

文章编号: 1000-324X(2005)05-1089-06

大尺寸PWO:(Sb,Y)晶体光谱特性的表征研究

谢建军¹, 袁晖¹, 杨培志¹, 沈炳孚¹, 曹顿华²,

廖晶莹¹, 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: 报道了用改进的 Bridgman 法生长的大尺寸 PbWO₄:(Sb,Y) 晶体的光谱特性的表征研究. 通过对依次切自大尺寸 PbWO₄:(Sb,Y) 毛坯晶体的籽晶端、中间部位和顶端三块晶体 (~23mm×23mm×20mm) 的透射光谱、X 射线激发发射光谱、紫外激发与发射光谱、发光衰减寿命、光产额和辐照损伤等方面的光谱性能测试, 结果表明, Sb、Y 双掺杂能显著改善 PbWO₄ 晶体的光谱性能, 使晶体在短波 330~420nm 范围的透过率明显提高, 光产额增加, 抗辐照能力增强. 但从籽晶端到顶端的性能存在一定的差异, 说明大尺寸的 PbWO₄:(Sb,Y) 晶体的均匀性还有待提高.

关键词: 改进的 Bridgman 法; PbWO₄:(Sb,Y); 光谱性能

中图分类号: O734 **文献标识码:** A

1 引言

早在上世纪 40 年代人们就开始研究钨酸铅晶体 (PWO)^[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. 直到上世纪 90 年代初, 特别是在 1994 年后, 由于它被欧洲核子研究中心 (CERN) 选作 CMS 实验中大型强子对撞机 (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 (~8.3g/cm³)、短的辐照长度 (~0.89cm)、快的衰减时间 (90% 的发光衰减时间 <20ns) 和价格低廉等特点而被认为是最具发展潜力的闪烁晶体之一^[2,3]. 但由于 LHC 的实验背景是在辐照剂量高达 10Mrad 的恶劣环境^[4], 因此对 PWO 晶体的辐照硬度及其他光学和闪烁性能的均匀性、稳定性提出了很高的要求, 而目前所生长的纯 PWO 晶体在发光性能及抗辐照损伤性能方面都难以达到 CMS 实验的要求, 因此, 各国科学家们纷纷通过纯化 PbO 和 WO₃ 原料、不同气氛下高温退火和异价离子掺杂改性等实验方法, 来提高 PWO 晶体的辐照硬度及改善其光学和闪烁性能的均匀性^[5~7]. 其中最后一种方法在改善 PWO 晶体的性能方面具有比较明显的效果. Kobayashi 等人在 1997 年首先提出了用 La³⁺ 离子掺杂 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^[8,9].

本文用改进的 Bridgman 法, 沿 <001> 方向生长出了大尺寸 PWO:(Sb,Y) 晶体 (~25mm×25mm×250mm). 通过对依次切自上述大尺寸 PWO:(Sb,Y) 晶体的籽晶端、中间部位和顶端

收稿日期: 2004-09-17, 收到修改稿日期: 2004-10-15

基金项目: 中国科学院上海硅酸盐研究所创新项目

作者简介: 谢建军 (1970-), 博士研究生. E-mail: jjxie@mail.sic.ac.cn

三块相同尺寸的方块晶体的透射光谱、X 射线激发发射谱、紫外激发与发射谱、发光衰减、光产额和辐照损伤等方面的性能测试, 表明了 Sb、Y 双掺杂能明显改善大尺寸 PWO 晶体的光谱特性.

2 样品制备和实验方法

2.1 样品制备

用改进的 Bridgman 法生长, 通过多次结晶, 最后添加掺杂剂, 得到了大尺寸的 PWO:(Sb,Y) 晶体 (~25mm×25mm×250mm). 晶体生长采用高纯 WO₃(纯度 99.99%) 和 PbO(纯度 99.999%) 粉末为原料, Sb 和 Y 离子的掺杂以纯度为 99.99% 的 Sb₂O₃ 和 Y₂O₃ 粉末形式引入, Sb 和 Y 离子掺杂浓度分别为 ~1000at.ppm、~100at.ppm. 选择晶种的取向为结晶学 c 轴方向, 详细的生长工艺参数见文献 [10]. 从宏观上看, 用改进的 Bridgman 法生长的大尺寸 PWO:(Sb,Y)

