

# PbWO<sub>4</sub>: (Sb, Y)晶体的发光和闪烁性能研究

谢建军<sup>1</sup>, 杨培志<sup>1</sup>, 袁 晖<sup>1</sup>, 廖晶莹<sup>1</sup>, 殷之文<sup>1</sup>, 曹顿华<sup>2</sup>, 顾 壮<sup>2</sup>

(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:** 本文报道了用多坩埚下降法生长的大尺寸 PbWO<sub>4</sub>: (Sb, Y)晶体的光谱和闪烁性能。基于透射光谱、X射线激发的发射谱、紫外激发及其发射谱、光产额和超短脉冲 X射线激发荧光寿命等方面的测试, 讨论了 Sb, Y双掺杂对 PbWO<sub>4</sub>晶体的光谱和闪烁性能的作用。结果表明: Sb, Y双掺杂能显著改善 PbWO<sub>4</sub>晶体的光谱性能和闪烁性能, 使 PbWO<sub>4</sub>晶体在短波方向的透过率明显提高; 对于尺寸为 23×23×20mm<sup>3</sup>的掺杂晶体样品, 光产额最大值大约为 50 p.e./MeV, 约为 BGO光产额的 6.0%; 发光成份中有 1.9ns和 15.8ns两个衰减时间常数的快成份。

**关键词:** PbWO<sub>4</sub>: (Sb, Y); 光产额; 光谱性能; 闪烁性能

中图分类号: O734

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2005)01-0012-05

## Investigation of Luminescence and Scintillation Properties of PbWO<sub>4</sub>: (Sb, Y) Crystals

XIE Jian-jun<sup>1</sup>, YANG Pei-zhi<sup>1</sup>, YUAN Hui<sup>1</sup>, LIAO Jing-ying<sup>1</sup>, YIN Zhi-wen<sup>1</sup>, CAO Dun-hua<sup>2</sup>, GU Mu<sup>2</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 26 April 2004)

**Abstract** This paper presents the luminescence and scintillation properties studies on doubly doped PbWO<sub>4</sub>: (Sb, Y) crystals. Based on the results of measuring their transmission spectra, X-ray excited luminescence spectra, photoluminescence spectra, light yield and luminescence decay time, the influences of combined doping with Sb and Y dopants on the optical and scintillation properties of PbWO<sub>4</sub> crystals have been discussed. The results show that doping PbWO<sub>4</sub> crystals with Sb and Y can improve the light yield and spectroscopic properties. The maximum light yield of 50 p.e./MeV (about 6% of light yield in BGO) was obtained in PbWO<sub>4</sub>: (Sb, Y) crystal with bi-alkali photomultiplier for a fixed condition of the crystal size of 23×23×20mm<sup>3</sup> and the gate width of 200ns. The Sb and Y co-doped PbWO<sub>4</sub> crystal presents a faster decay component ( $\tau_1 = 1.9\text{ns}$ ,  $\tau_2 = 15.8\text{ns}$ ) than the undoped PbWO<sub>4</sub> ( $\tau_1 = 2.7\text{ns}$ ,  $\tau_2 = 9.6\text{ns}$ ,  $\tau_3 = 37.0\text{ns}$ ).

**Key words** PbWO<sub>4</sub>: (Sb, Y); light yield; spectroscopic property; scintillation property

## 1 引 言

早在 20 世纪 40 年代人们就开始研究钨酸铅 (PWO) 晶体<sup>[1]</sup>, 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 20 世纪 90 年代初, 特别是在

收稿日期: 2004-04-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 59932002) 和中科院上海硅酸盐研究所创新项目资助

