

文章编号: 1000-324X(2002)06-1117-07

## 熔体组成与 $\text{PbWO}_4: \text{Y}^{3+}$ 晶体闪烁性能稳定性的关系

张 昕, 廖晶莹, 谢建军, 沈炳孚,

邵培发, 倪海洪, 李长泉, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 部分  $\text{PWO}: \text{Y}^{3+}$  晶体辐照后光产额升高, 并且辐照硬度对退火温度较敏感. 本文选取未掺杂及  $\text{Sb}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$  单掺和  $\text{La}^{3+}/\text{Sb}$ 、 $\text{Y}^{3+}/\text{Sb}$  双掺的  $\text{PWO}$  样品进行对照实验, 同时选取代表性晶体的顶部急冷料做了 X 射线荧光主量分析. 结果发现: 低剂量辐照后光产额升高现象只存在于含  $\text{Y}^{3+}$  离子的  $\text{PWO}$  晶体中, 并且这类晶体往往存在 420nm 吸收带; 在改进 Bridgeman 法生长  $\text{PWO}$  晶体的后期, 使熔体保持一定程度的负电性将有利于抑制该现象, 即可有效地抑制同样是负电性的间隙氧进入晶体. 结合测试数据, 本文讨论了该现象的起因和机理, 提出了掺杂剂的选择原则.

**关 键 词:** 钨酸铅; 掺杂; 光产额; 熔体; 辐照硬度

**中图分类号:** O 77 **文献标识码:** A

### 1 引言

在欧洲核子中心选定  $\text{PbWO}_4$  晶体 ( $\text{PWO}$ ) 作为高精度电磁量能器的闪烁体后<sup>[1]</sup>, 晶体生长方面的研究主要集中在提高光产额和辐照硬度两个领域, 能够显著改善  $\text{PWO}$  闪烁性能的方法包括原料提纯、高温退火和三价及五价离子的掺杂等, 其中实施最为便利的是在优化工艺参数的基础上适当使用掺杂剂.

由于  $\text{PWO}$  晶体的光致发光光谱主要由峰值位于 420~440nm 的蓝光和峰值位于 480~520nm 的绿光构成<sup>[2,3]</sup>, 因此位于 420nm 附近的色心吸收带, 不论是由于高能射线所产生的辐照诱导色心吸收, 还是由于掺杂剂和杂质或由于高温退火所引入的非本征色心吸收, 都严重降低晶体主要发光成分蓝光的发射强度. 辐照诱导色心和生长态的非本征色心在稳定性上存在很大的差异, 前者在 250°C 左右退火可以得到有效地消除, 而后者即使在高温下也能稳定存在.

$\text{Y}^{3+}$  离子有效分凝系数略小于 1, 能有效地补偿生长过程中由于  $\text{PbO}$  的挥发而逐渐增多的点缺陷或缺陷簇, 是目前所广泛采用的掺杂剂. 在空气气氛中用改进 Bridgman 法生长的小部分  $\text{Y}^{3+}$  离子掺杂  $\text{PWO}$ , 存在显著的 420nm 色心吸收带, 其色心稳定性与前面提到的非本征色心和辐照诱导色心均不相同: 在室温至 300°C 左右的温度段, 吸收随退火温度的

收稿日期: 2001-10-12, 收到修改稿日期: 2001-11-09

基金项目: 国家自然科学基金 (59932002)

作者简介: 张 昕 (1970-), 男, 博士.

