

# Ca<sup>2+</sup> 离子对 Y<sup>3+</sup> :PbWO<sub>4</sub> 晶体辐照硬度的影响

张 昕, 廖晶莹, 沈炳孚, 邵培发, 李长泉, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 与其它三价稀土离子(La<sup>3+</sup>、Lu<sup>3+</sup>等)掺杂相比较, Y<sup>3+</sup>的掺杂表现出特殊的低剂量辐照行为: 光产额辐照后升高, 同时伴随着晶体在 380nm ~ 500nm 波段透过率的变化, 并且辐照硬度对退火温度较敏感。以往认为光输出升高的幅度是晶体顶端大于晶体晶种端, 因此推测该现象与晶体中有效分凝系数小于 1 的 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 等杂质有关。本文对全尺寸晶体的顶端、中段和晶种端的分段晶体测试了退火温度对晶体透过率和辐照硬度的影响, 结果发现: 辐照后光产额升高的现象同时存在于晶体的晶种端和晶体顶端; 在一定条件下辐照后光产额升高的幅度是晶体晶种端大于晶体顶端, 结合我们铅空位补偿型掺杂剂的实验结果, 初步推断这可能是由于 Ca<sup>2+</sup> 离子含量较高而引起 Y<sup>3+</sup> 离子电荷补偿方式的改变。

**关键词:** 钨酸铅晶体; 掺杂; 辐照硬度

中图分类号: O785.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2002)01-0034-07

## Influence of Ca<sup>2+</sup> on Radiation Hardness of Y<sup>3+</sup> :PbWO<sub>4</sub> Crystals

ZHANG Xin, LIAO Jing-ying, SHEN Bin-fu, SHAO Pei-fa, LI Chang-quan, YIN Zhi-wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 18 June 2001, accepted 3 July 2001)

**Abstract:** Comparing with other trivalent ions doping (such as La<sup>3+</sup> and Lu<sup>3+</sup>) crystals, Y<sup>3+</sup> doping PbWO<sub>4</sub> crystals showed exceptional behavior, namely, light yield increased after low dose rate irradiation. The light output enhancement accompanied with optical transmission change from 380nm to 500nm simultaneously, in addition the radiation hardness was sensitive to annealing temperature. Previous studies showed that this phenomenon only existed in the top part of the crystal, or the extent of light yield heightening existing in the top was greater than that of in the bottom. Thus conclusion was made that it was relevant to the impurities such as K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Si<sup>4+</sup> whose segregation coefficient is less than 1. In this study we chose typical Y<sup>3+</sup> :PWO crystals and investigated the relationship among annealing temperature, transmission and light yield of the samples. The experiment results show that this phenomenon can exist in the bottom and top part of the crystals, and under certain condition the extent of light yield heightening existing in the bottom is greater than that of in the top. According with experimental results of V<sub>Pb</sub> compensation dopant, this phenomenon may be caused by change of Y<sup>3+</sup> charge compensation mode due to enrichment of the Ca<sup>2+</sup> ion in the bottom of the crystal.

**Key words:** lead tungstate crystal; doping; radiation hardness

## 1 引言

新一代的大型强子对撞机 LHC (Large Hadron Collider) 的重要组成部分是建设一台具有极高探测精度的

收稿日期: 2001-06-18; 修订日期: 2001-07-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 59932002)

作者简介: 张昕 (1970-), 男, 江苏省人, 博士研究生。

电磁量能器, 其应有强的抗辐照能力(预计辐照剂量达  $10\text{Mrad}$  和  $10^{14}$  中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{年}$ )和高的分辨率( $60\text{MHz}$  相互作用速率或分辨时间  $< 20\text{ns}$ )<sup>[1]</sup>。苛刻的运行环境要求作为电磁量能器闪烁体的钨酸铅晶体(PWO)有优异的透过率、辐照硬度和发光快分量等方面的综合性能, 因此近几年来针对 PWO 晶体, 各国在上述领域进行了广泛和深入的研究。