作者简介: 谢建军 (1970-), 男, 四川省人, 博士研究生。E-mail: jxie@mail.sic.ac.cn

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 (约  $8.3 \text{ g/cm}^3$ )、短的辐照长度 (约  $0.89 \text{ cm}$ )、快的衰减时间 (90% 的发光衰减时间小于  $20 \text{ ns}$ ) 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>[2-3]</sup>。目前由于其光产额低, PWO 晶体的应用主要局限于高能物理实验方面, 但医疗界专家认为: (1) 随着光电倍增管技术的发展, 如果能将 PWO 晶体的光产额提高 5 倍以上, 达到锗酸铋 (BGO) 晶体的 10% 左右; (2) 同时保持改性的 PWO 晶体的发光衰减曲线中的快成份为主要发光成份, 但可允许有少许几百纳秒内的慢衰减成份, 那么 PWO 晶体就可应用于诸如正电子断层扫描 (PET) 等低能领域的医学成像技术中, 从而降低目前临床医用 PET 设备的体积和成本。鉴于此, 近年来一些科学家纷纷对 PWO 晶体进行了掺杂改性研究, 以期获得可应用于 PET 装置的 PWO 晶体<sup>[4-7]</sup>。

在各种离子的掺杂改性研究中, 人们发现通过 Y 掺杂能显著改善 PWO 晶体的辐照硬度和适当提高光产额, 而且由于其有效分凝系数接近 1 使大尺寸 PWO 晶体中的发光性能比较均匀<sup>[7-8]</sup>。Sb 掺杂能显著提高 PWO 晶体的光产额, 但 Sb 掺杂 PWO 晶体的性能不稳定, 辐照硬度低<sup>[9]</sup>。本文报道了用多坩埚下降法生长的大尺寸 PWO: (Sb, Y) 晶体的部分光谱特性和闪烁性能。

## 2 实验和结果

### 2.1 样品制备

晶体生长采用高纯  $\text{WO}_3$  (纯度 99.99%) 和  $\text{PbO}$  (纯度 99.999%) 粉末为原料, Sb 和 Y 离子的掺杂采用纯度为 99.99% 的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末, Sb 和 Y 的掺杂浓度约分别为  $5 \times 10^{-4}$  和  $1 \times 10^{-4}$  原子分数。大尺寸 PWO: (Sb, Y) 晶体的生长采用改进的多坩埚下降法, 晶种的取向为  $\langle 001 \rangle$ , 详细的生长工艺参数见文献 [10]。性能测试样品均切自晶体毛坯的相同部位, 用于光产额和荧光寿命测试的样品尺寸为  $23 \times 23 \times 20 \text{ mm}^3$  (厚度  $20 \text{ mm}$  为  $c$  轴方向), 光谱性能测试的样品尺寸为  $23 \times 23 \times 2 \text{ mm}^3$  (厚度  $2 \text{ mm}$  为  $c$  轴方向), 所有样品均六面抛光。

### 2.2 性能测试

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  $5 \text{ nm}$ ; X 射线激发的发射谱在组装仪器上测量, X 射线管的工作电压为  $80 \text{ kV}$ , 电流为  $4 \text{ mA}$ , 测量波长范围为  $220 \sim 700 \text{ nm}$ , 信号记录量程为  $0 \sim 1 \text{ mV}$ ; 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, 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 多道分析谱仪,  $^{137}\text{Cs}$  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  $20^\circ\text{C}$ ; 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  $113 \text{ ps}$ , 测试环境温度为  $20^\circ\text{C}$ , 实验装置如图 1 所示。

#### 2.2.1 透射光谱

晶体的透射光谱如图 2 所示, 由图可见: PWO: (Sb, Y) 晶体在  $360 \text{ nm}$  的透过率超过  $70\%$ ,  $420 \text{ nm}$  的透过率接近于  $75\%$ , Sb, Y 双掺杂显著改善了 PWO 晶体在  $325 \sim 700 \text{ nm}$  范围内的透过率, 特别是与纯 PWO 晶体相比,  $325 \sim 420 \text{ nm}$  范围内的吸收带消失, 截止波长向短波方向移动。

