

氟离子掺杂钨酸铅闪烁晶体的发光特性*

任国浩[†] 陈晓峰 毛日华 沈定中

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

(2009 年 3 月 16 日收到; 2010 年 1 月 8 日收到修改稿)

钨酸铅 (PWO) 晶体是一种综合性能非常优异的无机闪烁晶体, 并且在高能物理研究领域已获得重要应用, 但光输出偏低的缺点严重制约了它在非高能物理领域的应用. 本文采用氟化铅作为掺杂剂, 用 Bridgman 方法生长出了光输出比普通 PWO 晶体高出 2—3 倍的新型 PWO 晶体. 紫外和 X 射线荧光光谱的测试结果表明, 这种新型晶体的发光波长比纯 PWO 晶体红移了大约 134 nm, 即为 553 nm, 衰减时间也从几十纳秒延长到 100 ns 以上, 且光输出随积分时间的增加而增强. 此外, 发射波长和光输出沿晶体生长方向存在明显的位置依赖性, 初期结晶的晶体以 PWO 的本征发光为主, 而后期则以与氟离子有关的缺陷发光为主.

关键词: 钨酸铅, 光输出, 氟离子, 掺杂效应

PACC: 6170R, 7855H

1. 引 言

钨酸铅 (PWO) 晶体具有密度高 (8.26 g/cm^3)、辐射长度小 (0.87 cm)、衰减速度快 (15 ns)、抗辐照损伤能力强、在空气中不潮解、化学性质稳定等优点, 因而被认为是最有使用价值的新型闪烁体. 欧洲核子研究中心 (CERN) 刚刚建成的大型强子对撞机 (LHC) 上的高分辨电磁量能器 (CMS) 即采用 PWO 晶体作为探测材料^[1]. 鉴于 PWO 晶体优异的闪烁性能, 人们已不满足仅仅将其应用于高能物理领域, 而是希望它在低能、低速 γ 射线探测, 尤其是在日益重要的正电子断层扫描仪 (PET) 等核医学诊断技术领域也能够发挥重要的作用. 然而, 与其他已知的典型无机闪烁晶体相比, PWO 晶体的光输出比较低. 尽管随着原料纯度的提高和生长工艺的不断改进, 该晶体的光输出已经由原来的 3.6% 提高到 6.4% (相对锗酸铋 (BGO) 晶体), 绝对光输出可达每 MeV 输出 11—13 个光电子^[2]. 但相对于应用需求而言, 这样的光输出依然不够高. 为此, 国际上已经就如何提高 PWO 的光输出开展了积极的探索. 如, Annenkov 等^[3] 发现 Mo 和 La 双掺杂能使 PWO 晶体的光输出提高 2 倍多, 但伴随着光输出的

提高, 晶体的抗辐照硬度受到削弱, 衰减时间明显增长. Kobayashi 等^[4] 比较详细地总结了 Mo 及其与 Nb, Cd, Sb 等多种元素的单掺、双掺和三掺杂对 PWO 晶体光输出的影响, 发现掺杂虽然会不同程度地提高晶体的光输出, 但光输出与积分时间存在比较强的依赖性. 中国科学院上海硅酸盐研究所自 1994 年开展 PWO 研究以来, 晶体的质量已经有了长足的改善. 在 1994 年仅有约 10% 的晶体的光输出达到每 MeV 输出 10 个光电子, 而最新的统计结果表明, 绝大多数晶体光输出可高达每 MeV 输出 15—20 个光电子. 同时, 为进一步提高 PWO 晶体的光输出, 王绍华^[5] 和刘先才等^[6] 开辟了氟离子 (F^-) 掺杂 PWO 晶体的新途径. 随后, 毛日华等^[7] 和叶崇志等^[8] 又对 PWO 晶体开展了氟和其他离子的双掺杂实验, 取得了非常好的结果. 在他们的工作基础上, 本文对 F^- 掺杂 PWO 晶体的发光均匀性和发光机理开展了进一步的分析和探讨.

2. 实 验

将纯度为 99.99% 的氧化钨 (WO_3) 和氧化铅 (PbO) 按 1:1 的摩尔比精确称量, 充分混合后在大气气氛下烧结成多晶料. 以纯度优于 99.99% 的氟化

* 国家自然科学基金 (批准号: 50672109) 资助的课题.

[†] E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn

铅(PbF_2)晶块作为掺杂剂,掺杂浓度为 $600 \mu\text{g/g}$,与先前合成的 PWO 多晶料混合后装入铂金坩埚.选择优良的 PWO 单晶做籽晶,经 X 射线定向仪精确测定,以 $[001]$ 方向为结晶取向,固定在坩埚底部后再将坩埚整个密封严实.晶体生长采用 Bridgman 方法,先将原料加热到 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的温度,保温足够长时间使其充分熔化,然后以步进马达驱动坩埚按照 1 mm/h 的速度缓慢下降.

