

文章编号: 1000-324X(2002)05-0931-07

## Si<sup>4+</sup> 离子对 Y<sup>3+</sup>:PbWO<sub>4</sub> 晶体闪烁性能及辐照硬度的影响

张 昕, 廖晶莹, 谢建军,

沈炳孚, 邵培发, 李长泉, 袁 辉, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** Y<sup>3+</sup> 离子掺杂钨酸铅晶体特殊的低剂量率辐照行为一般在晶体顶端表现更为明显, 以往研究认为该现象起因于晶体中有效分凝系数 <1 的 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 等杂质在顶端的富集. 本文研究了 Si<sup>4+</sup> 掺杂的 Y<sup>3+</sup>:PWO 晶体, 对晶体顶端和晶种端的分段晶体测试了退火温度对晶体透过率和辐照硬度的影响, 结果发现: 在实验所涉及的掺杂浓度范围内, Si<sup>4+</sup> 离子杂质对 Y<sup>3+</sup>:PWO 晶体的辐照硬度及透过率无影响, 可以认为 Y<sup>3+</sup>:PWO 晶体特殊的低剂量率辐照行为和晶体中的 Si<sup>4+</sup> 离子含量无关.

**关 键 词:** 钨酸铅; 掺杂; 辐照硬度; 闪烁性能

中图分类号: O77 文献标识码: A

### 1 引言

生长高质量的大尺寸钨酸铅晶体 (PWO) 对原料纯度和生长工艺都提出了极高的要求, Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mo<sup>6+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 等杂质对钨酸铅晶体的闪烁性能和辐照硬度有害, 在原料中应尽量排除. 在此基础上配合适当的工艺参数和掺杂剂, 钨酸铅晶体的闪烁性能和辐照硬度都得到了极大的提高.

在以往所研究过的众多掺杂剂中, Y<sup>3+</sup> 离子由于有效分凝系数略 <1, 在晶体中能有效地补偿生长过程中 PbO 的挥发引入的点缺陷或缺陷簇, 因此是目前生长大尺寸晶体所广泛采用的掺杂剂. 但是在空气气氛中用改进 Bridgeman 法生长的小部分 Y<sup>3+</sup> 离子掺杂 PWO, 存在着接近室温温度段辐照硬度不稳定的现象: 低剂量率 <sup>60</sup>Co $\gamma$  射线或紫外线辐照后晶体的光产额是升高的, 辐照硬度和光产额对退火温度较为敏感, 并且如果晶体存在显著的 420nm 色心吸收带则该现象尤为明显.

相对于 La<sup>3+</sup>、Sb、Nb<sup>5+</sup> 掺杂及 La<sup>3+</sup>/Nb<sup>5+</sup>、La<sup>3+</sup>/Sb 等双掺晶体和纯 PWO 晶体的辐照行为而言, 这种辐照后光产额升高的现象只在含 Y<sup>3+</sup> 离子 (Y<sup>3+</sup> 单掺和 Y<sup>3+</sup>/Sb、Y<sup>3+</sup>/Nb<sup>5+</sup> 双掺) 和 Gd<sup>3+</sup> 离子<sup>[1]</sup> 的晶体中存在. 在 Gd<sup>3+</sup>: PWO 晶体中存在显著的 420nm 吸收带, 经 <sup>60</sup>Co 7.5Gy/h 辐照该色心吸收带被“漂白”, 辐照诱导色心吸收系数在 420nm 附近为负值. Baccaro 认为在辐照条件下 Gd<sup>3+</sup> 离子转化为 Gd<sup>4+</sup>, 同 O<sup>-</sup> 心竞争捕获空穴, 从而引起辐照前后晶体透过率在 420nm 附近的变化, 但文献中并未提及 Gd<sup>3+</sup>: PWO 晶体是否存在光产额近室温温度段不稳定的现象. 以往的研究<sup>[2]</sup> 基于该现象在晶体顶部表现更为明显的实验结果, 认为和有效分凝系数 <1 的杂质, 如 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 等有关.

收稿日期: 2001-09-03, 收到修改稿日期: 2001-09-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (59932002)

作者简介: 张 昕 (1970-), 男, 博士研究生.

