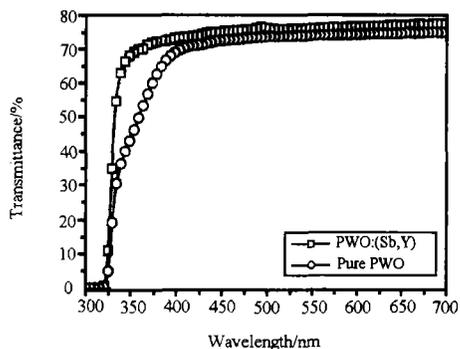


图2 PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的透过光谱
Fig. 2 The optical transmittances of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystals

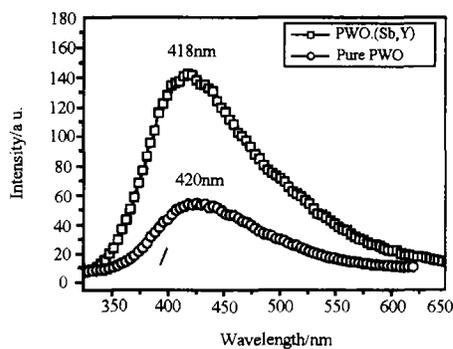


图3 PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的X射线激发的发射光谱
Fig. 3 The luminescence spectra of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystals under X-ray excitation

2.2.2 激发和发射光谱

图3为PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的X射线激发的发射光谱。PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体样品的发光主峰都位于400~450nm的蓝光区，Sb,Y双掺杂显著提高了PWO晶体的发光强度，但对晶体发射光谱的形状无改变，最大发射峰都在大约420nm。

根据图3中X射线激发发射谱的提示，对PWO:(Sb,Y)晶体进行了紫外激发发射谱的测试，测试结果如图4所示。由图4插图可知，在最大发射为400nm时，PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体样品的激发谱都具有相同的激发峰，峰值为236nm和320nm，但PWO:(Sb,Y)晶体样品具有更高的激发强度，表明PWO:(Sb,Y)晶体对激发光具有更高的吸收效率。在最大发射为其它波长时，并没有显示新的激发峰。图4中(a)为PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体在236nm紫外光激发的发射谱，谱中存在405nm附近的主峰和380nm附近的次峰，(b)为320nm紫外光激发的发射谱，发射谱中存在400nm附近的主峰和435nm附近的次峰，可见在相同波长的紫外光激发下，PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体样品的发射谱相似，只是PWO:(Sb,Y)晶体的发射强度更大。

2.2.3 晶体的光产额和荧光寿命

表1为PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体在200ns的积分时间门宽范围内沿<001>方向的光产额。从表1可以看出，PWO:(Sb,Y)晶体的光产额明显高于纯PWO晶体的光产额，高达2倍以上，约达到了BGO晶体的6.0%左右。

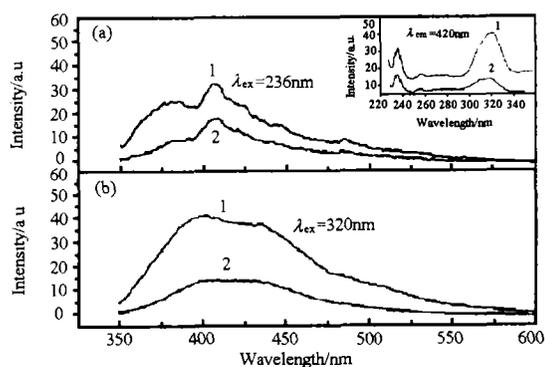


图4 PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的紫外激发和发射光谱
Fig. 4 The excitation and emission spectra of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystals at 293K. 1-PWO:(Sb,Y), 2-pure PWO, insert: excitation for $\lambda_{em} = 420\text{nm}$, (a) emission for $\lambda_{ex} = 236\text{nm}$, (b) emission for $\lambda_{ex} = 320\text{nm}$

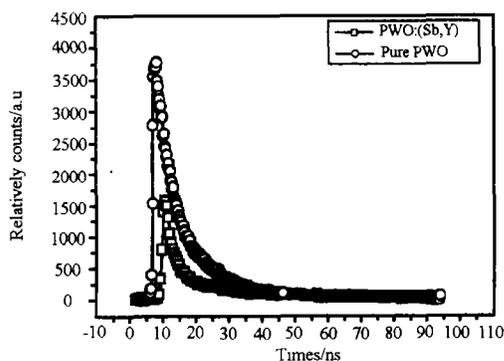


图5 PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的发光衰减曲线图
Fig. 5 The luminescence decay time curves of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystals

表 1 PWO_2 (Sb Y)和纯 PWO 晶体的光产额
 Table 1 The light yield of PWO_2 (Sb Y) and pure PWO crystals

	Pure PWO	PWO_2 (Sb Y)	Size(mm)
Light yield (p e MeV)	23	50	$23 \times 23 \times 20$
BGO as 100	2.8%	6.0%	