在提高晶体的辐照硬度方面, 三价( $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Lu}^{3+}$  等)和五价( $\text{Nb}^{5+}$ )离子的掺杂是提高 PWO 晶体辐照硬度的有效方法,  $\text{PbWO}_4$  晶体中非本征缺陷计算模拟的结果<sup>[2]</sup>显示: 三价和五价离子的掺杂分别形成  $[2(A_{\text{Pb}}^{3+}) - V_{\text{Pb}}]$  和  $[2(B_{\text{W}}^{5+}) - V_{\text{O}}]$  缺陷簇, 而一价如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等晶体中常见的杂质形成  $[2(\text{M}_{\text{Pb}}^+) - V_{\text{O}}]$  缺陷簇(A、B、M 分别代表三价、五价和一价离子)。各种掺杂离子的实际作用各有不同:  $\text{Nb}^{5+}$  离子掺杂作用的认识上存在分歧, 总的来讲  $\text{Nb}^{5+}$  对提高辐照硬度有一定的益处, 但对 PWO 晶体的  $420\text{nm}$  吸收带无抑制作用;  $\text{La}^{3+}$  离子的掺杂在晶体中引入了新的载流子非辐射复合中心, 导致晶体光产额的下降<sup>[3]</sup>, 同时  $\text{La}^{3+}$  离子的有效分凝系数远大于 1, 在晶体中的分布极不均匀, 使  $\text{La}^{3+}$  离子的掺杂无法在大尺寸晶体的生长中得到应用;  $\text{Y}^{3+}$  离子的掺杂使 PWO 晶体各方面的性能都较为优异, 是目前广泛采用的掺杂剂, 其显著地抑制了纯 PWO 晶体中存在的  $350\text{nm}$  固有色心吸收带, PWO 的发光快慢分量比也符合欧洲核子中心(CERN)对全尺寸晶体的要求。

但是  $\text{Y}^{3+}$  离子掺杂 PWO 晶体的热释光结果显示: 存在  $40^\circ\text{C}$  的热释光峰, 较纯 PWO 晶体室温下的第一个热释光峰( $50^\circ\text{C}$ )为低,  $\text{Y}^{3+}$  离子引入了浅能级陷阱; 尽管增加  $\text{Y}^{3+}$  掺量能抑制  $40^\circ\text{C}$  峰, 但导致出现很宽的  $150^\circ\text{C}$  热释光峰, 根据热漂白与色心吸收带的关系实验<sup>[4]</sup>,  $40^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$  热释光峰分别对应于  $350\text{nm}$  和  $420\text{nm}$  色心吸收带。

## 2 实 验

晶体吸收谱的测试采用岛津 SHIMAZU-2501 型分光光度计, 精度为  $\pm 0.002\text{abs}$ , 狭缝宽度  $5\text{nm}$ ; 辐照源为  $1000\text{W}$  高压汞灯, 辐照功率为  $1.45 \times 10^{-3}\text{W}/\text{cm}^2$ , 峰值波长  $325\text{nm}$ ; 样品的辐照步骤是开启高压汞灯, 当紫外线输出达到稳定状态后辐照  $20\text{min}$ ; 晶体中杂质含量采用 ICP-AAS 方法测试。晶体均为 Bridgeman 法生长, 生长方向为结晶学 C 轴方向,  $\text{Y}^{3+}$  离子掺杂, 掺杂浓度及样品尺寸详见表 1。

Table 1 The details of the sample segments

| Crystal ID | Dopant/Amount(at. $10^{-6}$ ) | Dimension(mm)                | Remarks     |
|------------|-------------------------------|------------------------------|-------------|
| 421-1      |                               | $26^2 \times 25^3 \times 80$ | Top         |
| 421-2      | $\text{Y}^{3+}/130$           | $25^2 \times 24^3 \times 66$ | Middle part |
| 421-3      |                               | $24^2 \times 22^3 \times 80$ | Bottom      |
| 424-1      |                               | $26^2 \times 25^3 \times 80$ | Top         |
| 424-3      | $\text{Y}^{3+}/130$           | $24^2 \times 22^3 \times 80$ | Bottom      |
| 448-2      |                               | $26^2 \times 25^3 \times 80$ | Top         |
| 448-6      | $\text{Y}^{3+}/150$           | $24^2 \times 22^3 \times 80$ | Bottom      |
| 518-1      |                               | $26^2 \times 25^3 \times 80$ | Top         |
| 518-2      | $\text{Y}^{3+}/150$           | $25^2 \times 24^3 \times 66$ | Middle part |
| 518-3      |                               | $24^2 \times 22^3 \times 80$ | Bottom      |

晶体退火及辐照实验的步骤为:  $50^\circ\text{C}(24\text{h}) \rightarrow$  室温(测量辐照前后的晶体吸收谱)  $\rightarrow 150^\circ\text{C}(10\text{h}) \rightarrow$  室温  $\rightarrow 450^\circ\text{C}(10\text{h}) \rightarrow$  室温。

## 3 实验结果

不同温度退火样品辐照前后样品的吸收谱和辐照诱导色心吸收谱由图 1—图 4 给出。值得注意的是 421 和 518 晶体的分段实验结果:  $50^\circ\text{C}$ 、 $24\text{h}$  退火后, 其中段样品 421-2 和 518-2 的辐照诱导色心吸收系数在整