所得晶体毛坯为无色透明的方柱体($30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$),经过切割、研磨和抛光后获得的样品尺寸为 $23 \text{ mm} \times 23 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$, $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$.晶体的透光性能是在日本岛津公司生产的 Shimadzu UV-2501 PC 型分光光度仪上进行的.样品的紫外荧光光谱、X 射线激发发射谱和衰减时间谱等闪烁性能是在英国 EDINBURGH-920 型荧光光谱仪上完成的.晶体的伽马射线能谱是由日本滨淞(Hamamazu)公司测试的.

3. 结果与讨论

图 1 给出了 PbF_2 掺杂 PWO 晶体(PWO:F)与未掺杂 PWO 晶体的透射光谱.显然,与未掺杂 PWO 晶体相比, PWO:F 晶体在 $340\text{--}600 \text{ nm}$ 段的透光率有大幅度提高,且越是短波区,提高幅度越大. PWO:F 的吸收边变得非常陡峭,但截止吸收波长依然保持在 335 nm ,并没有因掺杂而发生任何改变.这说明氟掺杂没有改变 PWO 晶体的能带结构,但却减少或消除了禁带中与 400 nm 附近吸收相对应的许多浅能级缺陷.根据 Krutyak 等^[9]对 PWO 所进行的 Pb 蒸气退火和 PbO 补偿实验,PWO 晶体中存在的主要点缺陷是氧空位或空位缔合,它们是造成 PWO 晶体在 400 nm 附近产生光吸收的主要原因.而 F^- 的掺入之所以能够降低晶体在这一波段的光吸收,则应归因于 F^- 对氧空位(V_O)的填充和电荷补偿,从而减少了氧空位的浓度及其造成的光吸收.

图 2 给出了 PWO 和 PWO:F 晶体的紫外荧光光谱,它清楚地显示未掺杂 PWO 晶体的激发和发射波长分别为 310 和 419 nm (见图 2(a)),而 PWO:F 晶体的激发和发射波长分别为 324 和 553 nm (见图 2(b)).两者相比,掺杂 PbF_2 后, PWO:F 晶体的发光主峰位向长波方向移动了 134 nm ,激发波长也向长波方向移动了约 14 nm ,这说明掺杂 PbF_2 后的 PWO 晶体的发光行为出现了新的变化,这种变化既

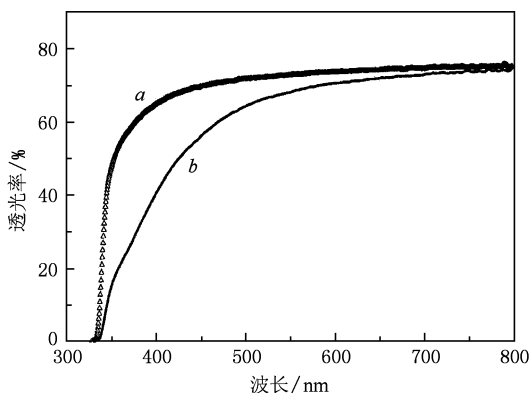


图 1 PbF_2 掺杂和未掺杂 PWO 晶体的透射光谱 曲线 a 和 b 分别代表 PbF_2 掺杂和未掺杂 PWO 晶体

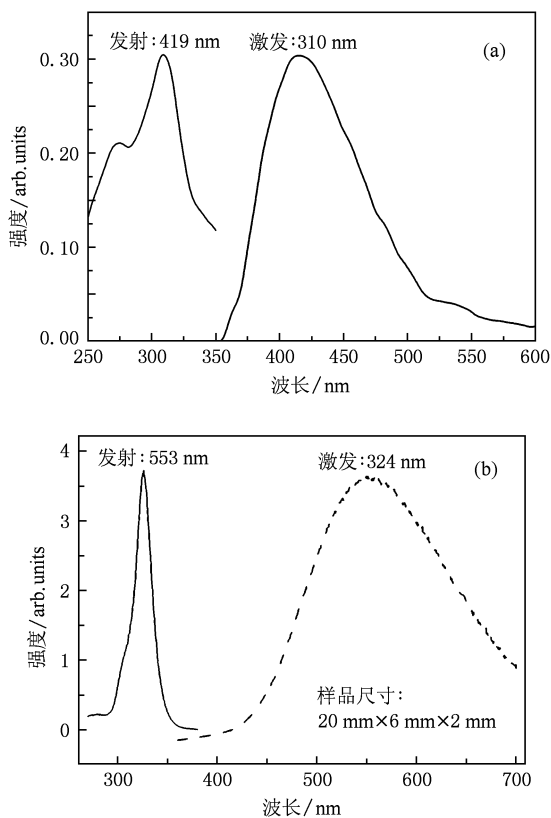


图 2 PWO 和 PWO:F 晶体的紫外激发-发射光谱 (a) PWO, (b) PWO:F

可能是产生了新的发光中心,也可能是原来的发光中心周围出现了重大扰动.

