

PbWO₄ : (Mo, Y) 晶体的闪烁性能研究谢建军¹, 廖晶莹¹, 袁 晖¹, 杨培志¹, 沈丙孚¹, 曹顿华², 顾 牡², 殷之文¹

(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: 用改进的坩埚下降法生长 PbWO₄ : (Mo, Y) 和纯 PbWO₄ 闪烁晶体。对切自毛坯晶体籽晶端的 23 mm×23 mm×20 mm 六面抛光样品进行了吸收光谱、超短脉冲 X 射线激发荧光寿命、光产额和辐照损伤性能的测试。结果表明: Mo, Y 双掺杂能显著增强 PbWO₄ 晶体的辐照硬度, 在 35 Gy/h 的剂量率下辐照 24 h 后, 纯 PbWO₄ 晶体的光产额变化率为 52.4%, 而 PbWO₄ : (Mo, Y) 晶体的光产额变化率仅为 17.5%。Mo, Y 双掺杂也改善了 PbWO₄ 晶体在 350~420 nm 范围内的光学透过性能, 并且 PbWO₄ : (Mo, Y) 晶体的平均发光衰减时间缩短为 8.5 ns, 较之纯 PbWO₄ 晶体 (15.2 ns) 更快。

关键词: 钨酸铅晶体; 发光衰减时间; 光学吸收; 辐照硬度; 闪烁晶体; 坩埚下降法

中图分类号: O734 **文献标识码:** A **文章编号:** 0454-5648(2005)08-0946-04

SCINTILLATION PROPERTIES OF PbWO₄ : (Mo, Y) CRYSTALSXIE Jianjun¹, LIAO Jingying¹, YUAN Hui¹, YANG Peizhi¹, SHEN Bingfu¹,
CAO Dunhua², GU Mu², YIN Zhiwen¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050; 2. Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Doubly-doped PbWO₄ : (Mo, Y) and pure PbWO₄ crystals were grown by means of a modified Bridgman method. The optical absorption spectra, luminescence decay time with an ultra short pulsed X-ray excitation, light yield and irradiation damage for 23 mm×23 mm×20 mm crystal samples cut from the seed end of as-grown ingots were measured. The results show that the irradiation hardness for PbWO₄ crystals can be evidently improved by doping with Mo and Y. After irradiation at the dose rate of 35 Gy/h for 24 h, the light yield loss of PbWO₄ : (Mo, Y) crystal is only about 17.5% compared to the 52.4% of pure PbWO₄. Moreover the optical transmission property of PbWO₄ crystal at the range of 350-420 nm is improved by the double doping. The average luminescence decay time of the PbWO₄ : (Mo, Y) crystals is shortened to 8.5 ns, which is faster than the average decay time, 15.2 ns, of pure PbWO₄ crystals.

Key words: lead tungstate crystal; luminescence decay time; optical absorption; irradiation hardness; scintillating crystal; Bridgman method

近几年来,随着高能物理的发展,在探索新型闪烁体中发现 PbWO₄ (PWO) 晶体具有特殊的优点,特别其具有高密度 (8.3 g/cm³), 短的辐照长度 (0.89 cm), 快发光衰减时间 (90% 的发光衰减时间小于 20 ns) 和价格低廉等特点而被欧洲核子研究中心选作大型强子对撞机中紧凑型 μ 介子螺旋探测器 (compact muon solenoid, CMS) 的核心部件电磁

量能器用闪烁体材料^[1]。由于强子对撞机的实验背景是在辐照剂量高达 10⁵ Gy 的恶劣环境,因此对 PWO 晶体的抗辐照损伤能力及其它闪烁性能的稳定性的提出了很高的要求。目前所生长的纯 PWO 晶体在光产额、抗辐照损伤能力等闪烁性能方面都难以满足 CMS 的要求,因此人们通过不同的方法来改善 PWO 晶体的闪烁性能^[2,3], 其中异价离子的掺

收稿日期: 2004-11-15。修改稿收到日期: 2005-01-30。

基金项目: 中国科学院上海硅酸盐研究所创新项目。

第一作者: 谢建军 (1970~), 男, 助研。

Received date: 2004-11-15. Approved date: 2005-01-30.

First author: XIE Jianjun (1970-), male, assistant researcher.