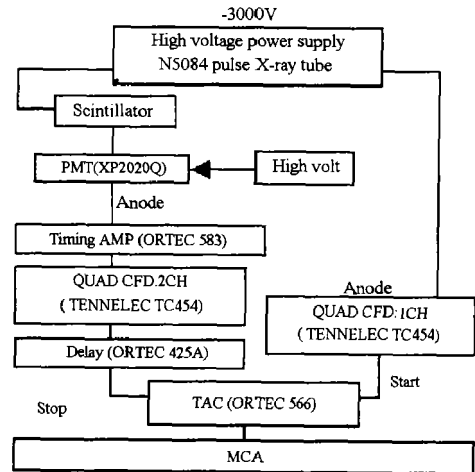


图 1 发光衰减时间测量装置图

Fig 1 The setup for luminescence decay time measurement

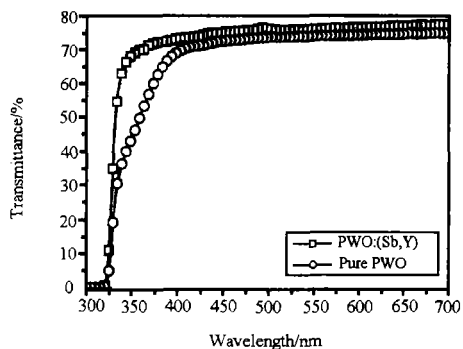


图2 PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的透过光谱  
Fig. 2 The optical transmittances of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystals

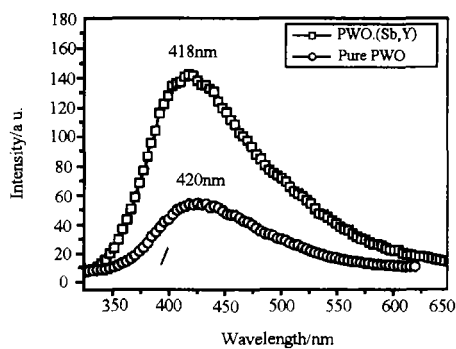


图3 PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的X射线激发的发射光谱  
Fig. 3 The luminescence spectra of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystals under X-ray excitation

### 2.2.2 激发和发射光谱

图3为PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的X射线激发的发射光谱。PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体样品的发光主峰都位于400~450nm的蓝光区，Sb,Y双掺杂显著提高了PWO晶体的发光强度，但对晶体发射光谱的形状无改变，最大发射峰都在大约420nm。

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发射谱的测试，测试结果如图4所示。由图4插图可知，在最大发射为400nm时，PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体样品的激发谱都具有相同的激发峰，峰值为236nm和320nm，但PWO:(Sb,Y)晶体样品具有更高的激发强度，表明PWO:(Sb,Y)晶体对激发光具有更高的吸收效率。在最大发射为其它波长时，并没有显示新的激发峰。图4中(a)为PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体在236nm紫外光激发的发射谱，谱中存在405nm附近的主峰和380nm附近的次峰，(b)为320nm紫外光激发的发射谱，发射谱中存在400nm附近的主峰和435nm附近的次峰，可见在相同波长的紫外光激发下，PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体样品的发射谱相似，只是PWO:(Sb,Y)晶体的发射强度更大。

### 2.2.3 晶体的光产额和荧光寿命

表1为PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体在200ns的积分时间门宽范围内沿<001>方向的光产额。从表1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，高达2倍以上，约达到了BGO晶体的6.0%左右。

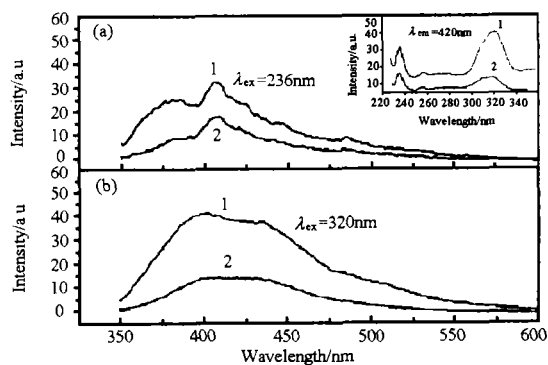


图4 PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的紫外激发和发射光谱  
Fig. 4 The excitation and emission spectra of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystals at 293K. 1-PWO:(Sb,Y), 2-pure PWO, insert: excitation for  $\lambda_{em} = 420\text{nm}$ , (a) emission for  $\lambda_{ex} = 236\text{nm}$ , (b) emission for  $\lambda_{ex} = 320\text{nm}$