个波长范围内均为正值, 而顶端和底端则表现为 380nm ~ 500nm 波段附近吸收系数的减少; 随着退火温度升高至 150 °C 和 450 °C, 421-2 和 518-2 晶体的辐照诱导色心吸收谱开始出现上述波段范围内的负值, 而原晶体的顶、底端辐照后透过率在 380nm ~ 500nm 波段的变化加剧。

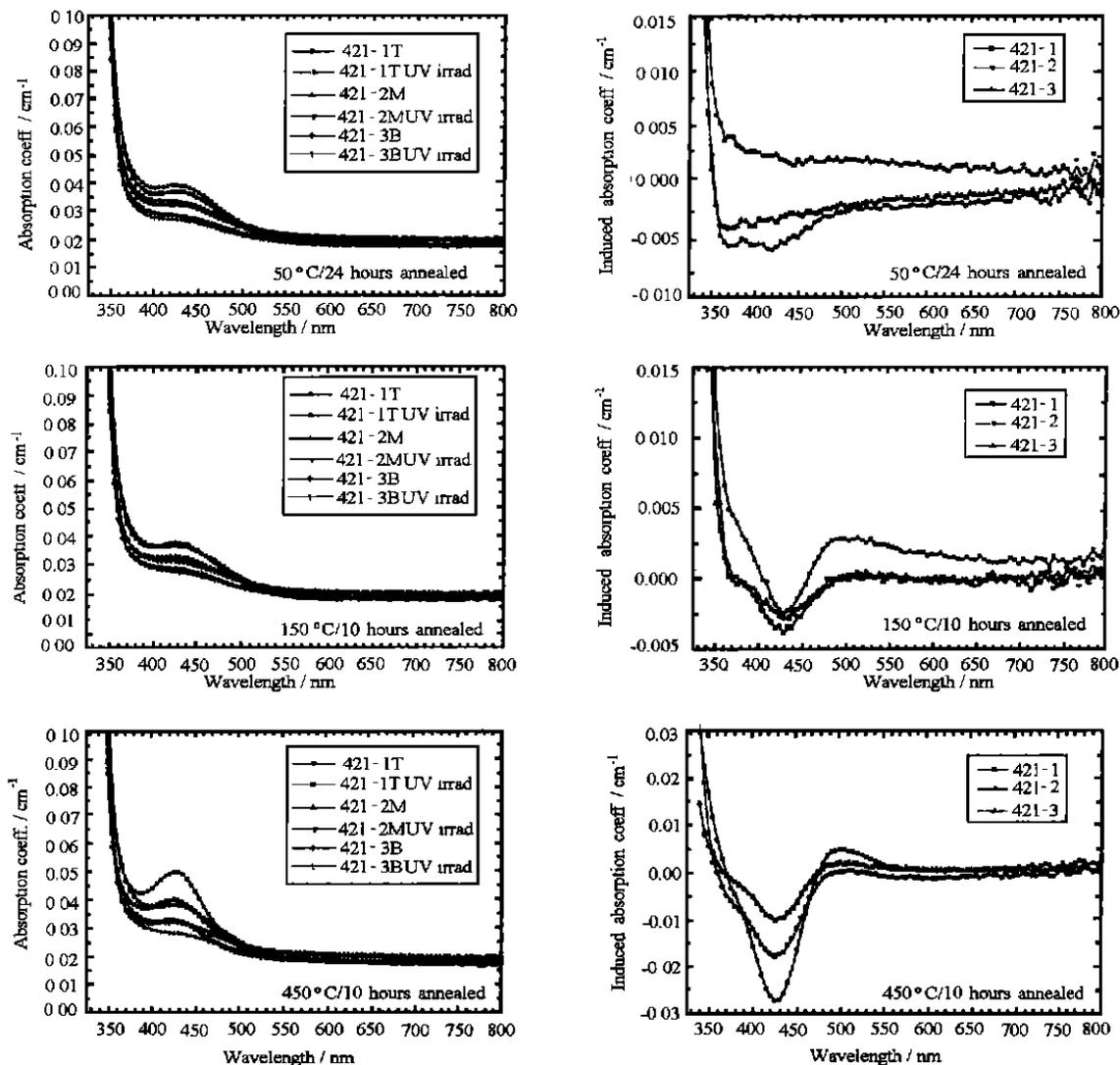


Fig. 1 The absorption spectrum and radiation induced absorption coefficient spectrum of the sample 421 segments after being annealed at different temperature and UV irradiation

根据 X 射线激发发射光谱的实验结果<sup>[3]</sup>, 辐照后晶体的发射光谱中未出现新的发光峰, 只是发射强度在 380nm ~ 500nm 波段有所增强。因此 421、424 和 448、518 作为两组互为对照的样品, 光产额升高的幅度在晶体顶底端的差别正好是相反的: 前一组正如以往实验中所得出结果, 即幅度是晶体顶端大于晶体晶种端; 后一组样品则是晶体晶种端大于晶体顶端。实验中光产额升高的幅度在晶体顶底端的差异与以往所得的结果相反, 这在  $Y^{3+}$  :PWO 晶体中是首次发现, 并