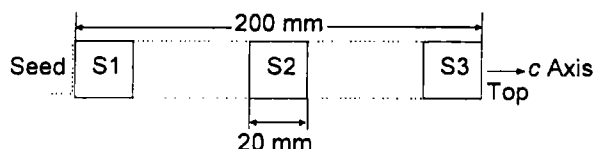


图 1 大尺寸 PWO:(Pb,Y) 晶体的切割示意图
Fig. 1 Cutting illustration of large-size PWO:(Sb,Y) ingot grown by the modified Bridgman method

晶体在顶端约 50mm 长度范围呈浅黄色, 其余部分皆无色透明, 没有气泡、包裹物和散射颗粒等. 沿 c 轴方向, 从上述大尺寸 PWO:(Sb,Y) 毛坯晶体的籽晶端、中间部位和顶端分别切割三块方块晶体 S1、S2 和 S3 用于性能测试. 样品均六面抛光, 尺寸为 23mm×23mm×20mm, 大面垂直于 c 轴方向. 晶体切割示意图见图 1.

2.2 性能测试

晶体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 5nm; X 射激发发射光谱在组装仪器上测量, X 射线管的工作电压为 80kV, 电流为 4mA, 测量波长范围为 220~700nm, 信号记录量程为 0~1mV; 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; 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 113ps, 测试环境温度为 20°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 [10]. 光产额测量时使用 QVT 多道析谱仪, ¹³⁷Cs 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; 晶体样品的辐照实验步骤为: 辐照前 → 测试 (晶体的透过谱和光产额) → ⁶⁰Co 辐照 (3500 rad/h×24h) → 测试.

3 实验结果和讨论

晶体样品辐照前的透射光谱比较如图 2 所示, 由图可见: 原来在纯 PWO 晶体中存在于 330~420 nm 范围内的吸收带在 PWO:(Sb,Y) 晶体中消失, 掺杂晶体的透过率明显提高, 晶体的吸收截止边向短波方向位移, 并且更加陡直.

图 3 为 PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体样品的 X 射线激发的发射光谱的比较结果. 从图中可见 PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体样品的发光谱峰都是位于 350~550nm 的带峰, Sb、Y 协同掺杂显著提高了 PWO 晶体的发光强度. 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与发射光谱的测试 (图 4). 由图 4 中可以看出, 在监测 420nm 波长发射和用 310nm 激发的情况下, S1、S2 和 S3 样品的紫外激发与发射光谱的形

状都是一致的, 激发谱的主峰在 $\sim 310\text{nm}$ 左右, 相比纯 PWO 晶体在 313nm 的激发峰向短波方向发生了蓝移. 而 PWO:(Sb,Y) 晶体样品的发射光谱与纯 PWO 晶体相比也发生了较明

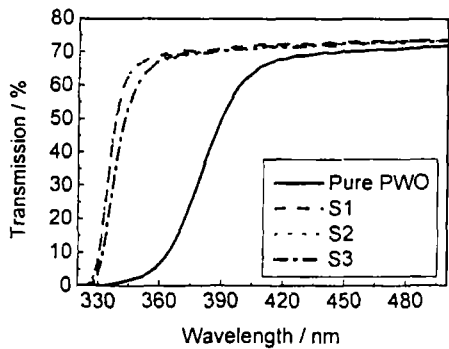


图 2 PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体样品辐照前的透过光谱

Fig. 2 Transmission spectra of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystal samples before irradiation

The thickness across which the transmittance was measured is about 20mm

显的变化. 在纯 PWO 晶体中, 310nm 激发的发射光谱是主峰在 420nm 左右的带峰, 而 PWO:(Sb,Y) 晶体样品的发射光谱是主峰位置在 440nm 左右, 在 400 和 500nm 处有两个肩峰的带峰. 并且相比纯 PWO 晶体样品, PWO:(Sb,Y) 晶体样品具有更高的激发和发射强度.

图 5 和表 1 给出了 PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体的发光衰减结果. 表 1 中的数据是根据图 5 中的发光衰减曲线, 用多指数曲线加以拟合求得. 从表 1 中的拟合结果可知, PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体的发光衰减都是由两个指数衰减成分组成, 并且 PWO:(Sb,Y)

晶体样品的第二衰减常数 τ_2 和平均衰减常数 $\langle \tau \rangle_{av}$ 都比纯 PWO 晶体的大, 说明 PWO:(Sb,Y) 晶体的发光组成中慢衰减成分有所增加.

PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体样品辐照前后的光产额及辐照诱导吸收系数的结果见表 2 和图 6. 辐照诱导吸收系数定义为: $\mu_{irra} = (1/d)\ln(T_0/T_{irra})$, 其中 d 为测试晶体透过率 T_0 (辐照前) 和 T_{irra} (辐照后) 时的样品厚度. 从表 2 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, 最高可达 2 倍以上. 并且根据表 2 中辐照前后的光产额的变化

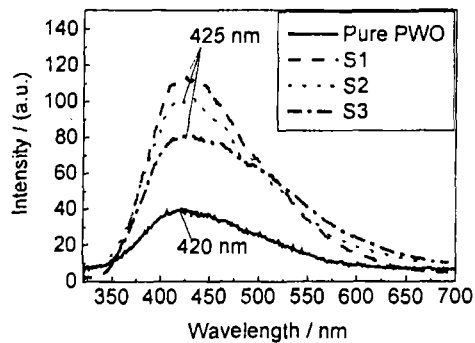


图 3 PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体的 X 射线激发的发射光谱

Fig. 3 Luminescence spectra of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystal samples under X-ray excitation

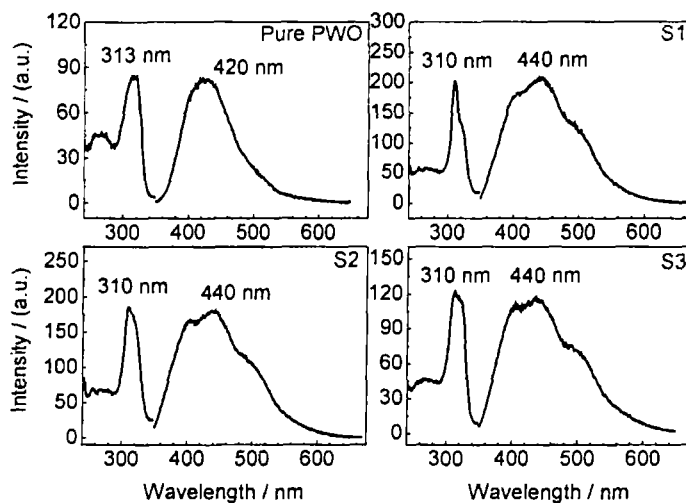


图 4 PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体的紫外激发和发射光谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystals

Excitation for pure PWO, S1, S2 and S3: $\lambda_{em}=420\text{nm}$; Emission for pure PWO, S1, S2 and S3: $\lambda_{ex}=310\text{nm}$

情况及图 6 的辐照诱导吸收系数 (μ_{irra}) 曲线可知, Sb、Y 协同掺杂明显提高了 PWO 晶体的抗辐照能力.

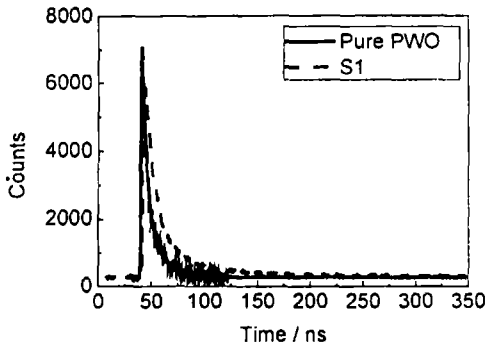


图 5 PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体样品的发光衰减曲线

Fig. 5 Luminescence decay time curves of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystal samples at pulsed X-ray excitation

一般认为, 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], 他们分别对应着 PWO 晶体中 350 和 420nm 附近的吸收带. 因此, 纯 PWO 晶体在 330~420 nm 范围内一般都存在明显吸收.