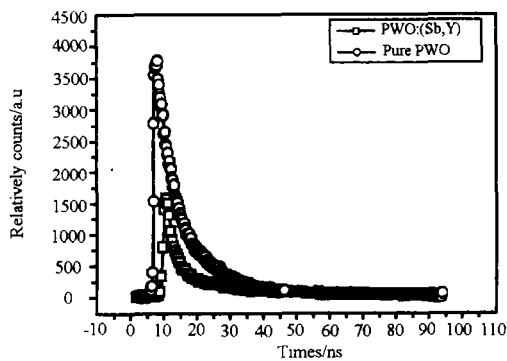


图5 PWO:(Sb,Y)和纯PWO晶体的发光衰减曲线图  
Fig. 5 The luminescence decay time curves of PWO:(Sb,Y) and pure PWO crystals

表 1  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)和纯  $\text{PWO}$  晶体的光产额  
Table 1 The light yield of  $\text{PWO}_2$  (Sb Y) and pure  $\text{PWO}$  crystals

	Pure $\text{PWO}$	$\text{PWO}_2$ (Sb Y)	Size(mm)
Light yield (p e MeV)	23	50	$23 \times 23 \times 20$
BGO as 100	2.8%	6.0%	

图 5 为  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)和纯  $\text{PWO}$  晶体的发光衰减曲线。从衰减曲线图及其高斯解谱结果表 2 中可知,  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)晶体的发光成份全是快成份, 衰减时间常数分别为 1.9ns 和 15.8ns, 与纯  $\text{PWO}$  晶体相比,  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)晶体的发光更多是在快衰减范围内。

表 2  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)和纯  $\text{PWO}$  晶体的衰减特性  
Table 2 The results of measured decay time of pure  $\text{PWO}$  and  $\text{PWO}_2$  (Sb Y) crystals

Samples	$\tau_1$ /ns	$I_1$ /%	$\tau_2$ /ns	$I_2$ /%	$\tau_3$ /ns	$I_3$ /%
Pure $\text{PWO}$	2.7	18.3	9.6	57.2	37	24.5
$\text{PWO}_2$ (Sb Y)	1.9	33.2	15.8	66.8		

### 3 讨 论

在  $\text{PWO}$  晶体生长过程中, 即使严格控制原料纯度和  $\text{PWO}$  的化学计量比, 但由于熔体长时间处于高温下,  $\text{PbO}$  组分因熔点低而过量挥发<sup>[11]</sup>, 致使  $\text{PWO}$  晶体中出现铅空位  $V_{\text{Pb}}$  和氧空位  $V_{\text{O}}$ , 但  $\text{PWO}$  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  $\text{O}_2$  扩散进入  $\text{PWO}$  晶体, 填补了一部分氧空位  $V_{\text{O}}$ , 使得  $[V_{\text{Pb}}] > [V_{\text{O}}]$ , 因而导致缺铅  $\text{PWO}$  晶体中局域电荷的不平衡<sup>[12]</sup>。为了维持  $\text{PWO}$  晶体的电中性, 在自由铅空位  $V_{\text{Pb}}$  周围就会诱导产生  $\text{Pb}^{3+}$  和  $\text{O}^-$  色心<sup>[13]</sup>, 或形成缺陷簇  $[\text{O}_2^{3-} - V_{\text{Pb}} - V_{\text{O}} - V_{\text{Pb}} - \text{O}_2^{3-}]$  和  $[\text{O}_2^{3-} - V_{\text{Pb}} - \text{O}_2^{3-}]$ <sup>[14]</sup>, 它们分别对应着  $\text{PWO}$  晶体中 350nm 和 420nm 附近的吸收带。因此, 纯  $\text{PWO}$  晶体在 350~420nm 范围内一般都存在明显吸收。