图 5 为 PWO_2 (Sb Y)和纯 PWO 晶体的发光衰减曲线。从衰减曲线图及其高斯解谱结果表 2 中可知, PWO_2 (Sb Y)晶体的发光成份全是快成份, 衰减时间常数分别为 1.9ns 和 15.8ns, 与纯 PWO 晶体相比, PWO_2 (Sb Y)晶体的发光更多是在快衰减范围内。

表 2 PWO_2 (Sb Y)和纯 PWO 晶体的衰减特性
 Table 2 The results of measured decay time of pure PWO and PWO_2 (Sb Y) crystals

Samples	τ_1 /ns	I_1 /%	τ_2 /ns	I_2 /%	τ_3 /ns	I_3 /%
Pure PWO	2.7	18.3	9.6	57.2	37	24.5
PWO_2 (Sb Y)	1.9	33.2	15.8	66.8		

3 讨 论

在 PWO 晶体生长过程中, 即使严格控制原料纯度和 PWO 的化学计量比, 但由于熔体长时间处于高温下, PbO 组分因熔点低而过量挥发^[11], 致使 PWO 晶体中出现铅空位 V_{Pb} 和氧空位 V_{O} , 但 PWO 晶体的生长又是在不完全密封的环境中进行, 高温时可能有外界空气中的 O_2 扩散进入 PWO 晶体, 填补了一部分氧空位 V_{O} , 使得 $[V_{\text{Pb}}] > [V_{\text{O}}]$, 因而导致缺铅 PWO 晶体中局域电荷的不平衡^[12]。为了维持 PWO 晶体的电中性, 在自由铅空位 V_{Pb} 周围就会诱导产生 Pb^{3+} 和 O^- 色心^[13], 或形成缺陷簇 $[\text{O}_2^{3-} - V_{\text{Pb}} - V_{\text{O}} - V_{\text{Pb}} - \text{O}_2^{3-}]$ 和 $[\text{O}_2^{3-} - V_{\text{Pb}} - \text{O}_2^{3-}]$ ^[14], 它们分别对应着 PWO 晶体中 350nm 和 420nm 附近的吸收带。因此, 纯 PWO 晶体在 350~420nm 范围内一般都存在明显吸收。

在本文实验中引入了 Sb_2O_3 , Y_2O_3 掺杂剂后, PWO_2 (Sb Y)晶体在 350~420nm 范围内的吸收带消失。与纯 PWO 晶体相比, PWO_2 (Sb Y)晶体的 X 射线激发的发射谱、紫外激发和发射谱的谱形相似, 但是强度明显提高, 说明 Sb, Y 双掺杂虽没改变 PWO 晶体的发光特点, 但能提高晶体的激发效率和发光强度, 特别是在近紫外区到蓝光区的短波发射。在以 Sb_2O_3 、 Y_2O_3 为掺杂物的 PWO_2 (Sb Y)晶体中, Sb, Y 主要以 Sb^{3+} 、 Y^{3+} 的形式存在, 但由于 PWO 晶体的高温生长环境, 并且生长坩埚的不完全密封, 因此 Sb^{3+} 也有可能部分被氧化为 Sb^{5+} , 在 PWO 晶体中将会有 Sb^{5+} 的形式存在。 Sb^{3+} 的离子半径为 0.092nm, 电负性为 1.8; Y^{3+} 离子半径为 0.097nm, 电负性为 1.2; Sb^{5+} 的离子半径为 0.062nm, 电负性为 1.9; 而 Pb^{2+} 的离子半径为 0.120nm, 电负性为 1.6; W^{6+} 的离子半径为 0.06nm, 电负性为 1.7。从价态、离子半径和电负性的比较而言, Sb^{3+} 、 Y^{3+} 在 PWO 晶体中倾向于占据 Pb^{2+} 格位, 而 Sb^{5+} 倾向于占据 W^{6+} 格位, 但由于 Sb^{3+} 、 Y^{3+} 和 Pb^{2+} 的离子半径存在较大的差异, Sb^{3+} 、 Y^{3+} 并不能稳定地占据 Pb^{2+} 格位, 在生长过程中它们不可能排斥 Pb^{2+} 并占据其位置, 而只会占据因 PbO 挥发形成的铅空位 V_{Pb} , 形成 $[2(\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+})' - V''_{\text{Pb}}]$ 和 $[2(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})' - V''_{\text{Pb}}]$ 偶极缺陷簇, 而 Sb^{5+} 则可能同 PWO_2 Nb 晶体中 Nb^{5+} 占据 W^{6+} 格位类似^[15], 形成 $[2(\text{Sb}_{\text{W}}^{5+})' - V''_{\text{O}}]$ 偶极缺陷簇, 通过这两种方式束缚了 PWO 晶体中自由 V_{Pb} 和 V_{O} , 进而有效地抑制作为 V_{Pb} 局域电荷不平衡补偿的 Pb^{3+} 和 O^- 等色心的产生, 提高 PWO 晶体在近紫外到蓝光区的透过率和发光强度。

