

# 退火处理对 $\text{PbWO}_4$ 晶体闪烁性能的影响\*

廖晶莹 沈炳孚 邵培发 殷之文  
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文报道了用改进的坩埚下降技术生长  $\text{PbWO}_4$  晶体经退火处理后, 对 X 射线激发发射谱、透过谱以及抗辐照损伤能力的影响. 指出  $\text{PbWO}_4$  晶体在适合的富氧气氛环境和温度制度下经退火处理后, 闪烁性能及抗辐照能力明显得到改善.

关键词  $\text{PbWO}_4$  晶体, 闪烁性能, 退火程序  
分类号 O 731

## 1 引言

由于  $\text{PbWO}_4$  (PWO) 晶体具有高密度 ( $8.3\text{g}/\text{cm}^3$ )、短辐射长度 ( $0.89\text{cm}$ )、快的衰减时间、好的时间分辨率和极高的能量分辨率, 能满足高能物理和核物理作为快速闪烁探测器的要求<sup>[1]</sup>, 因此, 欧洲核子研究中心 (CERN) 选择它作为大型强子对撞机 (LHC) 精密电磁量能器的闪烁材料<sup>[2]</sup>.

在 LHC 中将要承受  $1\text{krad}/\text{day}$  剂量率的高能射线的辐射, 在这样严酷的环境下, 要保持量能器有较好的能量分辨率和稳定的光输出, 就必须对晶体的耐辐照能力提出更高的要求. 近年来对 PWO 晶体的闪烁机理、受辐照损伤机理、辐照损伤所引起的效果等作了许多研究<sup>[3~5]</sup>, 研究表明晶体受辐照没有引起闪烁机理的变化. 光输出的降低只是由于辐照诱导吸收, 即色心形成. 辐照损伤的程度仅与辐照剂量率有关.

PWO 晶体的闪烁性能是由于  $\text{Pb}^{2+}$  敏化规则的  $\text{WO}_4^{2-}$  心和非规则的  $(\text{WO}_3+\text{F})$  心的发光产生的<sup>[6]</sup>, 但 PWO 晶体的光学和闪烁性能对它的生长条件以及生长后的处理条件十分敏感<sup>[7]</sup>, 微小的条件变化将可能引起晶体性能的重大变化. 不仅使不同晶体性能有差异, 甚至同一根晶体沿长度方向的闪烁参数也有较大差异, 给使用的一致性带来困难. 其原因这是由于 PWO 晶体结构的特殊性, 以及氧化物晶体常存在氧缺位, PWO 晶体生长过程中 Pb 更易挥发而出现阳离子空位  $V_{\text{Pb}}$  等<sup>[8]</sup>. Korzhik 也指出由于上面的原因, 在 PWO 晶体中将产生  $(\text{WO}_3+\text{F})+\text{Pb}^{2+}$  和  $(\text{WO}_3+V_{\text{Pb}}+V_{\text{O}})+\text{Pb}^{2+}$  缺陷. 这些结构点缺陷对 PWO 晶体闪烁性能起重要影响.

本文从改善 PWO 晶体结构点缺陷的愿望出发, 着重研究氧缺位对 PWO 晶体闪烁性能的影响, 采用多种退火条件改变 PWO 晶体中氧缺位状态, 以探索改善晶体性能的途径. 实验结果证明, 适合的退火条件使 PWO 晶体抗辐照损伤能力和闪烁性能明显提高, 已能满足 LHC 使用要求.

\* 1998-05-25 收到初稿, 1998-06-25 收到修改稿

## 2 实验和结果

### 2.1 样品制备

生长晶体使用原料为 99.99% 高纯度的 PbO 和 WO<sub>3</sub> 粉料,按化学计量精确配比,仔细混合,采用改进了的坩埚下降法,用铂作坩埚,生长得到无色透明的、大尺寸 PbWO<sub>4</sub> 晶体,生长后的晶体在一定温度制度和气氛环境下进行退火处理,经机械加工和光学抛光成长方体或锥体之后对晶体的各种性能进行测试,如 X 射线激发发射谱、透过光谱和受 Co<sup>60</sup> 的  $\gamma$ -射线辐照的抗损伤能力.