提高而加剧；低剂量  $^{60}\text{Co}\gamma$  射线或紫外线辐照后，该色心被“漂白”，同时晶体辐照后光产额升高。

由于晶体辐照前后的透过谱在 420nm 波段有明显的变化，以往的研究结果认为该现象与 PWO:  $\text{Y}^{3+}$  晶体中存在的 420nm 色心吸收带的稳定性有关，并推测其起因是由于晶体中的间隙氧离子。本文在大量实验的基础上，挑选了几种有代表性的掺杂样品，通过比较实验说明该现象只存在于含  $\text{Y}^{3+}$  离子的 PWO 晶体中；并从熔体化学组成的角度出发，研究了 PWO:  $\text{Y}^{3+}$  晶体光产额和辐照硬度稳定性问题，进一步明确了该现象的起因。

## 2 实验

晶体用改进 Bridgman 法生长，生长方向为结晶学 C 轴方向。掺杂离子和浓度、样品尺寸、退火历程和实验退火温度详见表 1。晶体退火及辐照实验的步骤为：退火 → 测试（晶体透过谱）→ 辐照 → 测试。其中样品 LS-1 和 LS-2 为相同原料生长，切自晶棒的相同部位，退火实验先后在  $50^\circ\text{C}$ (24h)、 $150^\circ\text{C}$ (10 h) 和  $250^\circ\text{C}$ (10 h) 条件下进行，辐照源为  $^{60}\text{Co}\gamma$  射线。

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

Crystal ID	Dopants/Amount /at. ppm	Location	Annealing history	Annealing treatment	Dimension /mm <sup>3</sup>
243-1	undoped	Top	$880^\circ\text{C}/48\text{h O}_2$	$50^\circ\text{C}/48\text{h}$	$26\times 25\times 80$
243-3		Bottom	rich atmosphere		$24\times 22\times 80$
344-1	Sb/1000	Top	No	$100^\circ\text{C}/12\text{h}$	$26\times 25\times 80$
344-2		Bottom			$24\times 22\times 80$
232-1	$\text{La}^{3+}/300$	Top	$880^\circ\text{C}/48\text{h O}_2$	$100^\circ\text{C}/12\text{h}$	$26\times 25\times 80$
232-3		Bottom	rich atmosphere		$24\times 22\times 80$
280-1	$\text{La}^{3+}/\text{Sb}$	Top	No	$100^\circ\text{C}/12\text{h}$	$26\times 25\times 80$
280-2	50/600	Bottom			$24\times 22\times 80$
355-1	$\text{Y}^{3+}/\text{Sb}$	Top	$880^\circ\text{C}/48\text{h O}_2$	$50^\circ\text{C}/48\text{h}$	$26\times 25\times 80$
355-3	140/600	Bottom	rich atmosphere	$300^\circ\text{C}/8\text{h}$	$24\times 22\times 80$
382-1	$\text{Y}^{3+}/\text{Sb}$	Top	No	$100^\circ\text{C}/12\text{h}$	$26\times 25\times 80$
382-3	100/800	Bottom			$24\times 22\times 80$
420-1	$\text{Y}^{3+}/150$	Top	No	$450^\circ\text{C}/10\text{h}$	$26\times 25\times 80$
420-3		Bottom			$24\times 22\times 80$
LS-1	$\text{Y}^{3+}/150$	Top	No	Described in paper	$25\times 25\times 185$
LS-2	$\text{Y}^{3+}/150$	Top	No	Described in paper	$25\times 25\times 185$

晶体透过谱的测试采用岛津 SHIMAZU-2501 型分光光度计，精度为  $\pm 0.002$  abs，狭缝宽度 5nm；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  $20^\circ\text{C}$ ；辐照源为 1000W 高压汞灯（辐照功率

$1.45 \times 10^{-3} \text{W/cm}^2$ , 峰值波长 325nm) 和  $^{60}\text{Co}\gamma$  射线 (剂量率为 35rad/h 和 3500rad/h), 侧面辐照, 高压汞灯辐照时间为 20min,  $^{60}\text{Co}\gamma$  射线为 70h (其中 LS-1 和 LS-2 在  $150^\circ\text{C}$  退火后剂量率为 35rad/h 辐照时间为 94h). 除特别说明外, 晶体样品辐照源均为高压汞灯, 主量分析采用 XRF 方法测试.

