

大尺寸  $\text{PbWO}_4$ : ( $\text{M}_x\text{Y}$ ) 晶体发光均匀性的研究

谢建军, 袁 晖, 廖晶莹, 杨培志, 沈炳孚, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 报道了用改进的 Bridgman 法生长的大尺寸  $\text{PbWO}_4$ : ( $\text{M}_x\text{Y}$ ) 晶体发光均匀性的表征研究。通过对大尺寸的  $\text{PbWO}_4$ : ( $\text{M}_x\text{Y}$ ) 晶体不同部位的透射光谱、X 射线激发发射光谱、光产额和抗辐照损伤能力等光学和闪烁性能的测试, 结果表明在实验所涉及的掺杂浓度范围,  $\text{M}_x\text{Y}$  双掺杂能显著改善  $\text{PbWO}_4$  晶体的发光均匀性, 增强其抗辐照损伤能力。

**关键词:**  $\text{PbWO}_4$ : ( $\text{M}_x\text{Y}$ ) 晶体; 下降法; 发光均匀性

中图分类号: O 734

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2005)03-0417-04

Study on the Luminescence Uniformity of Large Size  $\text{PbWO}_4$ : ( $\text{M}_x\text{Y}$ ) Crystal

XIE Jian-jun, YUAN Hui, LIAO Jing-ying, YANG Pei-zhi, SHEN Bing-fu, YIN Zhi-wen

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

(Received 15 November 2004)

**Abstract** The luminescence uniformity of large size  $\text{PbWO}_4$ : ( $\text{M}_x\text{Y}$ ) and pure  $\text{PbWO}_4$  crystals grown by modified Bridgman method was investigated through characterization on the optical transmittance, X-ray excited luminescence, light yield and irradiation damage at different distance from seed end face of large crystals. From the measuring results of the sequential distance from seed end of large crystal samples it can be concluded that large size modified Bridgman grown  $\text{PbWO}_4$ : ( $\text{M}_x\text{Y}$ ) crystal has an excellent luminescence uniformity and radiation hardness.

**Key words**  $\text{PbWO}_4$ : ( $\text{M}_x\text{Y}$ ) crystal; Bridgman method; luminescence uniformity

## 1 引 言

早在 20 世纪 40 年代人们就开始研究钨酸铅晶体 (PWO), 但由于温度猝灭, 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 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 ( $\sim 8.3\text{g}/\text{cm}^3$ )、短的辐照长度 ( $\sim 0.89\text{cm}$ ) 和快的衰减时间 (90% 的发光衰减时间小于 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<sup>[1]</sup>。但由于 LHC 的实验背景是辐照剂量高达 10M rad 的恶劣环境, 因此对 PWO 晶体的辐照硬度及其它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, 无论是用坩埚下降法 (Bridgman) 或用提拉法 (Czochralski) 生长, 由于熔体长时间处于高温下,  $\text{PbO}$  组分与  $\text{WO}_3$  相比因熔点低而过量挥发<sup>[2]</sup>, 致使生长的 PWO 晶体出现化学计量比偏差和发光性能的不

收稿日期: 2004-11-15

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), 男, 四川省人, 博士研究生。E-mail: jxjie@mail.sic.ac.cn

均匀,从而使纯 PWO 晶体中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不同的方法手段来改善 PWO 晶体的性能<sup>[3,4]</sup>,其中异价离子的掺杂改性在改善 PWO 晶体的性能方面具有比较明显的效果。自从 Kobayashi 等人在 1997 年首先提出了用  $\text{La}^{3+}$  离子掺杂 PWO 晶体能明显改善其光学和闪烁性能后<sup>[5]</sup>,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<sup>[6,7]</sup>。但由于大多数异价掺杂离子在 PWO 晶体中沿生长方向的有效分凝系数常常较大地偏离 1 的缘故,因而使得大尺寸的 PWO 晶体在不同部位的光学和闪烁性能也存在较大的差异。为了能够得到掺杂离子分布相对一致、发光均匀性较好的大尺寸 PWO 晶体,在选择掺杂离子时就要求其有效分凝系数接近 1。文献[7,8]报道  $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$  离子在 PWO 晶体中的有效分凝系数接近 1,因此在理论上用它们掺杂将会有利于改善大尺寸 PWO 晶体的发光均匀性。