4 结 论

通过比较 PWO_2 (Sb Y)和纯 PWO 晶体的透射光谱、激发发射谱、光产额和衰减时间, 发现 Sb, Y 双掺杂能显著改善 PWO 晶体的光谱性能和闪烁性能, 提高 PWO 晶体在 350nm~420nm 的透过率。 PWO_2 (Sb Y)晶体的光产额为纯 PWO 晶体的 2 倍以上, 约达 BGO 的 6.0%; 发光成份为 1.9ns 和 15.8ns 两个衰减常数的快成份组成, 比纯 PWO 晶体的发光衰减更快。这说明 Sb, Y 掺杂体系是一种有效的掺杂体系, 能改善 PWO 晶体的性能。进一步优化生长工艺参数, 可望获得具有更高光产额的 PWO 晶体。

参 考 文 献

- [1] Kröger F A. Some Aspects of the Luminescence in Solids [M]. Elsevier Amsterdam, 1948.
- [2] Novotny R et al. Response Function of PbWO₄ detectors to Electrons and Photons between 50 and 855 MeV Energy [A]. In Y in Zhiwen eds. SCINT97 Proceeding of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications [C]. Shanghai CAS Shanghai Branch, 1997: 187.
- [3] Lecoq B, Dafinei J, Auffray E, et al. Lead Tungstate (PbWO₄) Scintillators for LHC EM Calorimetry [J]. *Nucl Instr and Meth A* 1995 **365**: 291-298.
- [4] Annenkov A, Borisevich A, Hofstaetter A, et al. Improved Light Yield of Lead Tungstate Scintillators [J]. *Nucl Instr and Meth A* 2000 **450**: 71-74.
- [5] Mao Rihua, Qu Xiangdong, Ren Guohao, et al. New Types of Lead Tungstate Crystals with High Light Yield [J]. *Nucl Instr and Meth A* 2002 **486**: 196-200.
- [6] Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, et al. Doping PbWO₄ with Different Ions to Increase the Light Yield [J]. *Nucl Instr and Meth A* 2002 **486**: 170-175.
- [7] Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, et al. Significant Improvement of PbWO₄ Scintillating Crystals by Doping with Trivalent Ions [J]. *Nucl Instr and Meth A* 1999 **434**: 412-423.
- [8] Annenkov A, Auffray E, Borisevich A, et al. Suppression of the Radiation Damage in Lead Tungstate Scintillation Crystal [J]. *Nucl Instr and Meth A* 1999 **426**: 486-490.
- [9] Qu Xiangdong, Zhang Liyuan, Zhu Renyuan, et al. A Study on Sb Doping in Lead Tungstate Crystals [J]. *Nucl Instr and Meth A* 2002 **486**: 89-92.
- [10] Yang Peizhi, Liao Jingying, Shen Bingfu, et al. Growth of Large size Crystal of PbWO₄ by Vertical Bridgman Method with Multi-crucibles [J]. *J Cryst Growth* 2002 **236**: 589-595.
- [11] 廖晶莹, 沈炳孚, 邵培发, 殷之文. 钨酸铅晶体生长及其组份挥发 [J]. *无机材料学报*, 1997 **12**(3): 286-290.
- [12] 冯锡淇, 韩宝国, 胡关钦, 张雁行. PbWO₄ 闪烁晶体的辐照损伤机理研究 [J]. *物理学报*, 1999 **48**(7): 1282-1291.
- [13] N KLM, N itisch K, Baccaro S, et al. Radiation Induced Formation of Color Centers in PbWO₄ Single Crystals [J]. *J Appl Phys*, 1997 **82**(11): 5758-5762.
- [14] Ling Q isheng, Feng X iq i, M an Zhengyong, et al. Formation of the 350nm Intrinsic Color Centers in PbWO₄ Crystals [J]. *Phys Stat Sol (a)*, 2000 **181**: R1-R3.
- [15] Huang Hongwei, Li W S, Feng X Q, Wang P C. Impedance Spectroscopy Analysis of Doped PbWO₄ Single Crystals [J]. *Phys Stat Sol (a)*, 2001 **187**: 563.

光学期刊联合征订通知

《光学学报》、《中国激光》、《中国光学快报》(英文版)由中国光学学会、中国科学院上海光学精密机械研究所主办,中国科学出版社出版,国内外发行。

《光学学报》——学术性强,报道我国光学领域的各个分支科技的新概念、新成果、新进展

《中国激光》——中国唯一全面反映激光领域最新成就的专业学报类期刊。

《中国光学快报》——中国光学界唯一的全英文学术期刊,发表周期短,及时报道国内外光学及相关领域的重要新成果。

三刊均被《EI》、《CA》、《NSPEC》、《AJ》等收录。

《光学学报》月刊,144页,大16开,进口铜版纸印刷。定价:25元/期。

《中国激光》月刊,128页,大16开,进口铜版纸印刷。定价:25元/期。

《中国光学快报》月刊,64页,大16开,进口铜版纸印刷。定价:35元/期。

通信地址:上海800-211信箱 光学期刊联合编辑部

邮政编码:201800

联系人:戴玉珍

电话:021-69918427 传真:021-69918011 网址:www.opticsjournal.net

户名:中国科学院上海光学精密机械研究所 帐号:1001700809026400195

开户银行:工行嘉定支行营业部

本编辑部尚有部分过刊、增刊,六折优惠。