

文章编号: 1000-324X(2001)04-0601-08

# 钨酸铅晶体的发光光谱及辐照诱导色心的研究

曲向东<sup>1</sup>, 张立原<sup>2</sup>, 朱人元<sup>2</sup>, 廖晶莹<sup>1</sup>, 殷之文<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. California Institute of Technology(Caltech), Pasadena, CA 91125)

**摘 要:** 概要介绍了纯钨酸铅晶体和不同掺杂钨酸铅晶体发光光谱及辐照性能的研究结果. 测量了晶体的光致发光和辐射激发发光光谱, 比较了辐照诱导色心的密度和辐射发光光谱之间的关系. 详细分析了钨酸铅晶体辐照诱导色心密度的分布, 根据辐照诱导色心模型, 计算了色心的能量及分布.

**关键词:** 钨酸铅; 色心; 辐照诱导; 发光光谱

**中图分类号:** O 734 **文献标识码:** A

## 1 引言

由于钨酸铅闪烁晶体 (PWO) 的高密度和快衰减时间, 它被西欧核子中心的 Compact Muon Solenoid(CMS) 实验选中, 用于建造西欧大型强子对撞机 (LHC) 中的精密电磁量能器 (ECAL)<sup>[1]</sup>. 然而, 由于晶体在 CMS 实验中将受到辐照损伤<sup>[2]</sup>, 因此, 在过去的几年里, 对钨酸铅晶体进行了大规模的集中研究<sup>[3~8]</sup>. 根据我们以前对钨酸铅晶体的研究发现, 尽管大部分钨酸铅晶体在辐照环境下都会有不可忽视的辐照损伤, 但是钨酸铅晶体的闪烁发光机理并没有因辐照而改变, 即发光产额的下降仅仅是由于辐照诱导色心所造成的吸收而引起的<sup>[8]</sup>. 按照色心动力学模型<sup>[9]</sup>, 由于观测到钨酸铅晶体在辐照后的恢复行为, 钨酸铅晶体的辐照损伤程度是与辐照剂量率有关的, 这被后来的实验测量进一步证实<sup>[8]</sup>.

因为透过率的降低, 或辐照诱导色心密度的增加可以通过光监控系统来测量, 因此, 我们可以利用晶体透过率数据的变化来估计晶体发光产额的变化. 这样在 LHC 内部就可以使用一光监控系统来实现实时校正, 从而可以用钨酸铅晶体来建造精密电磁量能器. 本文介绍了纯钨酸铅晶体和不同掺杂钨酸铅晶体的研究结果, 其中包括晶体的光致发光光谱和辐射激发发光光谱, 辐照诱导色心密度.

## 2 光致发光和辐射激发发光光谱

表 1 列出了六对不同类型钨酸铅晶体样品的光致发光和辐射激发发光光谱波峰处的波长. 除 SIC 274 晶体样品是长方体外, 其它所有晶体都是 CMS 用锥体形的全尺寸晶体. 同时表中也列出了晶体的收到日期和晶体中掺质的掺量. SIC 标注的晶体是上海硅酸盐研

收稿日期: 2000-06-28, 收到修改稿日期: 2000-08-15

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (59932002)

作者简介: 曲向东 (1973-), 男, 博士研究生.

究所用 Bridgman 方法生长的钨酸铅晶体样品. BTCP 标注的晶体是由俄罗斯 Bogoroditsk Techno-Chemical Plant 使用 Czochralski 方法生长的钨酸铅晶体样品.