本文报导用改进的 Bridgman 法,沿  $\langle 00 \rangle$  方向生长了  $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$  掺杂量均为  $10^{-4}$  原子分数的大尺寸 PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ) 晶体 ( $\sim 25 \times 25 \times 250 \text{mm}^3$ )。从宏观上看,用改进的 Bridgman 法生长的大尺寸 PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ) 晶体除了顶端大约 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。

## 2 实验方法

### 2.1 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  $1123^\circ\text{C}$ ,故可采用坩埚下降法 (Bridgman) 和提拉法 (Czochralski) 从 PWO 熔体中生长,本文测试实验所用的 PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ) 和纯 PWO 晶体样品是采用改进的 Bridgman 法同炉生长,详细的生长工艺参数见文献[9]。原料  $\text{PbO}$  和  $\text{WO}_3$  的纯度分别为 5N 和 4N,按化学计量比  $X_{(\text{PbO})}:X_{(\text{WO}_3)}=1:1$  称量  $\text{PbO}$  和  $\text{WO}_3$ 。PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ) 晶体中掺杂剂以纯度为 4N 的  $\text{MoO}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  形式引入, $\text{Mo}$  和  $\text{Y}$  的掺杂浓度均为  $10^{-4}$  原子分数。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 Bridgman 法,沿  $\langle 00 \rangle$  方向生长得到尺寸大致为  $25 \times 25 \times 250 \text{mm}^3$  的 PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ) 毛坯晶体。

将上述毛坯晶体进行切割、六面抛光加工处理得到一根尺寸大致为  $23 \times 23 \times 210 \text{mm}^3$  的 PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ) 晶体,依次对该大尺寸晶体横向不同部位的透射光谱、X-ray 激发发射光谱、光产额和抗辐照损伤能力等光学和闪烁性能进行了表征。

### 2.2 性能测试方法

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 5mm; X 射线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; 光产额的均匀性测试在组装仪器上进行,图 1 为其测试示意图。光产额测量时使用 QVT 多道分析谱仪, $^{137}\text{Cs}$  为激发源,晶体籽晶端面涂抹硅油后与 Philip2262B 光电倍增管耦合,其余部分用 Tyvek 纸包裹,环境温度为  $20^\circ\text{C}$ ; 晶体样品的抗辐照损伤能力均匀性实验步骤为:辐照前  $\rightarrow$  测试 (晶体横向不同部位的透射光谱和光产额)  $\rightarrow$   $^{60}\text{Co}$  辐照 ( $3500 \text{rad/h} \times 24\text{h}$ )  $\rightarrow$  测试。

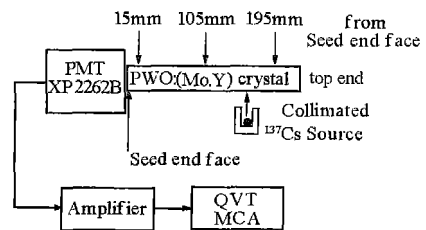


图 1 光产额均匀性测试示意图

Fig 1 Schematic diagram of the light yield uniformity measurement for large size PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ) crystal  
The large size PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ):  $23 \times 23 \times 210 \text{mm}^3$

## 3 结果与讨论

晶体样品的透射光谱的均匀性如图 2 所示,由图可见:大尺寸 PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ) 晶体在距籽晶端面不同距离时的同一波长的横向透过率都基本一致,图 2 中插图是大尺寸 PWO: ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Y}$ ) 和纯 PWO 晶体在距籽晶端面 15mm、105mm、195mm 时的横向透射光谱,可以看出纯 PWO 晶体在头尾两端的横向透射光谱存在一定的