E-mail: jjxie@mail.sic.ac.cn

杂改性在改善 PWO 晶体的闪烁性能方面具有比较明显的效果。1997 年 Kobayashi 等^[4]首先提出了用 La^{3+} 掺杂 PWO 晶体能明显改善其光学透过率和辐照硬度, 此后通过引入异价离子来掺杂改性成为 PWO 晶体研究中的热点之一^[5~7]。为此, 实验采用改进的坩埚下降法(Bridgman), 沿 $[001]$ 方向生长了低浓度水平掺杂的 $\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ 晶体。通过对切自上述毛坯晶体籽晶端样品的紫外可见吸收光谱、发光衰减时间、光产额和抗辐照损伤能力的性能测试, 表明了低浓度的 Mo, Y 双掺杂能在一定程度上提高 PWO 晶体的抗辐照损伤能力, 改善其闪烁性能。

1 实 验

1.1 晶体生长与样品制备

PWO 晶体是 $\text{PbO} - \text{WO}_3$ 二元系中的稳定化学晶体, 属四方晶系, 一致熔融化合物, 熔点为 $1\,123\text{ }^\circ\text{C}$, 故可采用坩埚下降法和提拉法(Czochralski)从 PWO 熔体中生长。实验采用改进的坩埚下降法同炉生长 $\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ 和纯 PWO 晶体样品, 详细的生长工艺参数见文献^[8]。原料 PbO 和 WO_3 的纯度分别为 99.999% (质量分数, 下同) 和 99.99% , 按化学计量比 $x(\text{PbO}) : x(\text{WO}_3) = 1 : 1$ 称量 PbO 和 WO_3 。掺杂剂 MoO_3 和 Y_2O_3 的纯度为 99.99% , Mo 和 Y 的掺入摩尔分数为 0.01% 。将上述配料在玛瑙研钵中充分研磨混合后装入已预置晶种的铂金坩埚中, 用改进的坩埚下降法, 沿 $[001]$ 方向同炉中生长 $\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ 和纯 PWO 晶体。

测试的样品切自毛坯晶体的籽晶端, 尺寸为 $23\text{ mm} \times 23\text{ mm} \times 20\text{ mm}$, 厚度 20 mm , 为 c 轴方向, 六面抛光。

1.2 性能测试

用 SHIMADZU - 2501 型分光光度计测试样品的紫外-可见吸收光谱, 精度为 ± 0.002 , 狭缝宽度为 5 nm 。用超短脉冲 X 射线激发荧光寿命谱仪测定发光衰减时间, 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 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 。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^[8]。光产额测量时使用 QVT 多道分析谱仪, ^{137}Cs 为激发源, 晶体一端面涂抹硅油后与 Philip2262B 光电倍增管耦合, 其余部分用 Tyvek 纸包裹, 测试环境温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 。晶体样品的抗辐照损伤实验步骤为: 辐照前先测试晶体的透射光谱和光产

额, 然后用剂量为 35 Gy/h 的 ^{60}Co 辐照样品 24 h 后再进行测试。

2 结果及分析

2.1 紫外-可见吸收光谱

$\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ 和纯 PWO 晶体的紫外可见吸收光谱比较如图 1 所示。由图 1 可以看出: 纯 PWO 晶体在 $350 \sim 420\text{ nm}$ 范围内存在明显的吸收带, 而在 $\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ 晶体中这一吸收带则基本消失, 说明 Mo, Y 双掺杂能改善 PWO 晶体在紫外-可见光附近的光学透过性能。

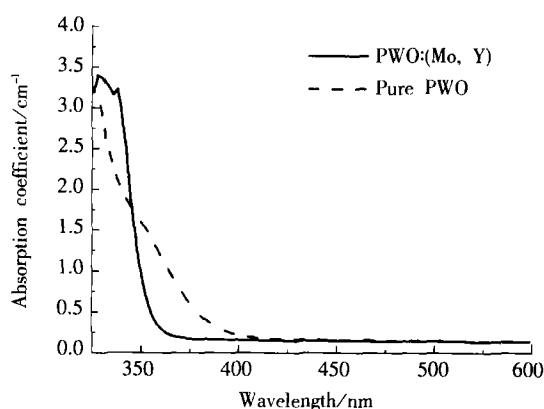


图 1 $\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ 和纯 PWO 晶体的吸收光谱

Fig. 1 Optical absorption spectra of $\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ and pure PWO crystals