在本文实验中引入了  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂剂后,  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)晶体在 350~420nm 范围内的吸收带消失。与纯  $\text{PWO}$  晶体相比,  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)晶体的 X 射线激发的发射谱、紫外激发和发射谱的谱形相似, 但是强度明显提高, 说明 Sb, Y 双掺杂虽没改变  $\text{PWO}$  晶体的发光特点, 但能提高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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  为掺杂物的  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)晶体中, Sb, Y 主要以  $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  的形式存在, 但由于  $\text{PWO}$  晶体的高温生长环境, 并且生长坩埚的不完全密封, 因此  $\text{Sb}^{3+}$  也有可能部分被氧化为  $\text{Sb}^{5+}$ , 在  $\text{PWO}$  晶体中将会有  $\text{Sb}^{5+}$  的形式存在。  $\text{Sb}^{3+}$  的离子半径为 0.092nm, 电负性为 1.8;  $\text{Y}^{3+}$  离子半径为 0.097nm, 电负性为 1.2;  $\text{Sb}^{5+}$  的离子半径为 0.062nm, 电负性为 1.9; 而  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径为 0.120nm, 电负性为 1.6;  $\text{W}^{6+}$  的离子半径为 0.06nm, 电负性为 1.7。从价态、离子半径和电负性的比较而言,  $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  在  $\text{PWO}$  晶体中倾向于占据  $\text{Pb}^{2+}$  格位, 而  $\text{Sb}^{5+}$  倾向于占据  $\text{W}^{6+}$  格位, 但由于  $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径存在较大的差异,  $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  并不能稳定地占据  $\text{Pb}^{2+}$  格位, 在生长过程中它们不可能排斥  $\text{Pb}^{2+}$  并占据其位置, 而只会占据因  $\text{PbO}$  挥发形成的铅空位  $V_{\text{Pb}}$ , 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, 而  $\text{Sb}^{5+}$  则可能同  $\text{PWO}_2$  Nb 晶体中  $\text{Nb}^{5+}$  占据  $\text{W}^{6+}$  格位类似<sup>[15]</sup>, 形成  $[2(\text{Sb}_{\text{W}}^{5+})' - V''_{\text{O}}]$  偶极缺陷簇, 通过这两种方式束缚了  $\text{PWO}$  晶体中自由  $V_{\text{Pb}}$  和  $V_{\text{O}}$ , 进而有效地抑制作为  $V_{\text{Pb}}$  局域电荷不平衡补偿的  $\text{Pb}^{3+}$  和  $\text{O}^-$  等色心的产生, 提高  $\text{PWO}$  晶体在近紫外到蓝光区的透过率和发光强度。