### 2.2 X 射线激发发射谱

形状为锥形,尺寸为 19<sup>2</sup>×230×23<sup>2</sup>mm<sup>3</sup> 的几根晶体经相同温度程序,同样的保温时间,在真空、氩、空气和富氧不同气氛环境下作退火处理.真空退火是在 1.33×10<sup>-2</sup>Pa 的真空度下进行;氩气氛退火是先将密闭的退火炉膛抽真空到 1.33×10<sup>-2</sup>Pa 时,加氩气到 1 个大气压,再次抽真空到 1.33×10<sup>-2</sup>Pa 之后加氩气到 1 个大气压,密闭炉膛,对晶体进行退火;空气气氛下退火炉膛不密闭,置于自然大气下对晶体退火;富氧气氛与空气气氛相似,只是在晶体退火过程中以一定的流量,连续不断地将氧气通进炉膛,即在富氧的空气中进行晶体退火.图 1 所示为上述不同气氛退火晶体的 X 射线激发发射谱.

由图 1 表明,不同气氛退火的晶体的 X 射线激发发射谱的峰值位置将是不同的.

它们按真空、氩气、空气、富氧气氛退火的顺序从 430nm 左右逐渐向长波方向移动,随着气氛中含氧量的增加,发射光谱中含绿光的成分增加了.

### 2.3 晶体透过光谱性能

晶体的透过率能一定程度上反映晶体的闪烁发光性能,而受射线辐照后透过率的降低情况也相对地反映了晶体的抗辐照损伤能力.从 28mm×28mm×250mm 的一根晶棒上经切割、细磨、抛光得到两块 20mm×20mm×50mm 晶体,它们经相同温度程序、但不同的气氛环境下作退火实验, SIC115-1 是在富氧气氛中, SIC115-2 是在大气环境中进行退火.退火后沿晶体 50mm 长度的透过率和受 2krad 剂量的 Co<sup>60</sup> $\gamma$  射线辐照后的透过率变化示于图 2.由实验结果可得到:富氧气氛中退火的晶体在受射线辐照前有较好的透过率,两块晶体受

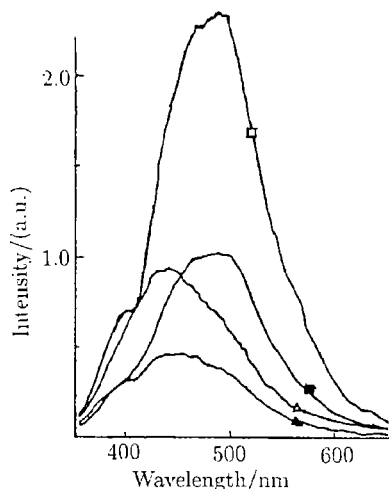


图 1 不同气氛下退火 PWO 晶体的 X 射线激发发射谱

Fig. 1 X-ray excited emission spectra of PWO crystals annealed under different atmosphere

△: vacuum; ▲: argon; ■: air; □: oxygen

2krad 剂量辐照后, 从 370nm 开始透过率都有所下降, 但 SIC115-1 比 SIC115-2 下降较少, 有较好的抗辐照损伤能力.

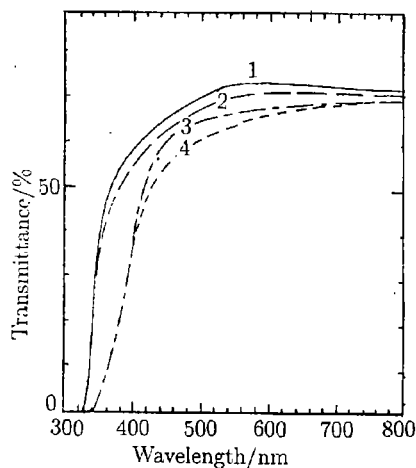


图 2 不同气氛退火 PWO 晶体受  $\text{Co}^{60}$  辐照前后的透过光谱

Fig. 2 Longitudinal transmission spectra of PWO crystal before and after  $\text{Co}^{60}$  irradiation with 2krad dose for sample SIC 115-1 (oxygen-rich annealed) and SIC 115-2 (air annealed)