$\text{PWO} - \text{PbWO}_4$

2.2 发光衰减时间

利用超短脉冲 X 射线激发荧光测量了 $\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ 和纯 PWO 晶体的发光衰减时间。根据 PWO 晶体的发光衰减特性, 用多指数曲线对 PWO 晶体的发光衰减时间曲线(图 2)进行拟合, 拟合的数据结果见表 1。在表 1 中 $\tau_i (i=1, 2 \text{ 或 } 3)$ 表示发光衰减时间常数; $I_i (i=1, 2 \text{ 或 } 3)$ 为对应于衰减时间常数 τ_i 的发光相对强度; τ_{av} 为发光衰减时间常数的平均值。

从图 2 和表 1 中的拟合结果可以看出: $\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ 和纯 PWO 晶体的发光衰减分别是由第 2 和第 3 个指数衰减成分组成。与纯 PWO 晶体相比, $\text{PWO} : (\text{Mo}, \text{Y})$ 晶体的发光衰减时间平均值缩短为 8.5 ns , 发光中慢成分明显减少, 说明 Mo, Y 双掺杂对 PWO 晶体的能级结构产生了影响。

2.3 光产额和抗辐照损伤能力

根据 PWO 晶体辐照前后的光产额变化和辐照

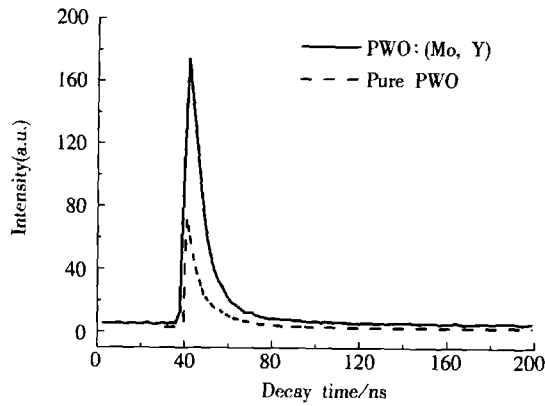


图 2 PWO:(Mo, Y)和纯 PWO 晶体的发光衰减曲线
Fig. 2 Luminescence decay time curves of PWO:(Mo, Y) and pure PWO crystal samples with an ultra short pulsed X-ray excitation

表 1 PWO:(Mo, Y)和纯 PWO 晶体的衰减特性

Table 1 Parameters of luminescence decay time of PWO:(Mo, Y) and pure PWO crystals samples at room temperature

Sample	τ_1 /ns	τ_2 /ns	τ_3 /ns	τ_{av} /ns	I_1 /%	I_2 /%	I_3 /%
PWO:(Mo, Y)	6.4	32.1		8.5	92	8	
Pure PWO	2.7	9.6	37.5	15.2	18.3	57.2	24.5

Notes: τ_1 , τ_2 and τ_3 are decay time constant; I_1 , I_2 and I_3 are the luminescence relative intensity corresponding to τ_1 , τ_2 and τ_3 ; τ_{av} is the average decay time constant given by the weighted sum of $\tau_i I_i$.

诱导吸收系数可以判断其抗辐照损伤能力的大小。PWO 晶体的辐照诱导吸收系数(μ_i)定义为

$$\mu_i = (1/d) \ln(T_0/T_1)$$

其中: d 为测试样品厚度; T_0 和 T_1 分别为样品辐照前和辐照后的透过率。PWO:(Mo, Y)和纯 PWO 晶体样品辐照前后的光产额测试结果见表 2。辐照诱导吸收系数谱和光学透射谱见图 3。从表 2 和图 3 可以看出: Mo, Y 双掺杂使 PWO 晶体在 350~420 nm 范围内的光学透过性能得到改善, 并且在相同的辐照条件下(辐照剂量率为 35 Gy/h; 辐照时间为 24 h), PWO:(Mo, Y)晶体的辐照诱导吸收系数和光产额变化率都比纯 PWO 晶体显著地减小, 说明 Mo, Y 协同掺杂能明显提高了 PWO 晶体的抗辐照损伤能力。

3 讨 论

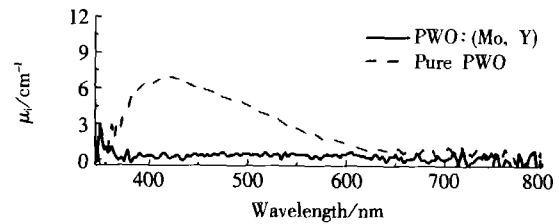
一般认为, 在 PWO 晶体生长过程中, 虽然严格

表 2 晶体样品辐照前后的光产额测试结果

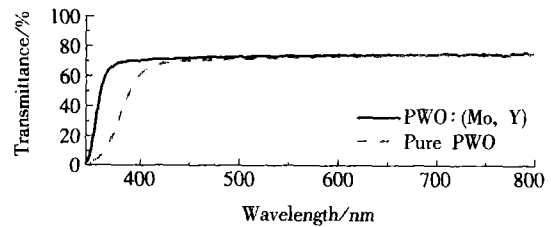
Table 2 Measuring results for light yield of PWO:(Mo, Y) and pure PWO crystal samples before and after irradiation at 200 ns gate width and ^{60}Co irradiation at the dose rate 35 Gy/h for 24 h