表 1 钨酸铅晶体样品

Table 1 Lead tungstate crystal samples measured at Caltech

ID	Dimension/cm <sup>3</sup>	Date	Dopant	$\lambda_{\text{pho}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{rad}}/\text{nm}$
SIC 167	2.1×23×2.3	10/97	No	495	510
SIC 210	2.1×23×2.3	5/98	No	495	510
SIC 274	2.5×21×2.5	10/98	Sb	510	450
SIC 275	2.2×23×2.6	10/98	Sb	510	450
BTCP-1965	2.1×23×2.3	10/97	La	420	435
BTCP-1971	2.1×23×2.3	5/98	La	420	435
BTCP-2133	2.2×23×2.5	4/99	Y/Nb	420	-
BTCP-2162	2.2×23×2.5	4/99	Y/Nb	420	-
SIC S301	2.2×23×2.6	6/99	Y/Sb	420	445
SIC S347	2.2×23×2.6	6/99	Y/Sb	420	445
SIC S392	2.2×23×2.6	6/99	Y	420	445
SIC S412	2.2×23×2.6	6/99	Y	420	445

钨酸铅晶体的光致发光光谱是使用 Hitachi 的 F-4500 荧光光谱仪进行测量的, 测量装置图如图 1 所示. 一束紫外激发光打在晶体样品裸露的表面上, 晶体光致发光谱穿过一单色仪, 由一光电倍增管 (PMT) 测量. 用于测量辐射激发发光光谱的装置图如图 2 所示, 测量过程中, 晶体样品用 Tyvek 包裹, 以剂量率为 1000 rad/h 的 <sup>60</sup>Co 为辐照源, 晶体辐射激发发光光谱, 经过透镜聚焦后, 由 PMT 测量.

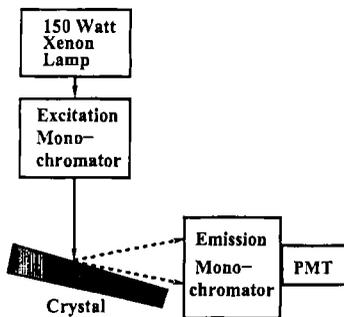


图 1 光致发光光谱测量装置图

Fig. 1 Schematic of setup used to measure photo luminescence

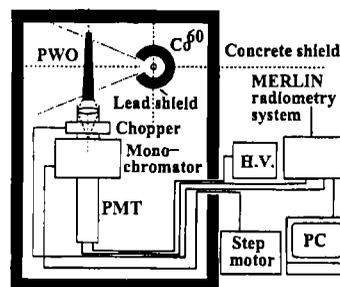


图 2 辐射激发发光光谱测量装置图

Fig. 2 Schematic of setup used to measure radio luminescence

纯晶体 (SIC-210)、掺 La 晶体 (BTCP-1971)、Y/Sb 双掺晶体 (SIC-S301) 和掺 Y 晶体 (SIC-S412) 的光致发光 (图中实线) 和辐射激发发光光谱 (图中虚线) 如图 3 所示. 所有光谱都经过单色仪效率和 PMT 量子效率校准. 从图中可以看出, 与晶体的光致发光光谱峰值比较, 晶体的辐射激发发光光谱峰值向红光方向偏移了 (“红移”) 了 15~25nm. 这种 “红移”

现象可用钨酸铅晶体内部吸收来解释: 这是因为钨酸铅晶体对短波的吸收要比对长波的吸收强. 改变晶体在光致发光光谱测量装置中的方位, 当光致发光穿过晶体样品时, 就有相同的“红移”现象, 从而进一步证实了这种解释.

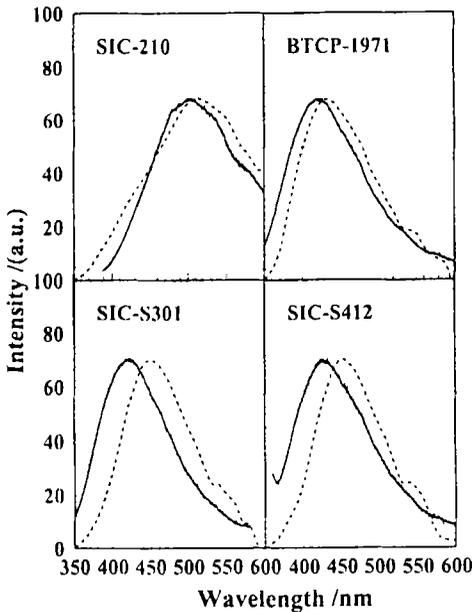


图 3 四种不同钨酸铅晶体的光致发光(实线)和辐射激发发光光谱(虚线)