表 1 PWO:(Sb,Y)和纯 PWO 晶体的衰减特性

Table 1 Parameters of decay time of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystal samples

Sample	τ_1/ns	τ_2/ns	$\langle \tau \rangle_{\text{av}}$	$I_1/\%$	$I_2/\%$
Pure PWO	3.8	15.9	11.8	33.5	66.5
S1	10.8	63.4	33.4	56.9	43.1
S2	11.3	69.8	36.6	56.7	43.3
S3	10.1	35.3	16.7	73.7	26.3

The i th decay constant and its intensity (in percentage of the total intensity) are denoted as τ_i and I_i , respectively. The average decay constant $\langle \tau \rangle_{\text{av}}$ is given by the weighted sum of $\tau_i I_i$

表 2 晶体样品辐照前后的光产额测试结果

Table 2 Light yield (LY) results of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystal samples before and after irradiation at 200ns gate width and ^{60}Co irradiation at the dose rate 3500 rad/h for 24h

Crystal samples	$LY_0/\text{p.e.MeV}^{-1}$	$LY_{\text{irra}}/\text{p.e.MeV}^{-1}$	LY change/%
Pure PWO	24.7	16.1	-3.5
S1	55.9	48.7	-12.9
S2	56.6	49.8	-12.1
S3	39.5	33.3	-15.7

LY_0 : Light yield before irradiation; LY_{irra} : Light yield after irradiation

在本文 PWO 晶体生长实验中引入了 Sb_2O_3 、 Y_2O_3 掺杂剂后, PWO:(Sb,Y) 晶体在 330~420nm 范围内的吸收带消失. 与纯 PWO 晶体相比, 从大尺寸 PWO:(Sb,Y) 晶体的籽晶

端、中间部分和顶端切割的几块晶体的 X 射线激发的发射光谱、紫外激发和发射光谱的强度明显提高, 但发光衰减常数增大, 说明 Sb、Y 双掺杂对 PWO 晶体的发光特点有所影响, 但能显著提高 PWO 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:(Sb,Y) 晶体中, Sb、Y 主要以 Sb^{3+} 、 Y^{3+} 的形式存在。将 Sb^{3+} 、 Y^{3+} 和 Pb^{2+} 的价态、离子半径和电负性进行比较可知, Sb^{3+} 、 Y^{3+} 在 PWO 晶体中倾向于占据 Pb^{2+} 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, 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, 提高 PWO 晶体在近紫外到蓝光区的透过率和发光强度, 增强晶体的抗辐照损伤能力。另外, 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。从 Sb^{5+} 的离子半径 (0.062nm) 和 W^{6+} 的离子半径 (0.06nm) 相比较而言, Sb^{5+} 倾向于占据 W^{6+} 格位, 同 PWO: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, 通过这种方式进一步有效地抑制作为 V_{Pb} 局域电荷不平衡补偿的 Pb^{3+} 和 O^- 等色心的产生, 改善 PWO 晶体的光谱性能。

但是, 我们也可以从上述各项光谱性能表征结果看出, 切自大尺寸 PWO:(Sb, Y) 毛坯晶体顶端的晶体样品 (S3) 的各项光谱性能比从毛坯晶体的籽晶端和中间部位所切下的晶体样品 (S1 和 S2) 的性能稍差, 这可能是由于在用改进的 Bridgman 法生长 PWO 晶体的过程中, 一方面原料中一些分凝系数 <1 的微量杂质富集到晶体的顶端, 从而影响顶端晶体的光谱性能; 另一方面, 由于 Sb^{3+} 离子在 PWO 晶体中的分凝系数远 <1 ^[9], 因此在本论文实验中 1000 ppm 的高浓度掺杂下, Sb^{3+} 离子将大量集中在 PWO:(Sb,Y) 毛坯晶体的顶端, 这样就有可能在大尺寸 PWO:(Sb,Y) 晶体的顶端发生类似于在 PWO 晶体中重掺 La^{3+} 的情况^[16], 形成自补偿对: $[3(\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+})' - (\text{Sb}_{\text{W}}^{3+})''',]$ 或 $(V_{\text{O}})'' - [(\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+})' - (\text{Sb}_{\text{W}}^{3+})''']$, 此自补偿对可能使 PWO:(Sb,Y) 晶体顶端中产生更多的自由电子和空穴的无辐射复合方式, 从而拟制了晶体的发光和其他性能。因此与切自毛坯晶体籽晶端、中间部位的方块晶体样品 S1 和 S2 相比, 顶端方块晶体样品 S3 的光谱性能稍差。