### 3 实验结果和讨论

不同温度退火的样品辐照前后样品的诱导色心吸收谱由图 1 给出, 其中样品 355 在图 1(c) 中为  $50^\circ\text{C}/48\text{h}$  退火后 UV 辐照的诱导色心吸收谱, 图 1(d) 中为  $300^\circ\text{C}/8\text{h}$  退火后  $^{60}\text{Co}$

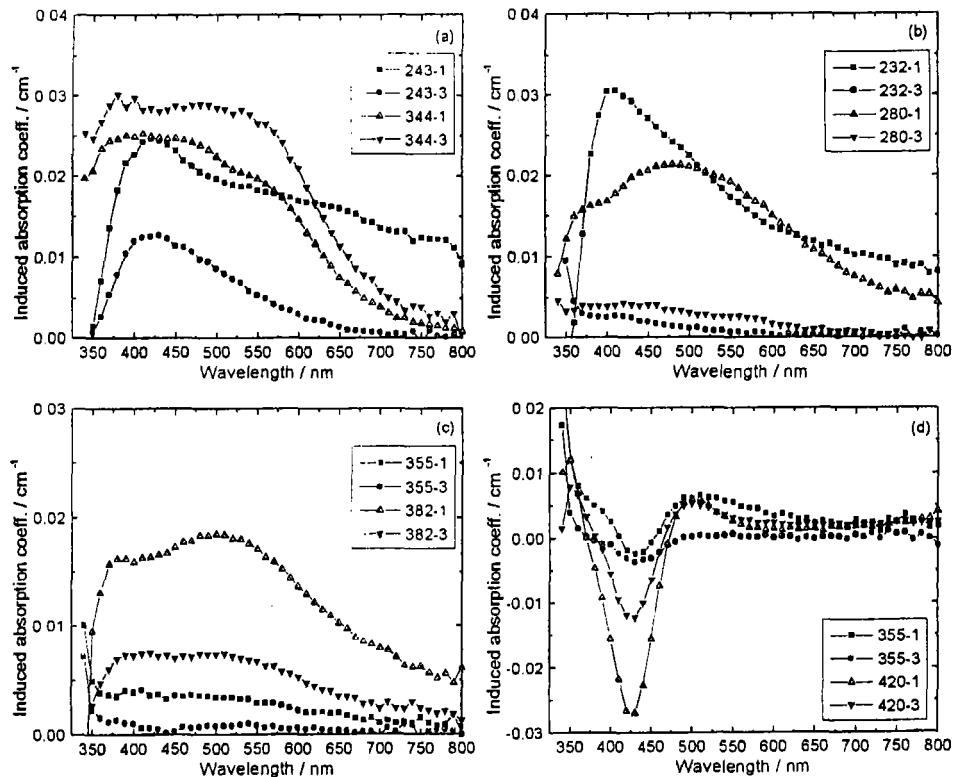


图 1 晶体退火后辐照诱导色心吸收谱

Fig. 1 Absorption spectra of the samples undergo annealing and irradiation

辐照 (剂量率 35rad/h $\times$ 70h) 的诱导色心吸收谱. 除样品 355 和 420 以外, 晶体中温 ( $300^\circ\text{C}$  左右) 退火处理后的诱导色心吸收谱均与低温退火后的相近, 故未在图中给出. 从图中可以看出, 纯晶体的抗辐照能力较差, 因此需作高温富氧退火提高其辐照硬度; 生长态 Sb 掺杂晶体的抗辐照能力同样较差, 并且由于掺杂使晶体存在显著的 420nm 吸收带, 因此一般 Sb 掺杂晶体后期的高温富氧退火能同时提高辐照硬度和缓解晶体顶部严重的 420nm 吸收带;  $\text{La}^{3+}$  离子由于分布极不均匀, 顶端和晶种端辐照诱导色心吸收系数差异很大, 同时  $\text{La}^{3+}$  引入了无辐射复合中心而降低了晶体的光产额, 因此在实际大尺寸晶体生长中已不再采用;  $\text{La}^{3+}/\text{Sb}$  双掺是希望两者能有效补偿晶体底部和顶部的缺陷, 但效果并不理想. 比较相同晶体顶、底端的实验结果可以看出, 一般顶端抗辐照能力较差, 这是由于在生长过程中  $\text{PbO}$

的挥发导致沿生长方向点缺陷或缺陷簇的逐渐增多,在实际生长过程中可在熔体中适当补充 PbO.