Fig. 3 Comparison of photo(solid) and radio(dashed) luminescence spectra for four PWO samples

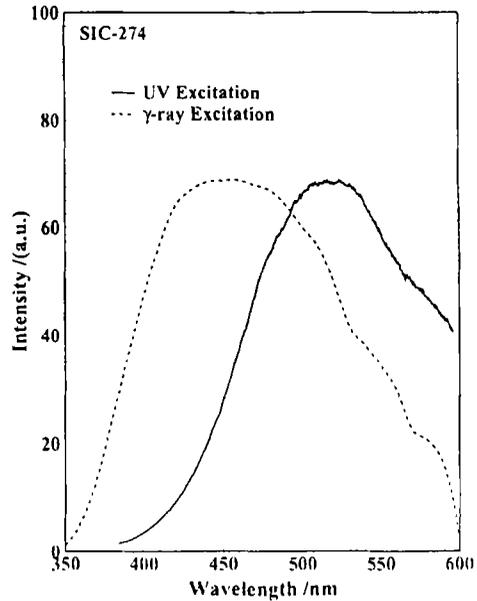


图 4 样品 SIC-274 的光致发光(实线)和辐射激发发光光谱(虚线)的光谱

Fig. 4 Comparison of photo(solid) and radio(dashed) luminescence spectra for a Sb doped sample SIC-274

然而, 掺 Sb 晶体 (SIC-274) 所表现的光致发光和辐射激发发光光谱却明显不同. 掺 Sb 晶体的光致发光(图中实线)和辐射激发发光光谱(图中虚线)如图 4 所示. 与晶体的辐射激发发光光谱值比较, 掺 Sb 晶体的光致发光光谱峰值向红光方向偏移了(“红移”)了 60nm. 这种“红移”现象的产生可能是由于紫外光光子的能量不足以激发掺 Sb 晶体中的闪烁发光中心而造成的. 同样, 掺 Sb 晶体的 X 射线激发发光光谱峰值与其辐射激发发光光谱峰值一致的现象, 也进一步证实了这种解释.

由于采用图 1 光谱测量装置所测定的钨酸铅晶体的光致发光光谱没有晶体本身内部吸收的影响, 可以将其视为晶体本征的发光光谱. 而辐射激发发光光谱却是晶体本征的发光光谱与晶体本身内部吸收两种效应综合的结果, 其中晶体本身内部的吸收效应是与晶体的长度(即光程)有关. 但是对钨酸铅晶体的光监控, 经过 PMT 量子效率加权后的辐射激发发光光谱更切合 LHC 使用实际. 这是因为在实际的 LHC 测量中, 晶体的闪烁光是穿过晶体后到达光电倍增管的. 对表 1 中其它同类掺杂样品的测量获得了一致的结果. Y/Nb 双掺晶体与掺 La 晶体的光致发光光谱相同.

### 3 辐照诱导色心

钨酸铅晶体在受到辐照时将产生色心,同时在室温下,辐照诱导所产生的色心也会湮灭.晶体在辐照时,色心的产生和湮灭过程同时存在,因此,在一定的辐照剂量率下,晶体中的色心密度将达到平衡.假设色心的湮灭速率正比于一常数  $a_i$ ,色心的生成速率正比于一常数  $b_i$  和辐照剂量率 ( $R$ ),则当色心的产生和湮灭过程同时存在时,色心密度的变化可以表示为 [9]:

$$dD = \sum_{i=1}^n \{a_i D_i + (D_i^{\text{all}} - D_i) b_i R\} dt \quad (1)$$

式中  $D_i$  对应于晶体中色心  $i$  的密度,对所有的色心求和.式 (1) 的解为:

$$D = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{b_i R D_i^{\text{all}}}{a_i + b_i R} [1 - e^{-(a_i + b_i R)t}] + D_i^0 e^{-(a_i + b_i R)t} \right\} \quad (2)$$