Table 2 ICP-AAS analysis of the impurities contained in the top and middle part of crystal No. 448

| Concentration (at <sup>+</sup> 10 <sup>-6</sup> ) | Top | Middle Part |
|---|-----|-------------|
| Y <sup>3+</sup>                                   | 93  | 93          |
| K <sup>+</sup>                                    | 15  | 7           |
| Ca <sup>2+</sup>                                  | 32  | 41          |

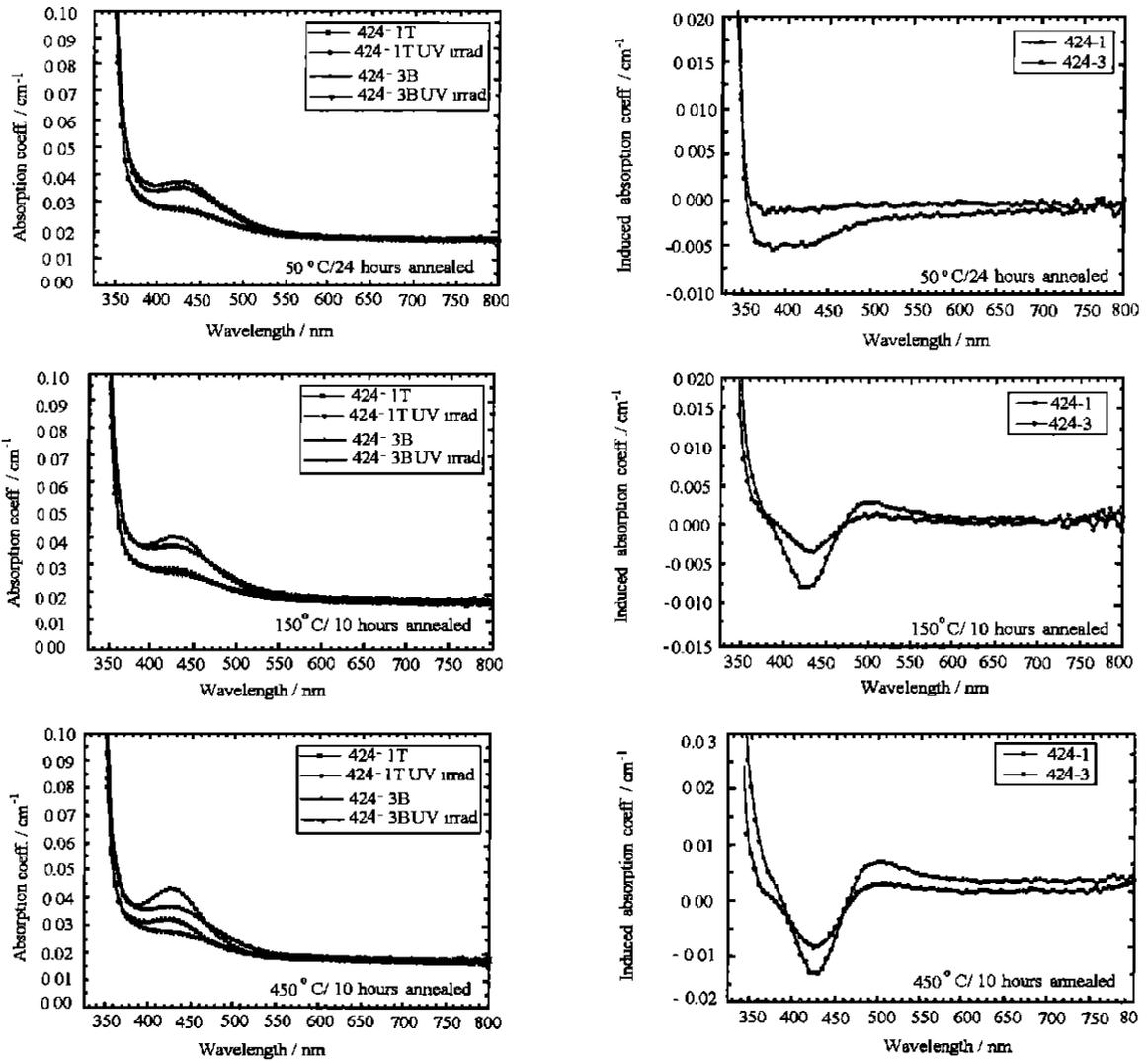


Fig. 2 The absorption spectrum and radiation induced absorption coefficient spectrum of the sample 424 segments after being annealed at different temperature and UV irradiation