差异,并且在 350~450nm 存在一定的吸收。而 PWO: (Mo, Y)晶体的三条透射光谱曲线几乎完全重合成一条曲线,且吸收截止更加陡直,说明大尺寸 PWO: (Mo, Y)晶体具有非常好的光学均匀性。大尺寸 PWO: (Mo, Y)的 X 射线激发发射光谱的均匀性在图 3 给出。从图中可见大尺寸 PWO: (Mo, Y)样品在两端和中间段的 X 射线激发谱形状一致,发光峰都是在 350~550 nm 范围的带峰,强度也基本相同。而纯 PWO 晶体在头尾两端的 X 射线激发谱形状与强度上都存在一定的差异。

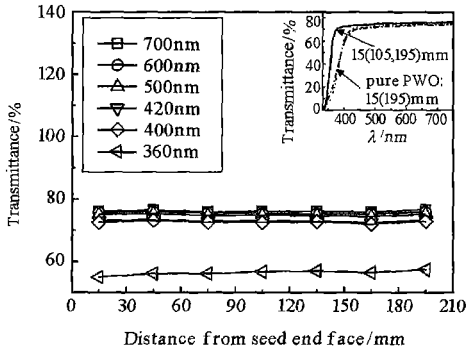


图 2 大尺寸 PWO: (Mo, Y) 在距籽晶端面不同距离处的不同波段的横向透射率。插图为大尺寸 PWO: (Mo, Y) 和纯 PWO 晶体在距籽晶端面不同距离时的横向透射光谱  
Fig. 2 The transversal transmission spectra of large size PWO: (Mo, Y) crystal at different distance from seed end face. The large size PWO: (Mo, Y): 23 × 23 × 210mm<sup>3</sup>

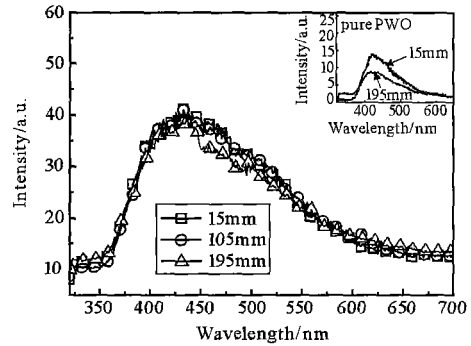


图 3 大尺寸 PWO: (Mo, Y) 晶体在距籽晶端面 15mm、105mm、95mm 时的 X 光激发发射谱。插图为纯 PWO 晶体在距籽晶端面 15mm、195mm 时的 X 射线激发发射谱  
Fig. 3 The luminescence spectra of large size PWO: (Mo, Y) and pure PWO crystals at different distance from seed end face under X-ray excitation. The large size PWO: (Mo, Y): 23 × 23 × 210 mm<sup>3</sup>

大尺寸 PWO: (Mo, Y) 与纯 PWO 晶体样品上不同位置所测的辐照诱导吸收系数及光产额的测试结果见图 4 和表 1。辐照诱导吸收系数定义为:  $\mu_{\text{ira}} = (1/d) \ln(T_0/T_{\text{ira}})$  其中  $d$  为测试晶体透过率  $T_0$  (辐照前) 和  $T_{\text{ira}}$  (辐照后) 时的横向厚度。光产额的均匀性定义为:  $U_{\text{LY}} = (LY_{\text{max}} - LY_{\text{min}}) / LY_{\text{average}} \times 100\%$ , 其中  $LY_{\text{max}}$  和  $LY_{\text{min}}$  为在大尺寸 PWO: (Mo, Y) 晶体样品上各个不同位置所测光产额的最大值和最小值,  $LY_{\text{average}}$  为平均值。