式中  $D_i^{\text{all}}$  对应于色心  $i$  总的陷阱密度,  $D_i^0$  是色心  $i$  的初始密度.平衡状态时色心的密度 ( $D_{\text{eq}}$ ) 因而与辐照剂量率 ( $R$ ) 有关:

$$D_{\text{eq}} = \sum_{i=1}^n \frac{b_i R D_i^{\text{all}}}{a_i + b_i R} \quad (3)$$

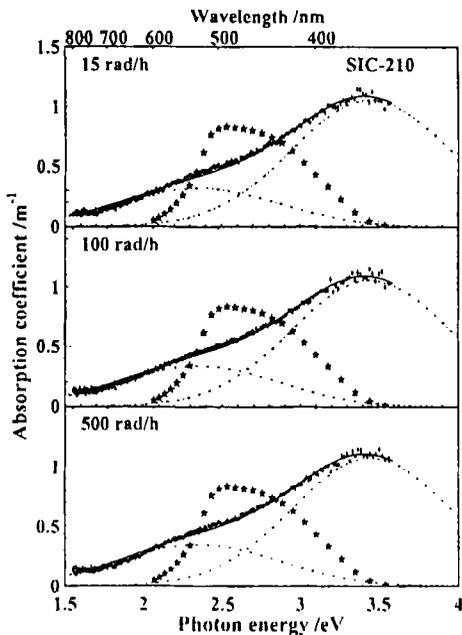


图 5 纯晶体 SIC-210 的辐照诱导色心密度  
Fig. 5 Radiation induced color center density for an undoped sample SIC-210

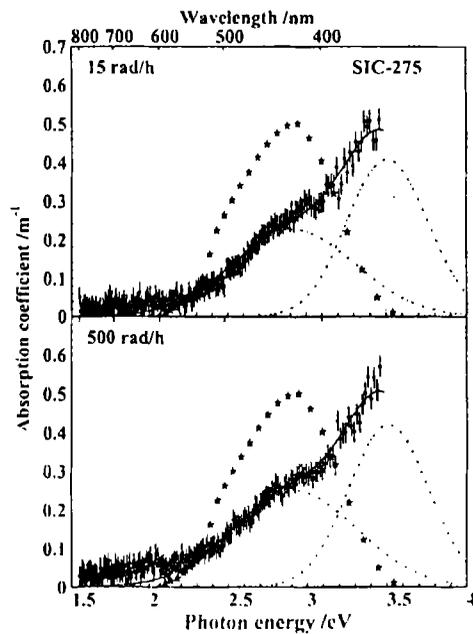


图 6 掺 Sb 晶体 SIC-275 的辐照诱导色心密度  
Fig. 6 Radiation induced color center density for a Sb doped sample SIC-275