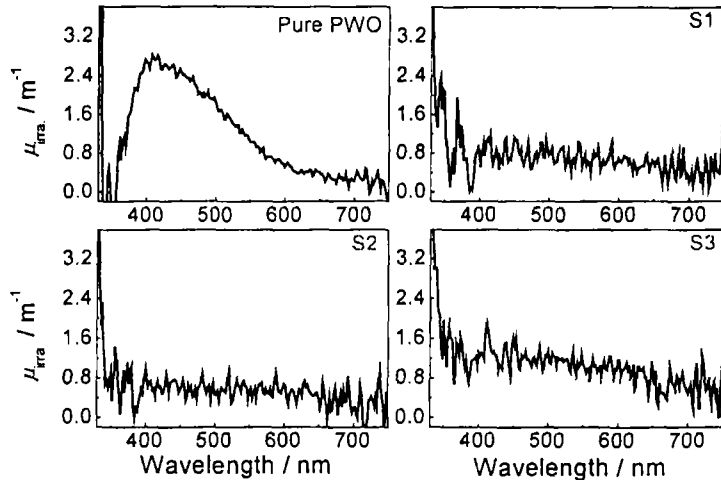


图 6 PWO:(Sb,Y) 和纯 PWO 晶体样品的辐照诱导吸收系数
Fig. 6 Irradiation induced absorption coefficient (μ_{irra}) spectra of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystal samples at ^{60}Co irradiation at the dose rate 3500 rad/h for 24h

4 结论

通过测试比较切自大尺寸 PWO:(Sb,Y) 毛坯晶体的籽晶端、中间部位、顶端三块方块晶体和纯 PWO 方块晶体的各项光谱性能,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 晶体的光产额和在 330~420nm 的透过率.但在大尺寸 PWO:(Sb,Y) 晶体顶端部位的性能有别于晶体其他部位,说明用改进的 Bridgman 法生长的大尺寸 PWO:(Sb,Y) 晶体的均匀性还有待进一步改善.

参考文献

- [1] Kroger F A. *Some Aspects of the Luminescence in solids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [2] CMS Collaboration, The Compact Muon Solenoid-Technical Proposal, CERN/LHCC 94-38, LHCC/P1, Dec., 1994.
- [3] Lecoq P, Dafinei I, Auffray E, et al. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 1995, **365**: 291-298.
- [4] 冯锡洪, 殷之文 (Feng Xiqi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (4): 449-456.
- [5] Zhang X, Liao J Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **383**: 245-250.
- [6] Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, et al. *Proceedings of SCINT 2003*, Valencia, Spain.
- [7] Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, et al. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 1999, **434**: 412-423.
- [8] Annenkov A, Auffray E, Borisevich A, et al. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 1999, **426**: 486-490.
- [9] Qu X D, Zhang L Y, et al. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 2002, **486**: 89-92.
- [10] Yang P Z, Liao J Y, Shen B F, et al. *J. Cryst. Growth*, 2002, **236**: 589-595.
- [11] 廖晶莹 (Liao jingying, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12**(3): 286-290.
- [12] 冯锡洪, 韩宝国, 胡关钦, 等. 物理学报, 1999, **48**(7): 1282-1291.
- [13] NIKL M, Nitisch K, Baccaro S, et al. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(11): 5758-5761.
- [14] Ling Q S, Feng X Q, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, **181**: R1-R3.
- [15] Huang H W, Li W S, Feng X Q, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2001, **187**: 563-567.
- [16] Huang Y L, Zhu W L, Feng X O, et al. *J. Sol. Stat. Chem.*, 2003, **172**: 188-193.

Characterization on the Optical Properties of Large PbWO₄:(Sb,Y) Crystal

XIE Jian-Jun¹, YUAN Hui¹, YANG Pei-Zhi¹, SHEN Bing-Fu¹, CAO Dun-Hua²,
LIAO Jing-Ying¹, GU Mu², YIN Zhi-Wen¹

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

Abstract: This paper presents the characterization and investigation of the optical properties on doubly-doped large PbWO₄:(Sb,Y) crystals grown by the modified Bridgman method. Based on the comparison measurement of the optical transmission spectra, X-ray excited luminescence, photoluminescence, decay time, light yield and irradiation damage for 23mm×23mm×20mm crystal samples cut from seed end, middle part and top end of a large PbWO₄:(Sb,Y) crystal ingot, the results show that co-doping Sb and Y can significantly improve the light yield, radiation hardness and other spectroscopic properties of PbWO₄ crystal. However, the uniformity of large PbWO₄:(Sb,Y) crystal needs to be further improved based on the comparison of measurement results.

Key words modified Bridgman method; PbWO₄:(Sb,Y); spectroscopic properties