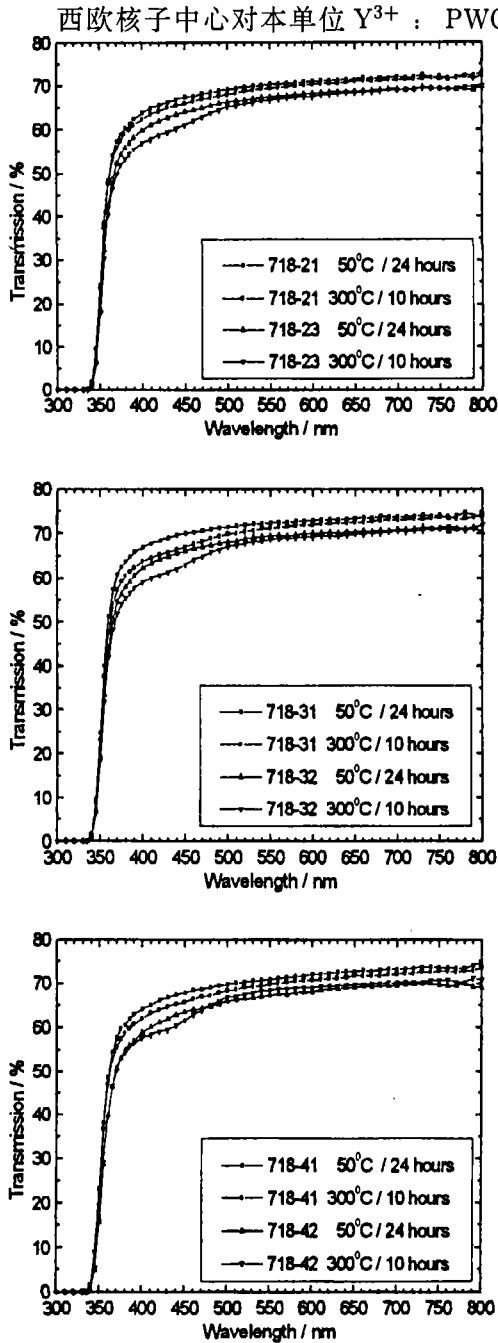


图 1  $50^{\circ}\text{C}/24\text{h}$  和  $300^{\circ}\text{C}/10\text{h}$  退火后的透过率的比较

Fig.1 Comparison between the transmission spectra of the samples after being annealed at  $50^{\circ}\text{C}$  for 24h and  $300^{\circ}\text{C}$  for 10h

## 2 实验方法和步骤

晶体采用相同批号的  $\text{WO}_3$  (纯度 99.995%) 和  $\text{PbO}$  (纯度 99.999%) 粉末为原料,  $\text{Si}^{4+}$  离子的掺杂采用纯度为 99.98% 的  $\text{SiO}_2$  粉末. 使用改进 Bridgman 法晶体生长炉同炉生长, 生长方向为结晶学  $c$  轴方向, 分段晶体均切自晶棒的不同部位, 掺杂浓度及样品尺寸详见表 1.

晶体退火及辐照实验的步骤为: 退火  $\rightarrow$  测试 (晶体透过谱和光产额)  $\rightarrow$   $^{60}\text{Co}$  辐照 ( $35\text{rad/h} \times 46\text{h}$ )  $\rightarrow$  测试  $\rightarrow$   $^{60}\text{Co}$  辐照 ( $3500\text{rad/h} \times 46\text{h}$ )  $\rightarrow$  测试, 其中退火实验先后在  $50^{\circ}\text{C}(24\text{h})$ 、 $150^{\circ}\text{C}(10\text{h})$  和  $300^{\circ}\text{C}(10\text{h})$  条件下进行.