图 5~10 给出了六种不同钨酸铅晶体在不同辐照剂量率下达到平衡状态时辐照色心密

度与光子能量之间的关系. 图中星形符号对应于 PMT 量子效应加权后的辐射激发发光光

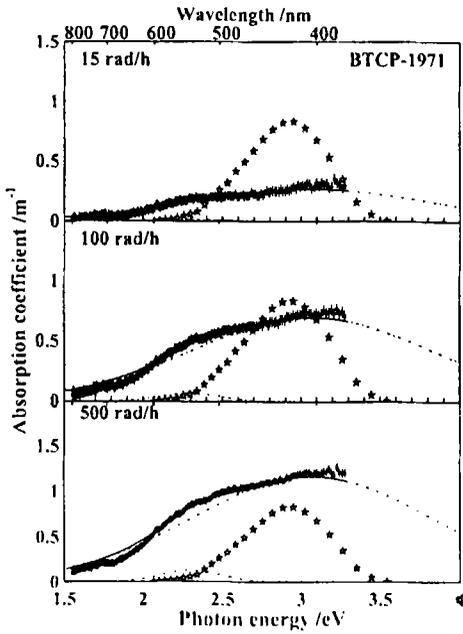


图 7 掺 La 晶体 BTCP-1971 的辐照诱导色心密度

Fig. 7 Radiation induced color center density for a La doped sample BTCP-1971

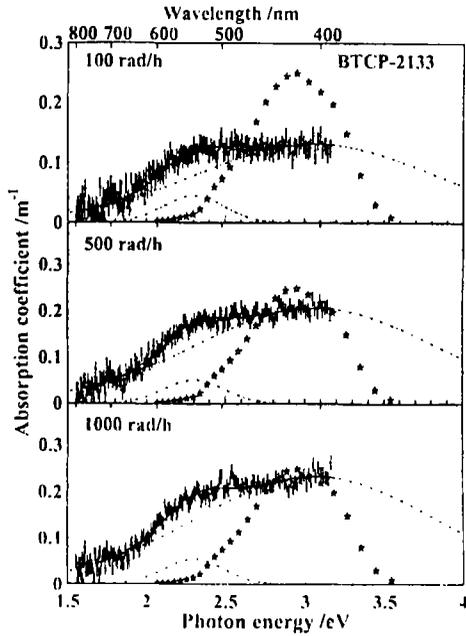


图 8 Y/Nb 双掺晶体 BTCP-2133 的辐照诱导色心密度

Fig. 8 Radiation induced color center density for a Y/Nb doped sample BTCP-2133

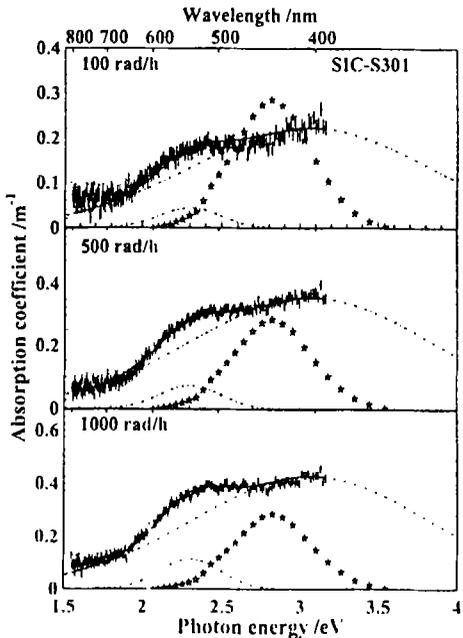


图 9 Y/Sb 双掺晶体 SIC-S301 的辐照诱导色心密度

Fig. 9 Radiation induced color center density for a Y/Sb doped sample SIC-S301

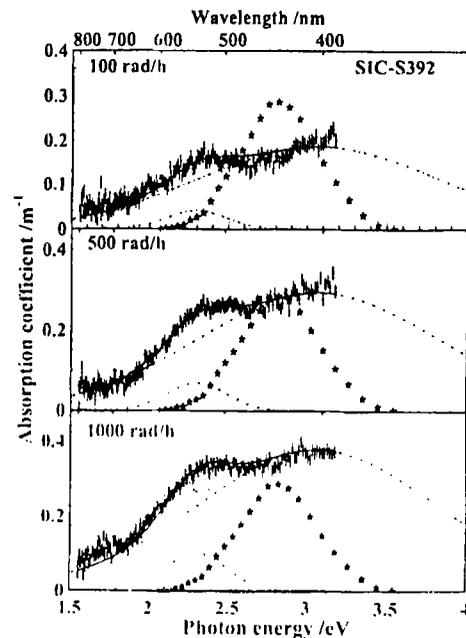


图 10 掺 Y 晶体 SIC-S392 的辐照诱导色心密度

Fig. 10 Radiation induced color center density for a Y doped sample SIC-S392

系数, 是根据下式计算得到的:

$$D = 1/LAL_{eq} - 1/LAL_{before} \quad (4)$$

式中  $LAL$  是根据文献 [10] 中式 1, 用晶体纵向透过率计算得到的光衰减长度, 下标 eq 和 before 分别代表平衡态和辐照前. 所有晶体的辐照诱导色心密度都可以分解成为以光子能量为单位、以高斯曲线形式分布的两种色心的加和 (实线):

$$D = \sum_{i=1}^2 A_i e^{-\frac{(E-E_i)^2}{2\sigma_i^2}} \quad (5)$$

式中  $E_i$ 、 $\sigma_i$  和  $A_i$  分别代表色心  $i$  的能量, 宽度和幅度,  $E$  为光子能量. 从图中可以看出, 两种色心的高斯拟合可以很好地描述辐照诱导色心密度.