且似乎只存在于早期生长的晶体中。

样品 448-2 顶端和底端(对应于晶体 448 的顶端和中段)杂质的 ICP-AAS 分析列于表 2 中,可以看出晶体中  $\text{Y}^{3+}$  离子分布均匀,但  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度较高。 $\text{Ca}^{2+}$  离子在晶体中的有效分凝系数大于 1,可以推断出晶体晶种端  $\text{Ca}^{2+}$  离子的浓度应较晶体中段高。

经过提纯原料和工艺过程的改进以避免原料处理过程中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  的沾污, GDMS 分析表明有害杂质 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等)已经控制在原子分数为  $10^{-6}$ 量级,其后生长的晶体如存在辐照后光产额升高现象均表现为光产额升高幅度是晶体顶端大于晶体晶种端。但杂质含量相近晶体的低剂量辐照行为为差别较大,这暗示低剂量率辐照后光产额的升高可能不是由于  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等杂质直接引起的,但与在上述杂质含量较高条件下可能派生的其它缺陷有关,448、518 晶体退火温度与辐照硬度的实验结果支持了我们的推测。

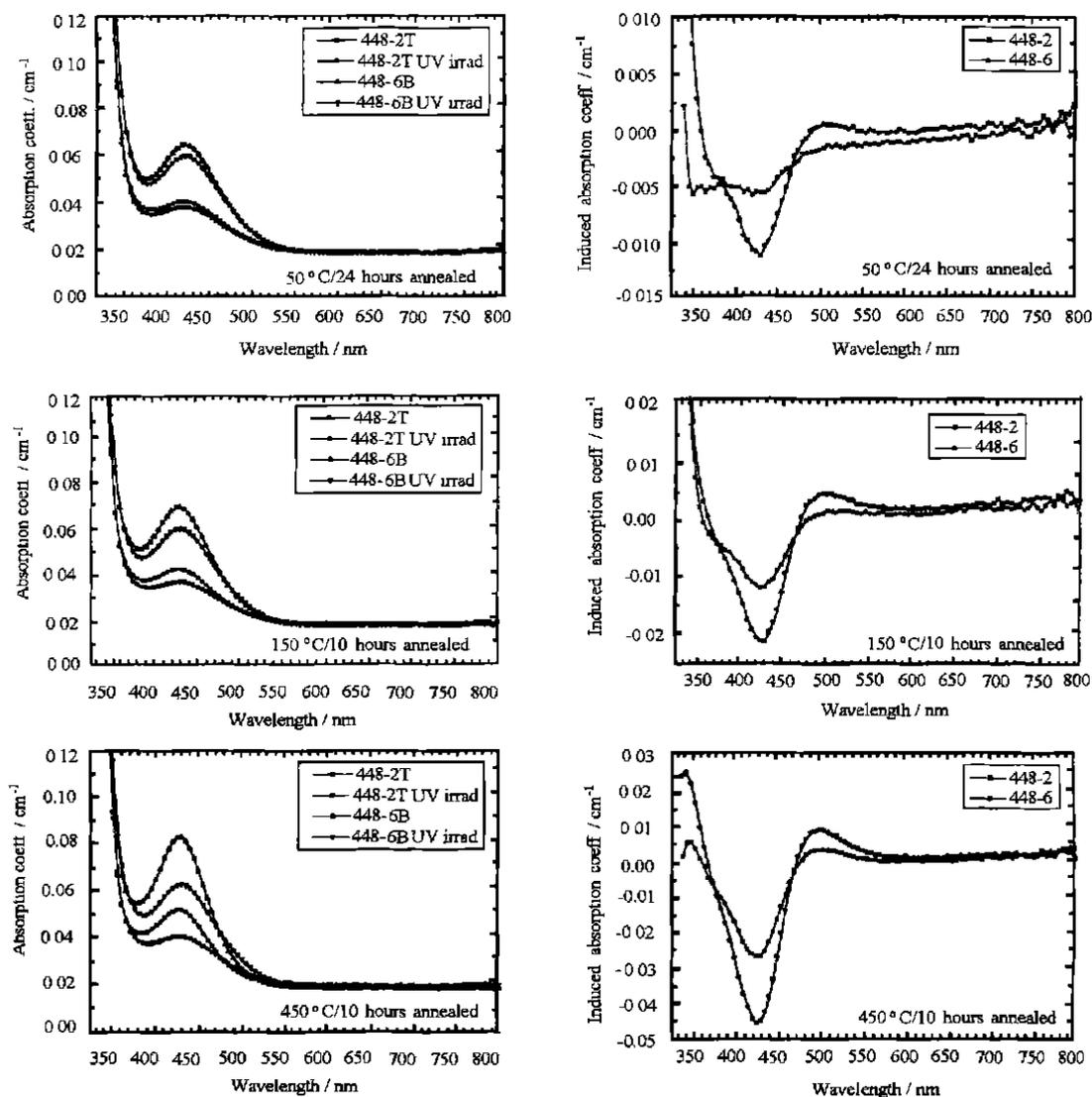


Fig. 3 The absorption spectrum and radiation induced absorption coefficient spectrum of the sample 448 segments after being annealed at different temperature and UV irradiation