晶体透过谱的测试用岛津 SHIMAZU-2501 型分光光度计, 精度为  $\pm 0.002\text{abs}$ , 狭缝宽度  $5\text{nm}$ ; 光产额测量使用 QVT 多道谱仪,  $^{137}\text{Cs}$  激发源、晶体一端与 Philip 2262 光电倍增管耦合, 其余部分用 Tyvek 包裹, 测试温度为  $20^{\circ}\text{C}$ ; X 射线激发发射光谱在组装设备上进行, X 射线管的工作电压  $80\text{kV}$ 、 $4\text{mA}$ , 测量波长范围  $280\sim 700\text{nm}$ , 信号记录量程  $0\sim 1\text{mV}$ ; 辐照源为  $^{60}\text{Co}$ , 剂量率为  $35\text{rad/h}$  和  $3500\text{rad/h}$  两种, 侧面辐照.

表 1 晶体分段情况  
Table 1 Details of the sample segments

Crystal ID	Dopant/Amount/at.ppm	Dimension/mm <sup>3</sup>	Remarks
718-21 718-23	$\text{Y}^{3+}/150 \text{Si}^{4+}/50$		Bottom Top
718-31 718-32	$\text{Y}^{3+}/150 \text{Si}^{4+}/20$	25×25×80	Bottom Top
718-41 718-42	$\text{Y}^{3+}/150 \text{Nb}^{5+}/300$		Bottom Top

### 3 实验结果与讨论

样品经不同温度退火后的透过率曲线的比较由图 1 给出, 因 150°C 退火后的透过率曲线与 50°C 退火的接近, 故只将 50 和 300°C 退火后透过率曲线示出. 晶体的晶种端在整个长波波段较晶体顶端有较高的透过率, 这是由于顶端存在较多的散射颗粒 (绿色激光, 波长 530nm 观察), 故导致透过率在波长大于截止吸收边的波段均有所下降; 经 50°C/24h 退火后, 所有晶体样品的顶、底端透过谱在 430nm 波段附近均未出现明显的吸收.  $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$  晶体中  $\text{Si}^{4+}$  离子杂质的典型含量在 8~20at.ppm 范围左右, 因此可以认为  $\text{Si}^{4+}$  离子杂质在实验所涉及的掺杂范围内对  $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$  晶体的透过率影响很小. 随着退火温度的升高, 样品的透过谱逐渐出现了 430nm 吸收带, 吸收带的强度在晶体顶端表现更为明显, 这与大量的  $\text{Y}^{3+}$  掺杂 PWO 晶体 (存在辐照后光产额升高现象) 的测试结果是一致的.

50°C 退火及辐照后晶体的透过谱和辐照硬度的结果由图 2 和表 2 给出. 退火后在晶体 430nm 吸收不显著的条件下, 含有  $\text{Si}^{4+}$  离子杂质的  $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$  样品经  $^{60}\text{Co}$ 、35 和 3500rad/h 辐照后均表现为光产额的下降, 而  $\text{Y}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$  双掺样品在低剂量辐照条件下光产额略微升高; 同时样品光产额的变化与晶体辐照前后在 380~500nm 波段的透过率变化相对应, 但 718-42 由于光产额变化较小故其透过率在低剂量辐照前后差异不大.

表 2 晶体样品 50°C/24h 退火后辐照硬度测试结果

Table 2 Light yield (test temperature 20°C; gate: 100 ns; unit: p.e/M.eV) results of the samples annealed at 50°C for 24h and  $^{60}\text{Co}$  irradiation at the dose rate 35 and 3500 rad/h for 46h

Crystal ID	Annealed	$^{60}\text{Co}$ 35 rad/h for 46h	Light yield change/%	$^{60}\text{Co}$ 3500 rad/h for 46h	Light yield change/%
718-21	16.7	16.6	-0.6	15.9	-4.8
718-23	14.7	14.0	-4.8	12.2	-17.0
718-31	16.1	15.3	-5.0	13.6	-15.5
718-32	14.5	13.4	-7.6	12.4	-14.5
718-41	17.3	16.4	-5.2	15.5	-10.4
718-42	13.7	14.0	+2.2	13.6	-0.7

“+” means light output increased after irradiation

150°C 退火后晶体辐照硬度的测试结果由表 3 给出, 退火后  $Y^{3+}/Nb^{5+}$ 、 $Y^{3+}/Si^{4+}$  掺杂样品未出现显著的 430nm 吸收带, 在 35rad/h 条件下辐照后光产额均表现为下降. 和 50°C/24 退火的结果一致, 其透过率、光产额的变化存在对应关系, 因此在不同辐照剂量率条件下样品透过率曲线未示出.