在图 1(d) 中,  $Y^{3+}$  单掺 (样品 420) 和  $Y^{3+}/Sb$  双掺的样品 (样品 355) 在中温退火处理后诱导色心吸收系数在 420nm 波段附近为负值, 由于光学透过率变化的波段与 PWO 发光的蓝光带重叠, 所以辐照后光产额是升高的. 实际上该现象首次是在  $Y^{3+}/Sb$  双掺晶体中发现

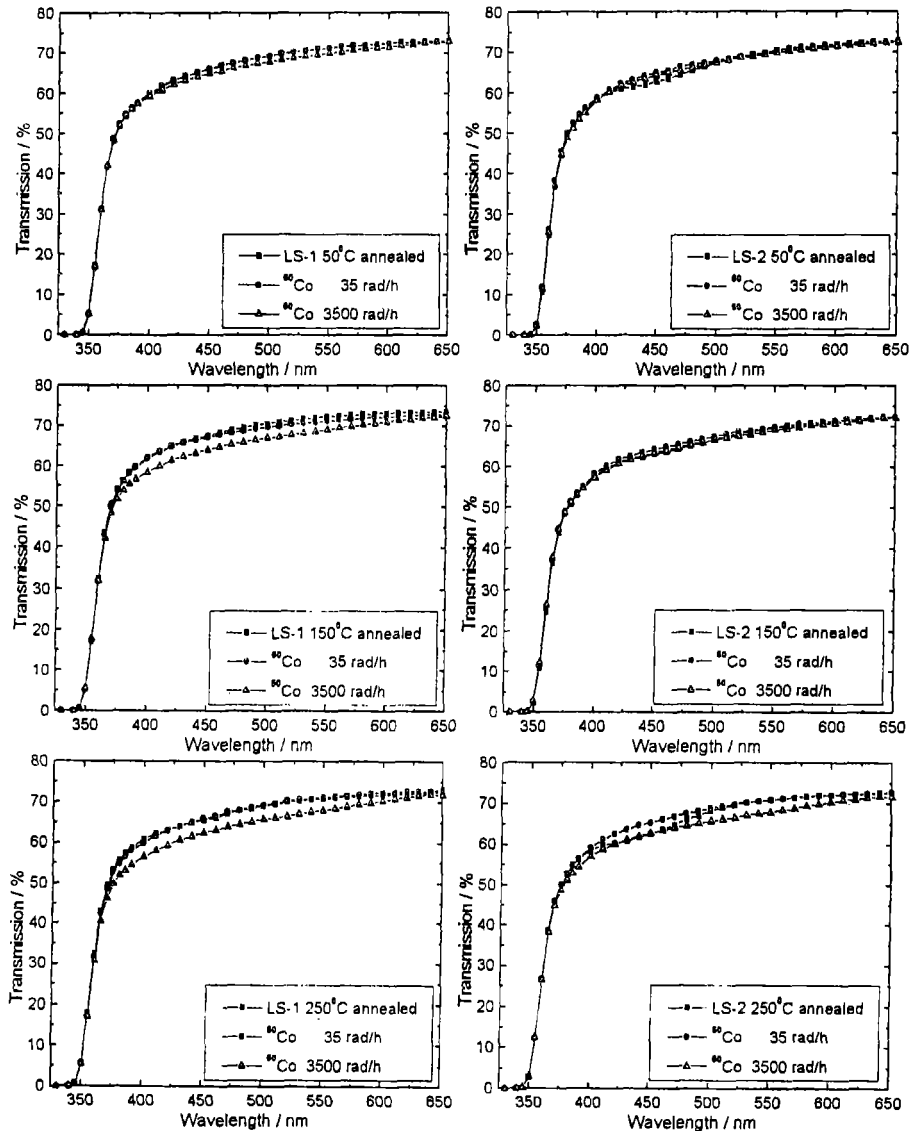


图 2 不同温度退火及辐照后晶体透过率的比较

Fig. 2 Transmission spectra of the samples after annealing and irradiation

的 [4], 和  $Y^{3+}$  离子单掺的晶体类似, 同样只有部分  $Y^{3+}/Sb$  双掺晶体表现出该现象 ( $Y^{3+}/Sb$  双掺的样品 382 的辐照行为正常). 根据已得到的实验结果, 辐照后晶体的发射光谱中未出现新的发光峰, 只是发射强度在 380~500nm 波段有所增强 [5], 而高能射线不影响 PWO 晶体的发光机制, 辐照后晶体光产额的降低主要是由于色心的产生而导致的吸收带 [6], 因此辐照

后光产额升高与辐照诱导色心吸收系数在 420nm 波段为负值有关.

不同温度退火及辐照后, 样品 LS-1 和 LS-2 的光产额由表 2 给出, 其光学透过率的变化由图 2 给出. 与 LS-1 相比较,  $50^\circ\text{C}$  退火后 LS-2 的 420nm 吸收带较为明显, 35rad/h 和 3500rad/h 剂量率辐照条件下光产额显著升高, 而 LS-1 表现正常的辐照行为; 在 150 和  $250^\circ\text{C}$  退火后 LS-2 也存在同样现象, 即存在 420nm 吸收带的  $\text{Y}^{3+} : \text{PWO}$  晶体一般辐照后光产额升高, 而 LS-1 始终表现为辐照后光产额降低. 样品 LS-1 和 LS-2 的顶部急冷料的 XRF 主量分析结果列于表 3 中, 其中 LS-1 顶部  $\text{PbO}/\text{WO}_3$  比接近化学计量比; 而 LS-2 的结果表明在该晶体的结晶后期, 熔体是明显偏铅的, 在生长过程中  $\text{PbO}$  容易挥发<sup>[7]</sup>, 因此可能在初始熔体中为防止组分挥发而过量地补充了  $\text{PbO}$ .