Sample	Light yield/(photoelectrons \cdot MeV $^{-1}$)		Light yield loss/%
	Before irradiation	After irradiation	
PWO:(Mo, Y)	24.0	19.8	-17.5
Pure PWO	22.5	10.7	-52.4

Notes: Light yield loss = $(LY_0 - LY_1)/LY_0$, where LY_0 is the light yield before irradiation; LY_1 is the light yield after irradiation.



(a) Irradiation induced absorption coefficient (μ_i) spectra



(b) Optical transmission spectra

图 3 PWO:(Mo, Y)和纯 PWO 晶体样品辐照诱导吸收系数谱与光学透射谱

Fig. 3 Irradiation induced absorption coefficient spectra and optical transmission spectra of PWO:(Mo, Y) and pure PWO crystal samples at ^{60}Co irradiation at the dose rate 35 Gy/h for 24 h

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^[9], 致使 PWO 晶体中出现铅空位(V_{Pb})和氧空位(V_{O})。另外, 由于 PWO 晶体的生长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 晶体中出现局域电荷的不平衡^[10]。为了维持 PWO 晶体的电中性, 在自由铅空位 V_{Pb} 周围就会诱导产生铅空穴心 (Pb^{3+}) 和氧空穴心 (O^-) 色心^[11], 或形成缺陷簇 $[\text{O}_2^{3-} - V_{\text{Pb}} - V_{\text{O}} - V_{\text{Pb}} - \text{O}_2^{3-}]$ 和 $[\text{O}_2^{3-} - V_{\text{Pb}} - \text{O}_2^{3-}]$ ^[12], 它们对应着纯 PWO 晶体中在 350~420 nm 范围的吸收带, 并且因此造成纯 PWO 晶体

在 420 nm 附近出现明显的辐照诱导色心吸收。

在 PWO 晶体生长实验中引入了低浓度 (0.01%) 的 Mo, Y 掺杂剂后, PWO 晶体在 350~420 nm 范围的吸收明显减弱。在 420 nm 附近的辐照诱导色心吸收带及伴随产生的 400~700 nm 范围的辐照诱导吸收带也明显减弱。但对于 PWO 晶体的光产额的影响并不大, 与文献报道的在 Mo 掺杂量较大情况下 ($>0.1\%$), 由于 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 的形成而在 PWO 晶体中产生微秒级或毫秒级的慢发光衰减成分^[13], 以及明显提高 PWO 晶体的光产额现象有所不同^[5,7], 说明在 Mo, Y 低掺杂量情况下, Mo 可能主要是与 Y 掺杂离子起着完全相类似的作用, 即在 PWO 晶体的生长过程中, Mo, Y 掺杂原子主要以 Mo^{6+} , Y^{3+} 形式孤立地占据因 PbO 挥发而产生的铅空位 V_{Pb} ^[2], 形成 $[2(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+}) \cdots -V_{\text{Pb}}^{''}]$ 和 $[-V_{\text{Pb}}^{''} \cdots (\text{Mo}_{\text{Pb}}^{6+}) \cdots -V_{\text{Pb}}^{''}]$ 偶极缺陷簇。通过这种方式束缚了 PWO 晶体中的自由 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, 或抑制缺陷簇 $[\text{O}_2^{2-} - V_{\text{Pb}} - V_{\text{O}} - V_{\text{Pb}} - \text{O}_2^{2-}]$ 和 $[\text{O}_2^{2-} - V_{\text{Pb}} - \text{O}_2^{2-}]$ 的形成, 减小 PWO 晶体吸收光谱在 350~420 nm 范围的吸收, 从而提高 PWO 晶体的抗辐照损伤能力。与纯 PWO 晶体相比, $\text{PWO}:(\text{Mo}, \text{Y})$ 晶体的发光衰减特性也发生了明显的变化, 其发光衰减平均时间更短, 发光中慢成分明显减少, 说明 PWO 晶体中本征发光基团 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 的能级结构由于 Mo, Y 的掺入而发生了某种程度的变化, 进而表现在发光衰减特性的改变。