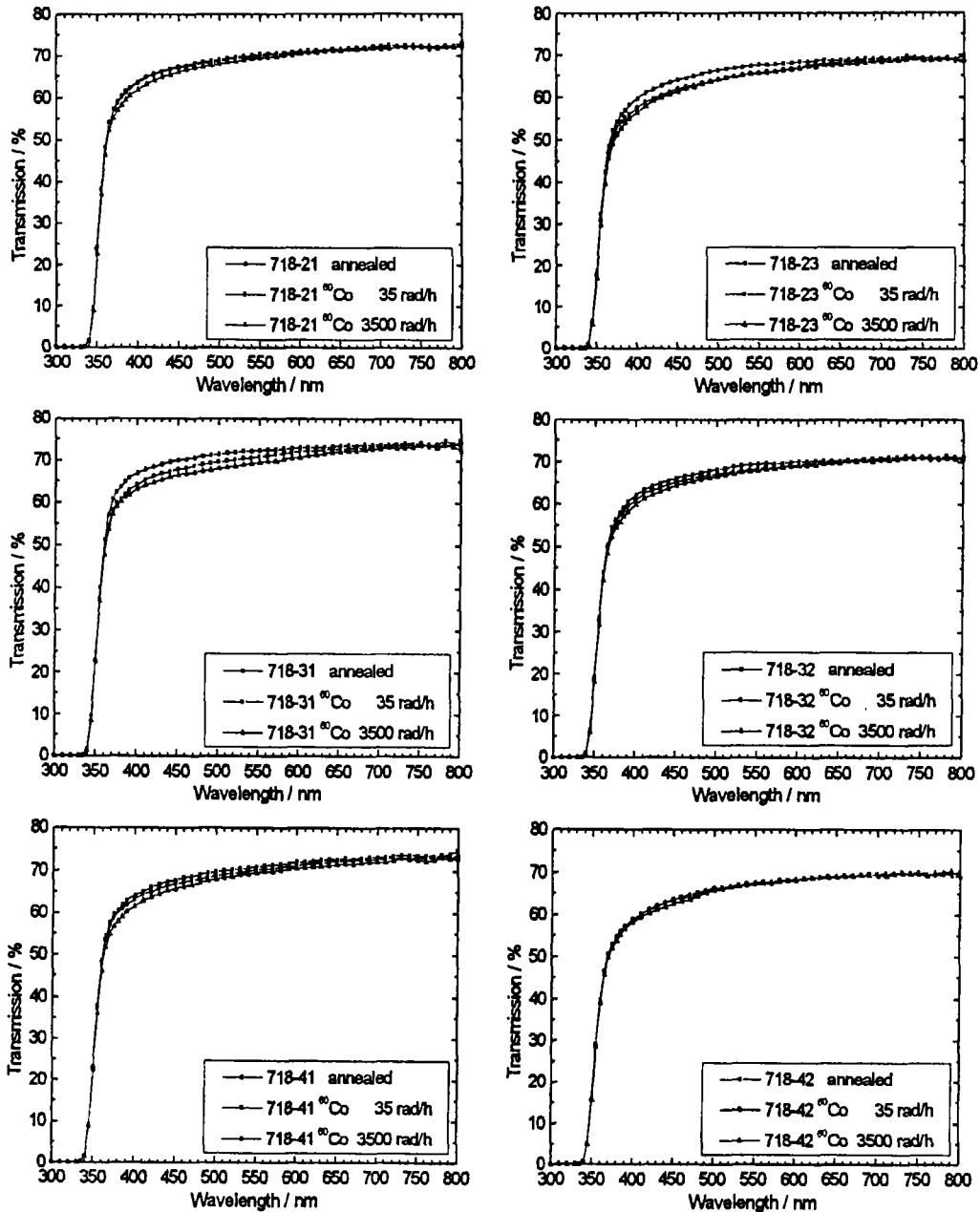


图 2 晶体 50°C/24h 退火及辐照后晶体透过率的比较

Fig. 2 Comparison between the transmission spectra of the samples after annealing at 50°C for 24h and irradiation