Kobayashi 认为在未掺杂  $\text{PWO}$  中  $V_{\text{Pb}}$  的浓度  $<1000\text{a.t.ppm}$ .<sup>[8]</sup> 铅空位 ( $V_{\text{Pb}}$ ) 的浓度从晶种端至顶端是逐渐增多的. 考虑到 Czochralski 法和改进的 Bridgman 法工艺上的差异, 后者生长晶体时  $\text{PbO}$  的挥发得到较好的抑制, 因此在初始熔体中补充  $\text{PbO}$  的量应较前者少一些. 正如前所述, 在初始熔体中补充一定量的  $\text{PbO}$  的方法对抑制 350nm 本征色心吸收带有一定帮助, 配合后期高温富氧退火工艺显著地改善了纯晶体的辐照硬度. 对于  $\text{Y}^{3+} : \text{PWO}$  晶体, 由于  $\text{Y}^{3+}$  有效分凝系数略小于 1, 因此晶体顶端是  $\text{Y}^{3+}$  离子的富集区, 底端由于晶种的影响含量稍低.

表 2 晶体样品不同温度退火及辐照后光产额测试结果

Table 2 Light yield (tested at  $20^\circ\text{C}$ , 100 ns, p.e./MeV) results of the samples after annealing and  $^{60}\text{Co}$  irradiation at the dose rate 35 and 3500 rad/h

Annealing temperature	Crystal ID	Annealed	Doserate 35 rad/h	Light yield change/%	Doserate 3500 rad/h	Light yield change/%
$50^\circ\text{C}$	LS-1	11.0	10.6	-3.6	8.2	-25.5
	LS-2	8.3	9.6	+15.7	9.1	+9.6
$150^\circ\text{C}$	LS-1	11.8	9.7	-17.8	7.8	-33.9
	LS-2	9.1	9.6	+5.5	7.3	-19.8
$250^\circ\text{C}$	LS-1	10.6	10.1	-4.7	6.9	-34.9
	LS-2	8.1	9.4	+16.0	6.0	-25.9