## 4 讨论

根据以往大量的实验结果,  $Y^{3+}$  PWO 晶体低剂量率辐照后晶体光产额的升高现象表现为: 生长态或经过  $250\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  退火后晶体的透过谱在  $430\text{nm}$  波段附近存在明显的吸收带, 且该吸收带随退火温度的升高而加剧, 辐照后该吸收带被部分“漂白”; 在原料中增加二次结晶料的含量, 能较为明显地抑制该现象的产生; 晶体光产额的升高幅度一般是晶体顶端大于晶体晶种端。这些统计性结果说明: 产生  $420\text{nm}$  吸收带的色心按其低剂量率辐照条件下的稳定性可分为两类, 即稳定型和不稳定型; 其中前者即使在  $^{60}\text{Co}$  辐照源  $35\text{rad/h}$  剂量下在达到饱和态时仍旧在晶体中稳定存在, 可能和晶体中杂质的含量有关; 而后者则被“漂白”, 其可能另有起源。

$Y^{3+}$  离子的有效分凝系数为  $0.94 \pm 0.04$ <sup>[6]</sup>, 在此随着生长的进行  $Y^{3+}$  在晶体中的分布有如下特征: 底端由于晶种的影响含量稍低; 在晶体中段由于有效分凝系数略小于 1, 分布较为均匀且含量高于晶种端; 而在