300°C 退火后晶体辐照硬度的结果示于表 4 中, 较高温度退火使  $Y^{3+}/Nb^{5+}$ 、 $Y^{3+}/Si^{4+}$  掺杂样品均出现 430nm 色心吸收带. 根据以往的实验结果, 低剂量率辐照后光产额升高的现

象只在含  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  离子的 PWO 晶体中观察到; GDMS 分析表明在  $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$  中  $\text{Nb}^{5+}$  离子含量极低的条件下该现象依然存在, 因此光产额的升高与  $\text{Nb}^{5+}$  的含量无关. 在含  $\text{Y}^{3+}$  离子的晶体中退火诱导的 430nm 色心在低剂量率辐照条件下是不稳定的, 该吸收带所对应的色心可能参与了闪烁体的发光过程. 经  $300^\circ\text{C}$  退火后, 所有样品在低剂量率辐照后光产额是升高的, 但是不论是光电子数升高的绝对值还是相对百分比,  $\text{Si}^{4+}$  离子掺杂的  $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$  均低于  $\text{Y}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$  样品.  $\text{Y}^{3+}$  离子的有效分凝系数为  $0.94\pm 0.042$ ,  $\text{Si}^{4+}$  离子的有效分凝系数  $< 1$ , 并没有出现在晶体顶端因  $\text{Si}^{4+}$  离子的富集而导致辐照后光产额的升高幅度加剧. 结合表 2 的结果,  $\text{Si}^{4+}$  离子掺杂对该现象可能有一定的抑制作用, 但还需进一步掺杂实验的证实.

表 3 晶体样品  $150^\circ\text{C}/10\text{h}$  退火后辐照硬度测试结果

Table 3 Light yield (test temperature  $20^\circ\text{C}$ , 100 ns, p.e/M.eV) results of the samples annealed at  $150^\circ\text{C}$  for 10h and  $^{60}\text{Co}$  irradiation at the dose rate 35 and 3500 rad/h for 46h

Crystal ID	Annealed	$^{60}\text{Co}$ 35 rad/h for 46h	Light yield change/%	$^{60}\text{Co}$ 3500 rad/h for 46h	Light yield change/%
718-21	18.6	17.4	-6.5	16.0	-14.0
718-23	16.8	15.8	-6.0	12.5	-25.6
718-31	18.3	16.3	-10.9	14.5	-20.8
718-32	16.2	15.1	-6.8	12.3	-24.1
718-41	19.3	18.0	-1.8	14.9	-22.8
718-42	15.0	14.8	-1.3	12.3	-18.0

表 4 晶体样品  $300^\circ\text{C}/10\text{h}$  退火后辐照硬度测试结果

Table 4 Light yield (test temperature  $20^\circ\text{C}$ , 100 ns, p.e/M.eV) results of the samples annealed at  $300^\circ\text{C}$  for 10h and  $^{60}\text{Co}$  irradiation at the dose rate 35 and 3500 rad/h for 46h

Crystal ID	Annealed	$^{60}\text{Co}$ 35 rad/h for 46h	Light yield change/%	$^{60}\text{Co}$ 3500 rad/h for 46h	Light yield change/%
718-21	18.1	18.3	+1.1	15.9	-12.2
718-23	15.0	15.7	+4.7	13.0	-13.3
718-31	17.2	17.2	0	14.6	-15.1
718-32	14.8	15.8	+6.8	13.2	-10.8
718-41	17.9	18.4	+2.8	16.9	-5.6
718-42	13.6	15.1	+11.0	14.3	+5.1

图 3 为经过  $300^\circ\text{C}/10\text{h}$  退火、 $^{60}\text{Co}$  辐照前后的晶体顶端的 X 射线激发发射光谱, 样品 718-23、718-32 退火及辐照后发射光谱的谱形和强度接近, 故在图 3 中只给出 718-23 的激发发射光谱. 与以往的实验结果相一致: 辐照后晶体的发射光谱谱型未发生变化, 说明没有出现新的发光中心, 而只是发射强度在 380~500nm 波段有所增强, 可能的原因是: (1) 晶体辐照后与 430nm 吸收带对应的空穴心与电离条件下产生的电子无辐射复合得以“漂白”, (2) 存在敏化剂将射线能量转移至蓝、绿发光中心, 增强了晶体的闪烁光强度. 根据我们已得到的实验结果, 辐照后绿光的发射强度增加, 这可能与敏化剂有关, 而蓝光发射强度的增加还有待进一步的研究.