1. SIC 115-1 before irr.;
2. SIC 115-1 after irr.;
3. SIC 115-2 before irr.;
4. SIC 115-2 after irr.

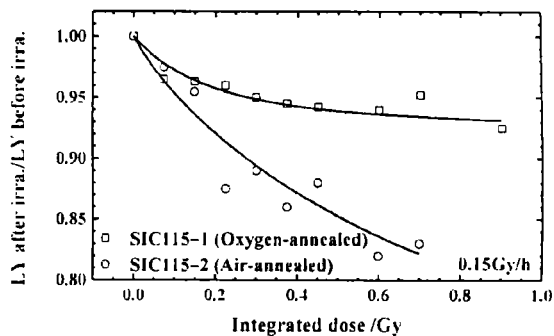


图 3 不同气氛退火 PWO 晶体受  $\text{Co}^{60}$  辐照光产额的相对降低

Fig. 3 Relative light yield loss for the crystals irradiated with  $\text{Co}^{60}$  at 0.15Gy/h. SIC 115-1 oxygen-rich annealed and SIC 115-2 air annealed

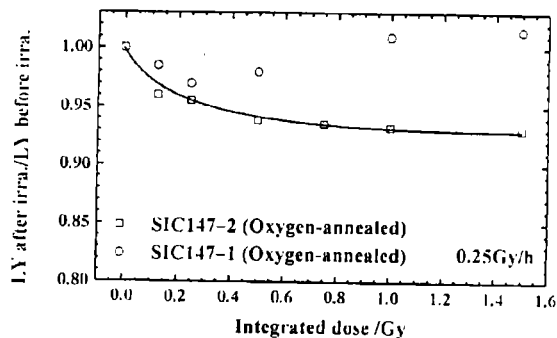


图 4 同样富氧气氛不同温度制度退火 PWO 晶体受  $\text{Co}^{60}$  辐照光产额的相对降低

Fig. 4 Relative light yield loss of two crystals from the same ingot, irradiated with  $\text{Co}^{60}$  at 0.25Gy/h and oxygen annealed under different conditions

## 2.4 晶体抗辐照能力

在 CERN 的 LHC 中, PWO 将要承受高剂量辐照, 因此要求晶体必须有高的抗辐照能力. 为改善 PWO 晶体的抗辐照能力, 经反复实验探索得出: 它与退火条件息息相关. 如经不同气氛退火处理后的 SIC115-1 和 SIC115-2 这两块晶体, 受 0.15Gy/h 剂量率的  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$  射线辐照后光产额 (LY) 的降低与剂量的关系如图 3 所示. 曲线表明, SIC115-1 在剂量达到 0.60Gy 后损伤已趋于饱和了, 而 SIC115-2 的抗辐照能力明显比 SIC115-1 差, 说明在富氧气氛中退火处理有助于改善晶体的抗辐照损伤能力.

但晶体抗辐照损伤能力的改善除与退火的气氛有关外, 也与退火程序, 即保温温度和保温时间有关. SIC147-1 和 SIC147-2 为同一根晶棒上切取 20mm×20mm×50mm 的两块晶体, 经相同富氧气氛、相同保温温度、但不同的保温时间, 退火处理后受 0.25Gy/h 剂量率的 Co<sup>60</sup>γ 射线辐照, 其光产额下降与剂量的关系如图 4 所示. 图 4 表明, SIC147-1 的退火条件比 SIC147-2 更优越. SIC152-1 和 SIC152-2 为同一根晶棒上切取的两块晶体, 以及 SIC153 都为 20mm×20mm×50mm 大小, 并采用与 SIC147-1 相同的退火程序处理. 当它们经受 0.25Gy/h 剂量率的 Co<sup>60</sup>γ 射线辐照时, 光产额下降与剂量率的关系如图 5 所示. 从曲线得到晶体受辐照后光产额相对下降都仅为 2% 左右, 表明采用这个退火程序能重复得到抗辐照性能优越的结果.