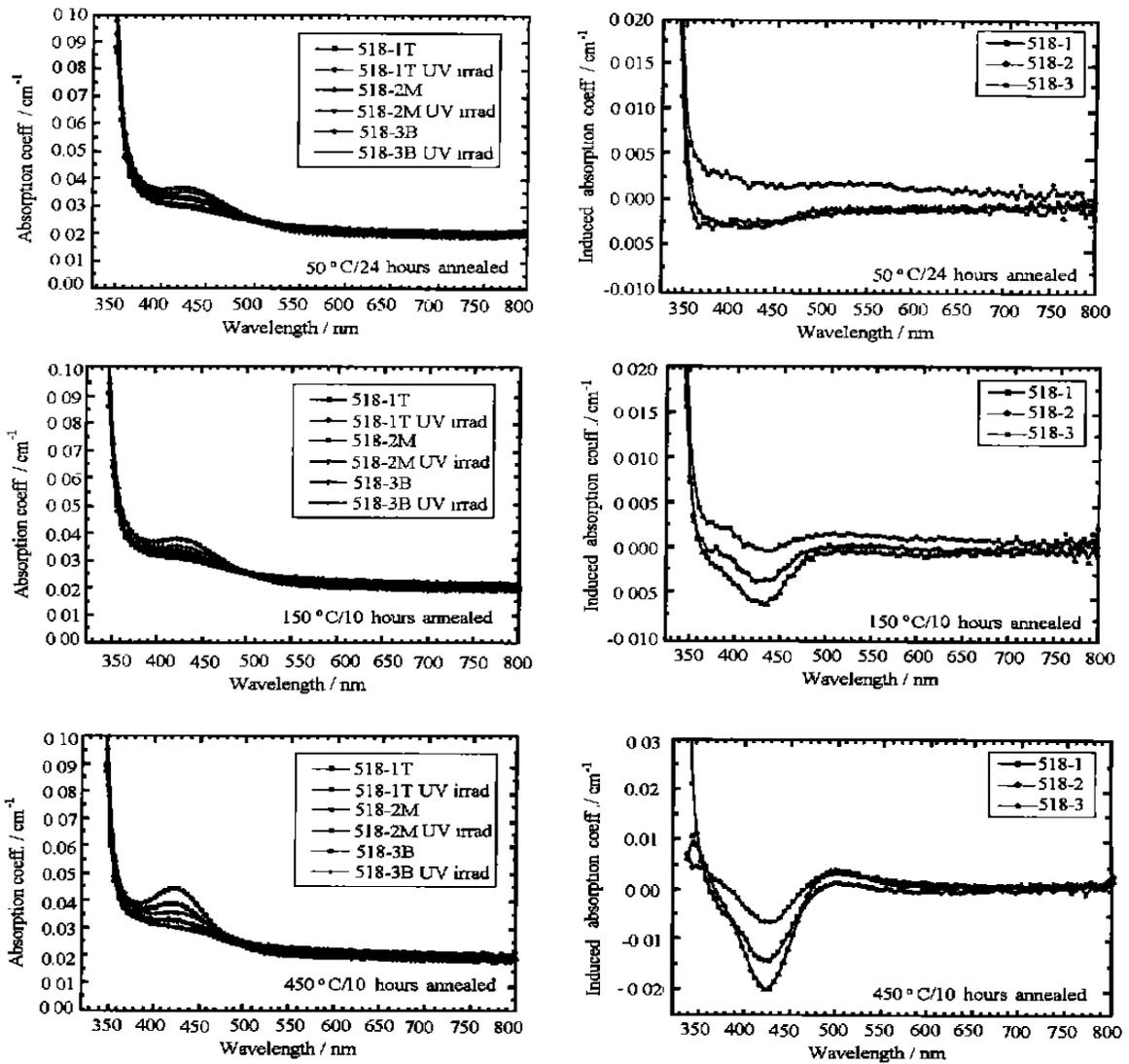


Fig. 4 The absorption spectrum and radiation induced absorption coefficient spectrum of the sample 518 segments after being annealed at different temperature and UV irradiation

晶体顶端则是  $\text{Y}^{3+}$  离子的富集区,是整根晶体中  $\text{Y}^{3+}$  离子含量最高的部分。  $\text{PbWO}_4$  晶体中非本征缺陷计算机模拟的结果<sup>[3]</sup>显示:  $\text{Y}^{3+}$  离子的掺杂形成  $[2(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})' - \text{V}_{\text{Pb}}^{\bullet}]$  缺陷簇。如果熔体按化学计量配比,铅空位 ( $\text{V}_{\text{Pb}}$ ) 的浓度从晶种端至顶端是逐渐增多的,因此可以认为  $\text{Y}^{3+}$  离子在晶体的不同部位产生的作用是有差异的:晶种端的  $\text{Y}^{3+}$  离子增加了晶体中  $\text{V}_{\text{Pb}}$  的浓度,晶体中段总体上是减少  $\text{V}_{\text{Pb}}$  浓度的,而顶端  $\text{Y}^{3+}$  离子的电荷补偿方式可能由于浓度增大而变得较为复杂。以改进 Bridgeman 法生长 PWO 晶体时,粉料经固相反应合成多晶料的工序是在空气气氛中进行,因此多晶料中应含有微量的氧;同时晶体是在几乎密封的坩埚中生长,  $\text{PbO}$  的挥发得到很好的抑制。在晶体顶端如果  $\text{V}_{\text{Pb}}$  的浓度较低,无法补偿由于  $\text{Y}^{3+}$  离子的掺杂和富集这两方面因素而引入的局部正电中心,因此存在  $(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})'$  与其它负电中心缔合为缺陷簇的可能性;同时  $\text{Y}^{3+}$  离子富集、  $\text{V}_{\text{Pb}}$  的浓度较低使熔体呈现正电环境,也易造成其它负电中心(如间隙氧  $\text{O}_i^{\bullet}$ )进入晶体,参与缺陷  $(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})'$  的电荷补偿,形成  $[2(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})' - \text{O}_i^{\bullet}]$  缺陷簇。

GDMS 分析由高纯全粉料生长的晶体中含量在质量分数为  $10^{-6}$  量级的典型杂质为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  等。在这些杂质离子中除  $\text{Ca}^{2+}$  离子外,其余离子的有效凝聚系数均小于 1,我们进行的  $\text{Si}^{4+}$  离子的掺杂实验表明,辐照后光产额的升高与  $\text{Si}^{4+}$  离子无关,而相同批号原料生长的晶体其低剂量辐照行为也存在差异,这暗示  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子很可能不是造成晶体低剂量辐照后光产额升高的直接原因,但可能该类色心属于前文所提及的稳定性色心。