### 4 结 论

通过比较  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)和纯  $\text{PWO}$  晶体的透射光谱、激发发射谱、光产额和衰减时间, 发现 Sb, Y 双掺杂能显著改善  $\text{PWO}$  晶体的光谱性能和闪烁性能, 提高  $\text{PWO}$  晶体在 350nm~420nm 的透过率。  $\text{PWO}_2$  (Sb Y)晶体的光产额为纯  $\text{PWO}$  晶体的 2 倍以上, 约达 BGO 的 6.0%; 发光成份为 1.9ns 和 15.8ns 两个衰减常数的快成份组成, 比纯  $\text{PWO}$  晶体的发光衰减更快。这说明 Sb, Y 掺杂体系是一种有效的掺杂体系, 能改善  $\text{PWO}$  晶体的性能。进一步优化生长工艺参数, 可望获得具有更高光产额的  $\text{PWO}$  晶体。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Kröger F A. Some Aspects of the Luminescence in Solids [ M ]. Elsevier Amsterdam, 1948.
- [ 2 ] Novotny R et al. Response Function of PbWO<sub>4</sub> detectors to Electrons and Photons between 50 and 855 MeV Energy [ A ]. In Y in Zhiwen eds. SCINT97 Proceeding of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications [ C ]. Shanghai CAS Shanghai Branch, 1997: 187.
- [ 3 ] Lecoq B, 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**: 291-298.
- [ 4 ] Annenkov A, Borisevich A, Hofstaetter A, et al. Improved Light Yield of Lead Tungstate Scintillators [ J ]. *Nucl Instr and Meth A* 2000 **450**: 71-74.
- [ 5 ] Mao Rihua, Qu Xiangdong, Ren Guohao, et al. New Types of Lead Tungstate Crystals with High Light Yield [ J ]. *Nucl Instr and Meth A* 2002 **486**: 196-200.
- [ 6 ] Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, et al. Doping PbWO<sub>4</sub> with Different Ions to Increase the Light Yield [ J ]. *Nucl Instr and Meth A* 2002 **486**: 170-175.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] Annenkov A, Auffray E, Borisevich A, et al. Suppression of the Radiation Damage in Lead Tungstate Scintillation Crystal [ J ]. *Nucl Instr and Meth A* 1999 **426**: 486-490.
- [ 9 ] Qu Xiangdong, Zhang Liyuan, Zhu Renyuan, et al. A Study on Sb Doping in Lead Tungstate Crystals [ J ]. *Nucl Instr and Meth A* 2002 **486**: 89-92.
- [ 10 ] Yang Peizhi, Liao Jingying, Shen Bingfu, 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.
- [ 11 ] 廖晶莹, 沈炳孚, 邵培发, 殷之文. 钨酸铅晶体生长及其组份挥发 [ J ]. *无机材料学报*, 1997 **12**(3): 286-290.
- [ 12 ] 冯锡淇, 韩宝国, 胡关钦, 张雁行. PbWO<sub>4</sub> 闪烁晶体的辐照损伤机理研究 [ J ]. *物理学报*, 1999 **48**(7): 1282-1291.
- [ 13 ] N KLM, N itisch 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): 5758-5762.
- [ 14 ] Ling Q isheng, Feng X iq i, M an Zhengyong, et al. Formation of the 350nm Intrinsic Color Centers in PbWO<sub>4</sub> Crystals [ J ]. *Phys Stat Sol (a)*, 2000 **181**: R1-R3.
- [ 15 ] Huang Hongwei, Li W S, Feng X Q, Wang P C. Impedance Spectroscopy Analysis of Doped PbWO<sub>4</sub> Single Crystals [ J ]. *Phys Stat Sol (a)*, 2001 **187**: 563.

## 光学期刊联合征订通知

《光学学报》、《中国激光》、《中国光学快报》(英文版)由中国光学学会、中国科学院上海光学精密机械研究所主办,中国科学出版社出版,国内外发行。

《光学学报》——学术性强,报道我国光学领域的各个分支科技的新概念、新成果、新进展

《中国激光》——中国唯一全面反映激光领域最新成就的专业学报类期刊。

《中国光学快报》——中国光学界唯一的全英文学术期刊,发表周期短,及时报道国内外光学及相关领域的重要新成果。

三刊均被《EI》、《CA》、《NSPEC》、《AJ》等收录。

《光学学报》月刊,144页,大16开,进口铜版纸印刷。定价:25元/期。

《中国激光》月刊,128页,大16开,进口铜版纸印刷。定价:25元/期。

《中国光学快报》月刊,64页,大16开,进口铜版纸印刷。定价:35元/期。

通信地址:上海800-211信箱 光学期刊联合编辑部

邮政编码:201800

联系人:戴玉珍

电话:021-69918427 传真:021-69918011 网址:www.opticsjournal.net

户名:中国科学院上海光学精密机械研究所 帐号:1001700809026400195

开户银行:工行嘉定支行营业部

本编辑部尚有部分过刊、增刊,六折优惠。