从图 4 和表 1 可以看出,在相同的辐照条件下,大尺寸 PWO: (Mo, Y) 晶体在两端和中间部位的辐照诱导吸收系数除了在顶端稍大,但也都均小于  $1.5 \text{ m}^{-1}$ , 而纯 PWO 晶体头尾两端的辐照诱导吸收系数相差较大,最高接近  $6.0 \text{ m}^{-1}$ ; 辐照前后 PWO: (Mo, Y) 晶体不同位置所测的光产额的均匀性分别为 5.8% 和 8.2%, 光产额的平均损伤大致在 21.1%, 只是在顶端部位的光产额损伤稍大于其它部位,但均符合 CERN 的 CMS 实验对大尺寸 PWO 晶体的性能指标要求,而纯 PWO 晶体由于经辐照后严重变色出现几乎测不出光产额的情况,说明纯 PWO 晶体的抗辐照损伤能力较差。

表 1 大尺寸 PWO: (Mo, Y) 和纯 PWO 晶体光产额均匀性和光产额辐照损伤测试结果

Table 1 Light yield (LY) uniformity of large PWO: (Mo, Y) and pure PWO crystals before and after irradiation at 200ns gate width and <sup>60</sup>Co irradiation at the dose rate 3500 rad/h for 24h

Distance from seed end face (mm)	LY <sub>0</sub> (p.e.m.eV <sup>-1</sup> )	LY <sub>ira</sub> (p.e.m.eV <sup>-1</sup> )	LY <sub>loss</sub> (%)
15	14.2	11.5	18.7
45	14.2	11.4	19.6
75	13.8	10.9	21.0
105	13.9	11.0	21.0
135	13.4	10.6	21.1
165	13.7	10.8	21.2
195	13.9	10.6	23.6
15 (pure PWO)	12	-	100
195 (pure PWO)	11.4	-	100

LY<sub>0</sub>: light yield before irradiation; LY<sub>ira</sub>: light yield after irradiation; LY<sub>loss</sub> = (LY<sub>0</sub> - LY<sub>ira</sub>) / LY<sub>0</sub>

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<sup>[2]</sup>,致使 PWO 晶体中出现 PbO 和 WO<sub>3</sub> 的化学计量比偏离 1:1 的比例,在 PWO 晶体中产生自由的铅空位 ( $V_{Pb}$ ) 和氧空位 ( $V_O$ ), 从而造成纯 PWO 晶体在 350~420nm 附近的吸收<sup>[10-11]</sup> 和发光性能的不均匀,影响其在 CMS 实验中的实际使用。但是在本文 PWO 晶体生长实验中引入了 MoO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂剂后, PWO: (Mo, Y) 晶体的透射光谱与 PWO: (Sb, Y) 晶体相似, 在 330~420 nm 范围内的吸收带消失<sup>[12]</sup>。其光学性能和抗辐照能力明显提高,均匀性也得到改善。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,有效分凝系数接近 1 的 Mo, Y 掺杂原子主要以 Mo<sup>6+</sup>、Y<sup>3+</sup> 离子形式孤立而均匀地占据因 PbO 挥发而出现的约 10<sup>-4</sup> 原子分数浓度的  $V_{Pb}$ <sup>[3]</sup>, 形成  $[V_{Pb}^{3+}] - V_{Pb}^{3+}$  和  $[V_{Pb}^{3+} - (Mo^{6+})]$  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<sup>3+</sup> 和 O<sup>-</sup> 等色心的产生,或抑制缺陷簇  $[O_2^{3-} - V_{Pb} - V_O - V_{Pb} - O_2^{3-}]$  和  $[O_2^{3-} - V_{Pb} - O_2^{3-}]$  的形成<sup>[10-11]</sup>,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,改善 PWO 晶体的均匀性。