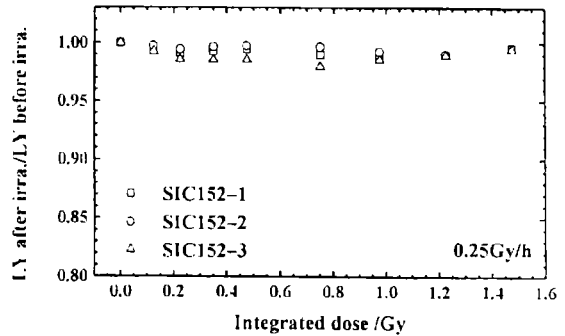


图 5 在最佳条件下退火 PWO 晶体受 Co<sup>60</sup> 辐照光产额的相对降低

Fig. 5 Relative light yield loss of PWO crystals irradiated with Co<sup>60</sup> at 0.25Gy/h and oxygen annealed in the optimized way

### 3 讨论

上面的结果可知, 退火条件对 PbWO<sub>4</sub> 晶体闪烁和抗辐照性能有很大影响. 曾采用透射电子显微镜以及能量色散谱 (Energy Dispersive Spectra, EDS) 分析晶体在富氧气氛退火前后的氧、铅、钨的比例<sup>[9]</sup>, 经富氧气氛条件下退火, 氧可能进入 PbWO<sub>4</sub> 的晶格点阵, 使晶体氧缺位得到一定补偿, 而本文的结果也表明, 在富氧气氛和适合的退火程序下, PbWO<sub>4</sub> 性能有较明显的改善. 经 CERN 的各种性能测试, 认为改善后的这种晶体将能满足大型强子对撞机探测器的使用要求. 同时也表明, PbWO<sub>4</sub> 晶体受 γ 射线辐照引起光损伤的重要原因之一, 可能是因晶体中氧缺位诱导色心形成而产生的. 另外, 根据我们的实验, 退火对 PbWO<sub>4</sub> 晶体氧缺位补偿的程度, 不仅与气氛中富氧程度、温度程序有关, 而且也与晶体的大小, 即截面积和长度有关. 同时与晶体生长时 PbO 易挥发的现象相似, 在退火过程中, 可能晶体表面因铅的挥发, 晶格形成铅离子空位, 从而对晶体性能不利. 因此, 必须更深入地探索适合于各种尺寸和形状 PbWO<sub>4</sub> 晶体的最佳退火条件, 以及抑制铅的逸出.

### 参 考 文 献

- 1 Baryshevsky V G, et. al. *Nucl. Instr. Meth.*, A1992, **332**: 231-234
- 2 Compact Muon Solenoid Technical Proposal CERN/LHCC 94-38 LHCC/p1, 1994
- 3 Zhu R Y, et. al. *Nucl. Instr. Meth.*, A1996, **376**: 319-334
- 4 Korzhik M V, et. al. *Phys. Stat. Sol.*, (a)1996, **154**: 779-788
- 5 Zhu R Y, Proc. *Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT 97)*, Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 1997. 73-90
- 6 Lecoq P, et. al. *Nucl. Instr. Meth.*, A1995, **365**: 291-298

- 7 Zhang M R, *et. al.* In: Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT 97), Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of 1997. 278-281
- 8 廖晶莹等 (LIAO Jing-Ying, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, 12 (3): 286-290
- 9 Yin Z W, *et. al.* In: Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT 97). Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 1997. 191-194

## Influence of Annealing Process on the Scintillation Properties of PWO Crystals

LIAO Jing-Ying SHEN Bing-Fu SHAO Pei-Fa YIN Zhi-Wen

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

### Abstract

This paper described the influence of annealing process on X-ray irradiation excited emission spectra, transmission and radiation hardness of PWO crystals grown by a modified Bridgman method. The results show the scintillation properties and radiation hardness of PWO crystals annealed in the atmosphere with oxygen-rich and suitable temperatures are improved obviously.

**Key words** lead tungstate crystal, scintillation properties, annealing procedure