表 2 晶体的辐照诱导色心

Table 2 Summary of radiation induced color centers

ID	$E_1/\sigma_1$ (eV/eV)	$A_1^a$ /m <sup>-1</sup>	$A_1^b$ /m <sup>-1</sup>	$A_1^c$ /m <sup>-1</sup>	$A_1^d$ /m <sup>-1</sup>	$E_2/\sigma_2$ (eV/eV)	$A_2^a$ /m <sup>-1</sup>	$A_2^b$ /m <sup>-1</sup>	$A_2^c$ /m <sup>-1</sup>	$A_2^d$ /m <sup>-1</sup>
S-167	2.35/0.51	0.23	0.39	0.47	-	3.45/0.50	0.99	0.88	1.07	-
S-210	2.35/0.51	0.20	0.21	0.22	-	3.45/0.50	0.91	0.91	0.93	-
S-274	2.92/0.39	0.33	-	0.38	-	3.51/0.25	0.88	-	0.90	-
S-275	2.92/0.39	0.22	-	0.24	-	3.51/0.25	0.40	-	0.41	-
B-1965	2.30/0.19	0.00	0.04	0.05	-	3.07/0.76	0.10	0.22	0.46	-
B-1971	2.30/0.19	0.01	0.06	0.12	-	3.07/0.76	0.26	0.69	1.16	-
B-2133	2.30/0.19	0.00	0.04	0.05	0.05	3.07/0.76	0.10	0.13	0.20	0.23
B-2162	2.30/0.19	0.01	0.03	0.06	0.06	3.07/0.76	0.10	0.19	0.30	0.30
S-S301	2.30/0.19	0.00	0.04	0.07	0.11	3.07/0.76	0.10	0.22	0.35	0.42
S-S347	2.30/0.19	0.00	0.00	0.03	0.07	3.07/0.76	0.10	0.13	0.14	0.38
S-S392	2.30/0.19	0.00	0.04	0.06	0.10	3.07/0.76	0.10	0.18	0.29	0.37
S-S412	2.30/0.19	0.00	0.03	0.04	0.06	3.07/0.76	0.10	0.15	0.19	0.24

表 2 中列出了表 1 中所有 12 个晶体样品的拟合结果, 表中 S 和 B 分别代表 SIC 和 BTCP. 从表中可以看出, 对应于同一类的两个晶体样品, 拟合结果是一致的. 同时可以发现, 所有掺杂三价离子 (La, Y/Nb, Y/Sb, Y) 的样品具有两类共同的辐照诱导色心, 能量相同, 宽度也相同. 一分布较宽的色心位于 400nm(3.07eV) 的波长附近, 宽度为 0.76eV. 另一分布较窄的色心位于 540nm(2.30eV) 波长附近, 宽度为 0.19eV. 而纯钨酸铅晶体和掺 Sb 的钨酸铅晶体中的辐照诱导色心却非常不同. 同时我们也可以发现, 这两类色心的峰值正好分布于晶体辐射激发发光光谱峰值的两侧, 并具有不同的损伤和湮灭常数.