## 4 结 论

通过测试比较用改进的 Bridgman 法生长的大尺寸 PWO: (Mo, Y) 晶体从籽晶端到顶端不同部位的光学和闪烁性能,说明 Mo, Y 的低浓度协同掺杂有利于 PWO: (Mo, Y) 晶体的发光均匀性的改善和提高。

## 参 考 文 献

- [1] Lecoq P, Dafinei J, Auffray E, et al. Lead Tungstate (PbWO<sub>4</sub>) Scintillators for LHC EM Calorimetry [J]. *Nucl Instr and Meth. A* 1995, **365**: 294-298.
- [2] 廖晶莹, 沈炳学, 邵培发, 殷之文. 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.
- [3] Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, et al. Significant Improvement of PbWO<sub>4</sub> Scintillating Crystals by Doping with Trivalent Ions [J]. *Nucl Instr and Meth. A* 1999, **434**: 412-423.
- [4] Zhang X, Liao J, Yin Z, Wu X, et al. Improving Radiation Stability of Yttrium Ions Doped PbWO<sub>4</sub> Crystals by Stoichiometric Tuning [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **383**: 245-250.
- [5] Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, et al. Improvement in Transmittance and Decay Time of PbWO<sub>4</sub> Scintillating Crystals by La doping [J]. *Nucl Instr and Meth. A* 1997, **399**: 261-268.
- [6] Nikl M, Bohacek R, Mikhokova E, et al. Modification of PbWO<sub>4</sub> Scintillator Characteristics by Doping [J]. *J. Cryst Growth*, 2001, **229**: 312-315.
- [7] Nikl M, Bohacek R, Mikhokova E, et al. Complete Characterization of Doubly Doped PbWO<sub>4</sub>: (Mo, Y) Scintillators [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91** (5): 2791-2797.
- [8] Qu Xiangdong, Zhang Lijuan, Zhu Renyu, Liao Jingying. Yttrium-doped Lead Tungstate Crystals [J]. *Nucl Instr. and Meth.*, 2002, **486**: 102-105.
- [9] Yang Peizhi, Liao Jingying, Shen Bingfa, et al. Growth of Large size Crystal of PbWO<sub>4</sub> by Vertical Bridgman Method with Multi-crucibles [J]. *J. Cryst Growth*, 2002, **236**: 589-595.
- [10] Nikl M, Nitsch K, Baccaro S, et al. Radiation Induced Formation of Color Centers in PbWO<sub>4</sub> Single Crystals [J]. *J. Appl. Phys.* 1997, **82** (11): 5758-5761.
- [11] Ling Qisheng, Feng Xiqi, et al. Formation of the 350 nm Intrinsic Color Centers in PbWO<sub>4</sub> Crystals [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, **181**: R1-R3.
- [12] 谢建军, 杨培志, 袁晖, 廖晶莹, 殷之文, 等. PbWO<sub>4</sub>: (Sb, Y) 晶体的发光和闪烁性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2005, **34** (1): 12-16.

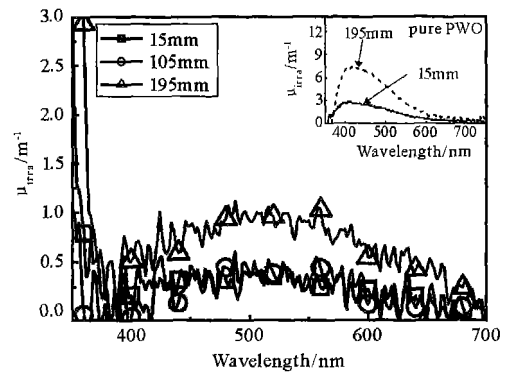


图 4 大尺寸 PWO: (Mo, Y) 和纯 PWO 晶体在离籽晶端端面不同距离的辐照诱导吸收系数

Fig. 4 The uniformity of irradiation induced absorption coefficient of large size PWO: (Mo, Y) and pure PWO crystals at <sup>60</sup>Co irradiation at the dose rate 3500 rad/h for 24h