表 3 样品顶端急冷料的 X 射线荧光主量分析

Table 3 XRF analyses of the  $\text{PbO}$  and  $\text{WO}_3$  contained in the top of the samples

Samples ID		$\text{PbO}/\%$	$\text{WO}_3/\%$
LS-1	Top	49.01	50.99
LS-2	Top	49.42	50.58
Stoichiometry ratio		49.05	50.95

$\text{Y}^{3+}$  离子掺杂已能有效地抑制 350nm 本征色心, 因此生长  $\text{PWO} : \text{Y}^{3+}$  晶体时只能适当地在初始熔体中补充  $\text{PbO}$ .  $\text{PWO}$  晶体生长过程中, 粉料经固相反应合成多晶料的工序是在空气气氛中进行, 因此多晶料中应含有微量的氧. 在沿晶体的生长方向上特别是  $\text{Y}^{3+}$  离子富集的晶体顶端, 如果  $\text{Y}^{3+}$  离子的浓度和  $V_{\text{Pb}}$  的浓度相比差别很大, 可能产生缺陷簇有

如下两种形式： $[(Y_{Pb}^{3+})^{\bullet}-V_{Pb}^{\prime\prime}+hole]$  和  $[2(Y_{Pb}^{3+})^{\bullet}-O_i^{\prime}]$ ；同时  $Y^{3+}$  离子的富集和  $V_{Pb}$  的缺乏也易造成熔体呈微正电环境，不利于熔体中微量氧的排除，可能使其直接以  $[O_i^{\prime}+2holes]$  形式进入晶体。

对于  $[(M_{Pb}^{3+})^{\bullet}-V_{Pb}^{\prime\prime}+hole]$  形式的缺陷簇，以此为团簇进行的电子结构的计算<sup>[9]</sup> 结果显示： $La^{3+}$ 、 $Y^{3+}$  和  $Sb^{3+}$  离子的掺杂都会使  $WO_4^{2-}$  的禁带宽度变小，三种离子在能带中的分布存在很大差异； $La5d_{3/2}$  轨道处在离费米面约 5eV，而  $Y5d_{3/2}$  处在导带的最底处， $Sb5p$  轨道整个都在禁带内。因此从态密度分布来看， $La^{3+}$  对 PWO 晶体的发光无敏化作用，而  $O2p$  上的电子跃迁到  $Y5d_{3/2}$  或  $Sb5p_{3/2}$  轨道上后，可能转移至  $WO_4^{2-}$  基团或其他发光中心，对 PWO 的发光起敏化作用。如果形成  $[2(Y_{Pb}^{3+})^{\bullet}-O_i^{\prime}]$  缺陷簇，正如已得到的实验结果，间隙氧对晶体的绿光有敏化作用。另外如果形成  $[O_i^{\prime}+2holes]$  缺陷簇，它可能对应于晶体中亚稳态的 420nm 吸收带，受低剂量率辐照后空穴心得以“漂白”，故辐照后晶体在 420nm 波段附近的光学透过率提高，同时如前所述存在间隙氧对绿光的敏化。这些推测被本文中的 XRF 结果所佐证，熔体中补充一定量的 PbO 对于抑制 350nm 本征色心吸收带是必须的，但 PbO 过量对  $Y^{3+}$ ：PWO 晶体闪烁性能的稳定性有害，特别是会产生晶体中 420nm 色心吸收带。