4 结 论

通过对用改进的坩埚下降法生长的 $\text{PWO}:(\text{Mo}, \text{Y})$ 和纯 PWO 晶体的闪烁性能测试, 说明在 Mo, Y 低掺杂量下, $\text{PWO}:(\text{Mo}, \text{Y})$ 晶体比纯 PWO 晶体具有更好的光学性能和抗辐照损伤能力。在 35 Gy/h 的剂量率下辐照 24 h 后, 纯 PbWO_4 晶体的光产额变化率为 52.4%, 而 $\text{PbWO}_4:(\text{Mo}, \text{Y})$ 晶体的光产额变化率仅为 17.5%。Mo, Y 双掺杂也改善了 PbWO_4 晶体在 350~420 nm 范围内的光学透过性能, 并且使 PbWO_4 晶体中的发光衰减平均时间缩短为 8.5 ns。但有关 Mo, Y 双掺杂对 PWO 晶体的发光影响和作用机理还需要其它实验手段来进一

步研究证实, 这方面的工作也正在进行之中。

参考文献:

- [1] LECOQ P, DAFINEI I, AUFRAY E, *et al.* Lead tungstate (PbWO_4) scintillators for LHC EM calorimetry[J]. Nucl Instrum Methods A, 1995, 365: 291—298.
- [2] KOBAYASHI M, USUKI Y, ISHII M, *et al.* Significant improvement of PbWO_4 scintillating crystals by doping with trivalent ions[J]. Nucl Instrum Methods A, 1999, 434: 412—423.
- [3] ZHANG Xin, LIAO Jingying, YIN Zhiwen, *et al.* Improving radiation stability of yttrium ions doped PbWO_4 crystals by stoichiometric tuning[J]. Chem Phys Lett, 2004, 383: 245—250.
- [4] KOBAYASHI M, USUKI Y, ISHII M, *et al.* Improvement in transmittance and decay time of PbWO_4 scintillating crystals by La-doping [J]. Nucl Instrum Methods A, 1997, 399: 261—268.
- [5] NIKL M, BOHACEK P, VEDDA A, *et al.* Efficient medium-speed $\text{PbWO}_4:(\text{Mo}, \text{Y})$ scintillator[J]. Phys Status Solidi A, 2000, 182: R3.
- [6] NIKL M, BOHACEK P, MIHOKOVA E, *et al.* Modification of PbWO_4 scintillator characteristics by doping [J]. J Cryst Growth, 2001, 229: 312—315.
- [7] NIKL M, BOHACEK P, MIHOKOVA E, *et al.* Complete characterization of doubly doped $\text{PbWO}_4:(\text{Mo}, \text{Y})$ scintillators[J]. J Appl Phys, 2002, 91(5): 2 791—2 797.
- [8] YANG Peizhi, LIAO Jingying, SHEN Bingfu, *et al.* Growth of large-size crystal of PbWO_4 by vertical Bridgman method with multi-crucibles[J]. J Cryst Growth, 2002, 236: 589—595.
- [9] 廖晶莹, 沈炳孚, 邵培发, 等. 钨酸铅晶体生长及其组分挥发 [J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 286—290.
LIAO Jingying, SHEN Bingfu, SHAO Peifa, *et al.* J Inorg Mater(in Chinese), 1997, 12(3): 286—290.
- [10] 冯锡洪, 韩宝国, 胡关钦, 等. PbWO_4 闪烁晶体的辐照损伤机理研究[J]. 物理学报, 1999, 48(7): 1 282—1 291.
FENG Xiqi, HAN Baoguo, HU Guanqin, *et al.* Acta Phys Sinica(in Chinese), 1999, 48(7): 1 282—1 291.
- [11] NIKL M, NITISCH K, BACCARO S, *et al.* Radiation induced formation of color centers in PbWO_4 single crystals[J]. J Appl Phys, 1997, 82(11): 5 758—5 761.
- [12] LING Qisheng, FENG Xiqi. Formation of the 350 nm intrinsic color centers in PbWO_4 crystals [J]. Phys Status Solidi A, 2000, 181: R1—R3.
- [13] MIHOKOVA E, NIKL M, BOHACEK P, *et al.* Decay kinetics of the green emission in $\text{PbWO}_4:\text{Mo}$ [J]. J Lumin, 2003, 102(03): 618—622.