一般认为, PWO 晶体中存在的大量铅空位 ( $V_{Pb}$ ) 将在其周围诱发  $Pb^{3+}$  和  $O^-$  空穴心, 导致紫外区域的 350 和 420nm 吸收带<sup>[3]</sup>; 最近的研究结果认为上述两吸收带分别起源于  $V_F^-$  和  $V_F^0$  空穴心<sup>[4,5]</sup>, 而  $V_{Pb}:V_O$  空位对不产生光学吸收,  $Y^{3+}$  离子占据  $Pb^{2+}$  的亚晶格位形成的  $[2(Y_{Pb}^{3+})-V_{Pb}^{''}]$  缺陷簇可以有效降低晶体中  $V_{Pb}$  的含量, 从而减少 350nm 吸收带所对应的  $[V_F^- - V_O - V_F^-]$  缺陷簇.

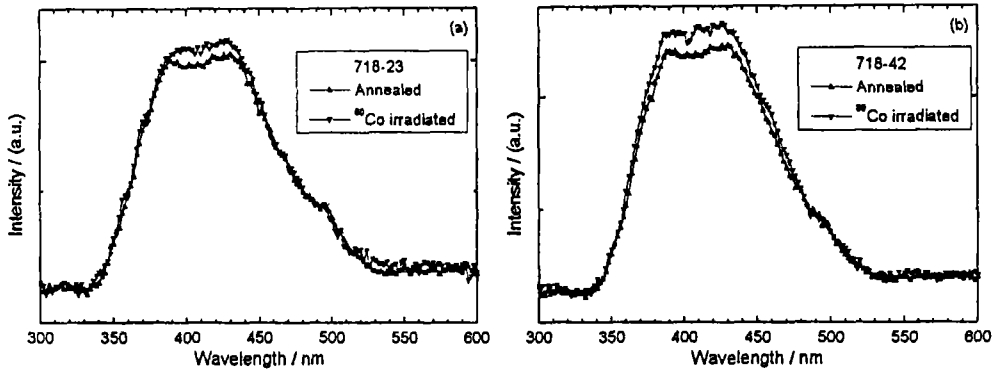


图 3 样品经 300°C/10h 退火和辐照后的 X 射线激发射光光谱

Fig. 3 X-ray excited emission spectra before & after  $^{60}Co$  irradiation (35 rad/h  $\times$  46h) while being annealed at 300°C for 10h

在改进 Bridgeman 法生长 PWO 晶体的工艺过程中, 除粉料固相反应以合成多晶原料工序以外, 晶体生长是在几乎密封的条件下进行的, 并且铂金坩埚内的多晶料全部结晶为单晶体, 因此和采用提拉法 (空气气氛或惰性气体气氛) 生长的晶体相比在组分挥发和杂质含量等方面有明显差异, 特别是  $PbO$  的挥发得到有效的抑制. 在  $Y^{3+}$  离子富集的晶体顶端, 如果  $V_{Pb}$  的浓度不足以补偿局部正电中心 ( $Y_{Pb}^{3+}$ ), 而晶体的生长都是在空气气氛中进行, 因此存在  $Y^{3+}$  与其它的负电中心—间隙氧  $O_i^{''}$  缔合为  $[2(Y_{Pb}^{3+})-O_i^{''}]$  缺陷簇的可能性; 或者直接形成间隙氧, 同时吸引两个空穴作为电荷平衡.