基于以上讨论，不难看出，在 PWO： $Y^{3+}$  晶体中除在初始熔体中适当补充 PbO 以外，为避免在结晶阶段熔体呈微正电环境，应当采用其他掺杂剂的方法以抑制闪烁性能不稳定的现象，该掺杂剂所起的作用是：使  $V_{Pb}$  能和缺陷  $(Y_{Pb}^{3+})$  (结合成为  $[2(Y_{Pb}^{3+})^{\bullet}-V_{Pb}^{\prime\prime}]$  缺陷簇，抑制间隙氧的产生。作用机理是：如四价离子掺杂占据  $W^{6+}$  的亚晶格位，可产生新的由  $V_O$  作为电荷补偿负电缺陷，本因由  $V_O$  作为电荷补偿的  $V_{Pb}$  转而与  $(Y_{Pb}^{3+})$  (结合；或者造成熔体的微负电环境，加上工艺上的排杂手段使氧离子难以进入间隙位。但该掺杂剂还应满足以下要求：首先，其有效分凝系数必须远小于 1，较小的掺杂量可以有效地作用于  $Y^{3+}$  离子富集的晶体顶部，同时在晶体的底部和中部含量极少不至于影响晶体其他方面的性能，如光产额及发光的快慢分量比；其次，一定量的掺杂剂不对晶体的光学透过率和辐照硬度产生很大的影响。

## 4 结论

低剂量辐照后光产额的升高现象只存在于含  $Y^{3+}$  离子的 PWO 晶体中，起因于晶体顶端  $Y^{3+}$  离子的富集而导致产生  $[2(Y_{Pb}^{3+})^{\bullet}-O_i^{\prime}]$ 。为此可选择一种使熔体呈负电性的掺杂剂，其作用机理是排除间隙氧离子，或者其占据晶格位后与  $V_O$  进行电荷平衡，从某种程度上增加  $V_{Pb}$  的浓度，目的是使  $V_{Pb}$  能和缺陷  $(Y_{Pb}^{3+})$  (结合成为  $[2(Y_{Pb}^{3+})^{\bullet}-V_{Pb}^{\prime\prime}]$  缺陷簇。

## 参考文献

- [1] Lecoq P, et al. *Nucl. Instr. Meth.*, 1995, A **365**: 291-298.
- [2] W. van Loo. *Phys. Stat. Sol.*, 1975, (a) **27**: 565-574.
- [3] W. van Loo. *Phys. Stat. Sol.*, 1975, (a) **28**: 227-235.
- [4] Qu Xiangdong. Thesis for the Doctor Degree, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2001. 124.
- [5] 张 昕, 等 (ZHANG Xin et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (5): 931-937.

- [6] Auffary E, *et al.* Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application( SCINT'95), Delft, 1995. 282.
- [7] Annekov A N, *et al.* *Phys. Stat. Sol.*, (a) 1998, **170**: 47-62.
- [8] Kobayashi M, *et al.* *Nucl. Instr. Meth.*, 1999, **A 434**: 412-423.
- [9] 童宏勇. 钨酸铅晶体及其缺陷电子结构的研究. 同济大学硕士论文, 2001. 66.

## Relationship between Melt Composition and Stability of Scintillation Properties of $\text{PbWO}_4: \text{Y}^{3+}$ Crystals

ZHANG Xin, LIAO Jing-Ying, XIE Jian-Jun, SHEN Bin-Fu,

SHAO Pei-Fa, NI Hai-Hong, LI Chang-Quan, YIN Zhi-Wen

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

**Abstract:** The light yield of some  $\text{Y}^{3+}$  doping  $\text{PbWO}_4$  crystals increases after low dose rate irradiation, and the radiation hardness is sensitive to annealing temperature. In this study, the experiments among Sb,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  doping and  $\text{La}^{3+}/\text{Sb}$ ,  $\text{Y}^{3+}/\text{Sb}$  co-doping PWO crystals were carried out, the composition of the melt in the top of the crystals was also measured by the XRF method. The experimental results show that this exceptional behavior only exists in PWO crystals containing  $\text{Y}^{3+}$  ions. In addition those crystals have 420nm absorption band in optical transmission spectra. In the processes of PWO crystal growth by the modified Bridgeman method, it is salutary to keep the melt in a negative charge environment, thus preventing the formation of interstitial oxygen. Integrating with the data obtained, the mechanism of this phenomenon was discussed, and the principles of choosing dopants to suppress it were also brought forward.

**Key words** lead tungstate; doping; light yield; melt; radiation hardness