## 4 结论

系统测量了六种钨酸铅晶体 (纯晶体, 掺 La, 掺 Sb, 双掺 Y/Nb, 双掺 Y/Sb 和掺 Y 晶体) 的光致发光和辐射激发发光光谱, 辐照诱导色心. 研究发现, 所有掺杂三价离子, La, Y/Nb,

Y/Sb 和 Y 的钨酸铅晶体样品都具有峰值为 420nm 的本征发光光谱. 由于晶体的内吸收, 这些晶体的辐射激发发光光谱“红移”了 15~25nm. 掺 Sb 晶体的光致发光和辐射激发发光光谱却明显不同, 是其光致发光光谱峰值“红移”了 60nm. 这种“红移”现象的产生是由于紫外光光子的能量不足以激发掺 Sb 晶体中的闪烁发光中心而造成的. 所有晶体样品的辐照诱导色心密度都可以分解为两种色心. 所有掺杂三价离子的钨酸铅晶体样品都具有两个峰值分别在 400 和 540nm 的辐照诱导色心. 纯晶体的辐照诱导色心峰值位于 360 和 530nm, 掺 Sb 晶体的辐照诱导色心峰值位于 350 和 430nm. 两类色心的峰值分布于晶体辐射激发发光光谱峰值的两侧, 且具有不同的损伤和恢复常数.

## 参考文献

- [1] Compact Muon Solenoid Technical Proposal, CERN/LHCC 94-38, LHCC/P1. 1994.
- [2] CMS Collaboration, The Electromagnetic Calorimeter Technical Design Report, CERN/LHCC 97-33.
- [3] Chen H F, *et al. Nucl. Instr. and Meth.*, 1998, **A 414**: 149-155.
- [4] Lecoq P, *et al. Nucl. Instr. and Meth.*, 1998, **A 403**: 302-312; *Nucl. Instr. and Meth.*, 1998, **A 402**: 75-84; *Nucl. Instr. and Meth.*, 1995, **A 365**: 291-298.
- [5] Kobayashi M, *et al. Nucl. Instr. and Meth.*, 1998, **A 406**: 442-450; *Nucl. Instr. and Meth.*, 1998, **A 404**: 149-156; *Nucl. Instr. and Meth.*, 1997, **A 399**: 261-268; *Nucl. Instr. and Meth.*, 1996, **A 373**: 333-346.
- [6] Korzhik M, *et al. Rad. Meas.* 1998, **29 (1)**: 27-30; *J. Allo. & Comp.*, 1996, **238**: 46-51; *Phys. Stat. Sol.*, 1996, **a 156**: 493-504 and *Phys. Stat. Sol.*, 1996, **a 154**: 779-788.
- [7] Nikl M, *et al. Phys. Stat. Sol.*, 1997, **a 164**: R9-R10; *J. Appl. Phys.*, 1997, **82 (11)**: 5758-5762; *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71 (26)**: 3755-3760; *Phys. Stat. Sol.*, 1996, **b 196**: K7-K10 and *Phys. Stat. Sol.*, 1996, **b 195**: 311-323.
- [8] Zhu R Y, *et al. Nucl. Instr. and Meth.*, 1998, **A 413**: 297-311; *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1998, **NS-45**: 686-691; *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1997, **NS-44**: 468-476; *Nucl. Instr. and Meth.*, 1996, **A 376**: 319-334; *IEEE-NUCL-S*, 1996, **V 43**: 1585-1592.
- [9] Ma D, Zhu R Y. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1993, **A 332**: 113-120.
- [10] Zhu R Y, *et al. Nucl. Instr. and Meth.*, 1996, **A 376**: 319-334.

## Luminescence Spectra and Radiation Induced Color Centers for Lead Tungstate Crystals

QU Xiang-Dong<sup>1</sup>, ZHANG Li-Yuan<sup>2</sup>, ZHU Ren-Yuan<sup>2</sup>, LIAO Jing-Ying<sup>1</sup>, YIN Zhi-Wen<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA)

**Abstract:** The luminescence spectra and radiation induced color centers of undoped and various doped lead tungstate crystals were studied. The radiation induced color centers in all samples (excluding the undoped and Sb doped samples) may be decomposed into two kinds of color centers peaked at 400 and 500nm, respectively. For undoped samples, the peaks of radiation induced color centers are at 360 and 530nm, and those of Sb doped samples are at 350 and 430nm. These two kinds of color centers are located at two sides of the luminescence spectra and with different damage and recovery constants.

**Key words** lead tungstate; color center; luminescence spectra