$Gd^{3+}:PWO$  晶体<sup>[1]</sup> 也显示出同  $Y^{3+}$  离子掺杂低剂量辐照行为相似的实验现象, 对  $Gd^{3+}$  离子和  $Y^{3+}$  离子<sup>[6]</sup> 掺杂 PWO 晶体的交流阻抗谱测试结果显示: 在长时间富氧条件下退火, 晶体中可能产生间隙氧离子  $O_i^{''}$ . GDMS 微量杂质分析表明: 一般由高纯原料生长的  $Y^{3+}:PWO$  晶体中  $Si^{4+}$  离子的典型含量在 8~20at.ppm 范围内,  $Si^{4+}$  和  $W^{6+}$  离子的离子半径分别为 0.04、0.06nm (六配位)<sup>[7]</sup>, 从离子半径看  $Si^{4+}$  应占据  $W^{6+}$  格位. 在  $Y^{3+}:PWO$  中微量  $Si^{4+}$  离子所产生的缺陷 ( $Si_W^{4+}$ )<sup>''</sup> 可能由其周围的  $V_O^-$  作为电荷补偿; 此外低浓度  $Si^{4+}$  离子掺杂产生缺陷 ( $Si_W^{4+}$ )<sup>''</sup> 可以造成晶体中局部的负电环境, 部分抵消 ( $Y_{Pb}^{3+}$ ) (所造成的正电环境, 故可抑制间隙氧  $O_i^{''}$  的产生, 增加了  $V_{Pb}$  与  $Y^{3+}$  结合为  $[2(Y_{Pb}^{3+})-V_{Pb}^{''}]$  缺陷簇的机会. 因此  $Si^{4+}$  离子杂质在某种程度上抑制了  $[2(Y_{Pb}^{3+})-O_i^{''}]$  的形成, 而  $O_i^{''}$  可能是辐照后光产额的升高现象的起因.

#### 4 结论

在研究所涉及的掺杂剂量范围内,  $Y^{3+}:PWO$  晶体低剂量辐照后光产额升高的现象与  $Si^{4+}$  离子无关. 微量的  $Si^{4+}$  离子对晶体的透过率和 X 射线激发射光光谱无影响, 对  $Y^{3+}:PWO$  晶体近室温温度段光产额及辐照硬度的不稳定现象可能有一定的抑制作用.

致谢 感谢沈定中教授和宫波博士在 X 射线激发发射光谱实验中给予的协助和支持.

## 参考文献

- [1] Baccaro S, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1997, **164**: R9–R10.
- [2] Qu Xiangdong. Thesis for Doctor Degree, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2001.
- [3] Nikl M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71 (26)**: 3755–3757.
- [4] Qisheng Ling, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, **181**: R1–R3.
- [5] Qisheng Ling, et al. *Sol. Stat. Com.*, 2001, **118**: 221–223.
- [6] Li Wengsheng. Thesis for Doctor Degree, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2000.
- [7] 周公度. 无机结构化学, 第一版. 科学出版社, 1982. 296–300.

## Influence of $\text{Si}^{4+}$ Ion on Scintillation Properties and Radiation Hardness of $\text{Y}^{3+}$ Doping $\text{PbWO}_4$ Crystals

ZHANG Xin, LIAO Jing-Ying, XIE Jian-Jun, SHEN Bing-Fu, SHAO Pei-Fa, LI Chang-Quan,  
YUAN Hui, YIN Zhi-Wen  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Based on the fact that the exceptional irradiation behaviors are prominent at the top part of  $\text{Y}^{3+}$  doping PWO crystals while exposed to low dose rate  $\gamma$ -ray, previous studies concluded that this phenomenon was caused by enrichment of impurities such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Si}^{4+}$  whose segregation coefficient are smaller than 1. In this paper, the relationships among annealing, optical transmission and radiation hardness of  $\text{Si}^{4+}$  ion contained  $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$  crystals were investigated. The experimental results show that the  $\text{Si}^{4+}$  ions do not influence optical transmission and radiation hardness of  $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$  crystals at the concentration involved in the study. It can be concluded that the exceptional irradiation behaviors of  $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$  crystals do not relate to the contamination of  $\text{Si}^{4+}$  ion.

**Key words** lead tungstate; doping; radiation hardness; scintillation