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  离子的离子半径<sup>[7]</sup> 分别为 0.112nm、0.102nm、0.129nm(八配位),从离子半径来看  $\text{Ca}^{2+}$  比  $\text{Y}^{3+}$  更易于占据  $\text{Pb}^{2+}$  离子的亚晶格位,况且  $\text{Ca}^{2+}$  不必像  $\text{Y}^{3+}$  那样需要额外的负电中心进行局部电荷平衡。因此 448 晶体在辐照达到饱和态时,448-6 晶体的 420nm 色心吸收带强于 448-2 晶体,该部分“稳定”的 420nm 色心是由于晶体中  $\text{Ca}^{2+}$  较高而引起。同时低剂量率辐照条件下被“漂白”的色心浓度也是晶体晶种端大于晶体顶端,故我们推测该现象是由于  $\text{Ca}^{2+}$  含量增高而派生出的缺陷所致。那么在晶种端的  $V_{\text{Pb}}$  被  $\text{Ca}^{2+}$  离子所占据后,部分  $\text{Y}^{3+}$  离子占据  $\text{Pb}^{2+}$  格位产生的局部正电中心则可能由  $\text{O}_i^{\bullet}$  补偿,因此随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度沿生长方向降低,低剂量辐照后光产额的升高在 448 号晶体中表现为晶种端强于顶端。 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  离子晶体中形成的非本征缺陷簇<sup>[2]</sup> 为  $[2(\text{M}_{\text{Pb}}^+) - \text{V}_0^{\bullet}]$  ( $\text{M}^+$  代表一价阳离子),同样占据  $\text{Pb}^{2+}$  的亚晶格位,其作用和  $\text{Ca}^{2+}$  相似。

与单掺  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$  及  $\text{La}^{3+}/\text{Sb}$ 、 $\text{La}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$  等双掺晶体和纯 PWO 晶体的辐照行为比较可以发现,低剂量辐照后晶体光输出增加的现象只在含  $\text{Y}^{3+}$  离子( $\text{Y}^{3+}$  单掺、 $\text{Sb}/\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Nb}^{5+}/\text{Y}^{3+}$  双掺)晶体中存在。掺  $\text{Gd}^{3+}$  离子 PWO 晶体<sup>[8]</sup> 也显示出同  $\text{Y}^{3+}$  离子掺杂低剂量辐照行为相似的实验现象:生长态晶体出现了显著的 420nm 吸收带,在  $^{60}\text{Co}$  源 7.5Gy/h 辐照条件下,该色心吸收带被“漂白”,辐照诱导色心吸收系数在 430nm 附近为负值。Baccaro 解释为在电离环境下掺杂  $\text{Gd}^{3+}$  离子转化为  $\text{Gd}^{4+}$ ,同  $\text{O}^-$  心竞争捕获空穴,从而引起辐照前后晶体透过率在 420nm 附近的变化。但对  $V_{\text{Pb}}$ 、 $V_0$  相关缺陷电子结构的计算结果<sup>[9]</sup> 否定了以往  $V_{\text{Pb}}$  的存在会导致  $\text{O}^-$  和  $\text{Pb}^{3+}$  空穴心的推测,最近对  $\text{Gd}^{3+}$  :PWO 晶体的交流阻抗谱测试结果显示在约 600℃时,晶体中可能产生间隙氧离子  $\text{O}_i$ 。 $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  离子性质相近,因此我们推测  $\text{Y}^{3+}$  :PWO 晶体辐照后光产额的升高和辐照硬度对温度的敏感性可能与间隙氧有关。

## 5 结 论

大部分  $\text{Y}^{3+}$  :PWO 晶体低剂量辐照后光产额升高幅度是晶体顶端强于晶体晶种端,但部分晶体中该现象则表现相反;相同原料生长的 PWO 晶体的低剂量辐照行为存在差异,这暗示该现象与晶体中存在的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等杂质无直接关系;但如果杂质含量较高而导致晶体中  $\text{Y}^{3+}$  离子占据  $\text{Pb}^{2+}$  的亚晶格位后电荷补偿方式的改变,则可能是该现象的起因。

## 参 考 文 献

- 1 Lecoq P. et al. *Proc. Int. Conf. On Inorganic Scintillators and Their Application, SCINT' 95*(Delft University Press), Delft, Netherlands, 1995; 52
- 2 Qi S L. Study on the Microstructure of Lead Tungstate Scintillator. Thesis for Doctor Degree, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2001
- 3 Nikl M. et al. Decay Kinetics and Thermoluminescence of  $\text{PbWO}_4:\text{La}^{3+}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(26): 3755-3757
- 4 韩宝国.  $\text{PbWO}_4$  闪烁晶体辐照损伤机理. 中科院上海硅酸盐研究所硕士学位论文, 1998
- 5 张昕, 廖晶莹, 等.  $\text{Y}^{3+}$  : $\text{PbWO}_4$  晶体低剂量辐照行为研究.《无机材料学报》, 待发表
- 6 Qu X D. A Study of Lead Tungstate Crystals and Improvement of Radiation Hardness. Thesis for Doctor Degree, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2001.
- 7 周公度. 无机结构化学. 无机化学丛书第十一卷. 科学出版社, 1982
- 8 Baccaro S. et al. Radiation Damage and Thermoluminescence of Gd-doped  $\text{PbWO}_4$ . *Phys. Stat. Sol. (A)*, 1997, **164**: R9
- 9 童宏勇. 钨酸铅晶体及其缺陷电子结构的研究. 同济大学硕士论文, 2001