X 射线激发的发射光谱则进一步显示, PWO:F 晶体的发射光谱可分解出两个发光分量,其发光波长分别为 540 和 398 nm ,且 540 nm 发光峰的强度远大于 398 nm 的强度.根据图 2(a)和文献[8],未

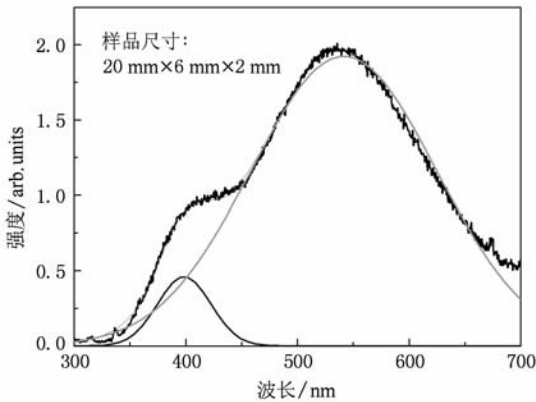
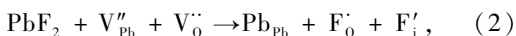
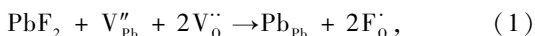


图3 PWO:F 晶体在 X 射线激发下的发射光谱

掺杂或钇掺杂 PWO 晶体 (PWO:Y) 的本征发光波长一般位于 400—430 nm, 该发光通常被归因于 PWO 晶体中钨酸根 $[\text{WO}_4]$ 规则四面体中心的本征发光. 图 2(b) 和图 3 则表明, PWO:F 晶体发射的是绿光或以绿光为主的发射 (540—560 nm). 对于 PWO 晶体中绿光分量的产生机理至今尚未取得统一的认识. Annenkov 等^[3] 和 Nikl 等^[10] 根据自然界中 Mo 元素与 W 元素的共生现象和 Mo 掺杂实验结果, 把绿光分量归因于 PWO 晶体中 Mo 杂质的作用. 但在我们的实验中, PWO:F 和未掺杂 PWO 晶体生长采用的是同一批次的高纯度原料. 此外, Mo 掺杂通常会引起紫外吸收边的红移^[9], 而图 1 中的吸收边则几乎保持不变, 因而可以完全排除 Mo 杂质的影响. Krutyak 等^[9] 则认为含有氧空位缺陷 (F 心) 的 $[\text{WO}_3 + \text{F}]$ 发光中心是造成 PWO 晶体绿光分量的主要原因. 而在 PWO:F 晶体中, 考虑到 F^- 的半径 (1.33 Å) ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 与 O^{2-} 的半径 (1.38 Å) 相差很小 (约 3.6%), F^- 进入 PWO 晶体中最可能占据的位置是氧格位, 形成 F_0^- , 原来的发光中心 $[\text{WO}_4]$ 转变成 $[\text{WO}_3 + \text{F}^-]$ 心, 即受到 F^- 扰动或发生畸变的 $[\text{WO}_3]$ 中心产生了绿光 (即图 2(b) 中的 553 nm 或图 3 中的 540 nm 发射). 但从电荷平衡的角度考虑, F^- 的电价只有 O^{2-} 的一半, 电价的差异一般需通过铅空位 (V_{pb}'') 或让多余的 F^- 进入晶格间隙位置 (F'_i) 来平衡, 所以, 按照点缺陷的表示符号^[11], 从理论上可以书写出两种缺陷反应,



式中, V_{pb}'' 和 V_0 分别代表 PWO 晶体中的铅空位和氧空位, F_0^- 和 F'_i 分别表示占据氧格位和晶格间隙

位置上的 F^- . 现在的问题是, 在实际的掺杂过程中, 究竟进行的是反应 (1) 或是反应 (2) 呢? 从上述缺陷反应方程可以看出, 反应 (2) 中出现了间隙氟离子 (F'_i), 而间隙离子的出现通常会增大晶体的晶胞参数. 根据文献^[12], PWO:F 晶体的晶胞参数 ($a = 5.4652 \text{ \AA}$, $c = 12.051 \text{ \AA}$) 确实比未掺杂 PWO 晶体的 ($a = 5.4619 \text{ \AA}$, $c = 12.045 \text{ \AA}$) 要略大一些, 晶胞参数的增大说明 F^- 可能进入了晶格间隙位置. 此外, 对 PWO 晶体在不同气氛下所进行的退火实验和能带计算结果都表明^[13], PWO 晶体中的 $[\text{WO}_3]$ 缺陷不能产生光发射, 只有“ $\text{WO}_4 + \text{间隙氧离子}(\text{O}_i)$ ”, 即 $[\text{WO}_4 + \text{O}_i]$ 中心才能发射出绿色光. 因此, 我们认为缺陷反应 (2) 更能代表 PbF_2 在 PWO 晶体中的掺杂反应, PWO:F 晶体绿光分量的产生和增强应该与缺陷中心 $[\text{WO}_4 + \text{F}'_i]$ 或 $[\text{WO}_3\text{F} + \text{F}'_i]$ 的出现有关.

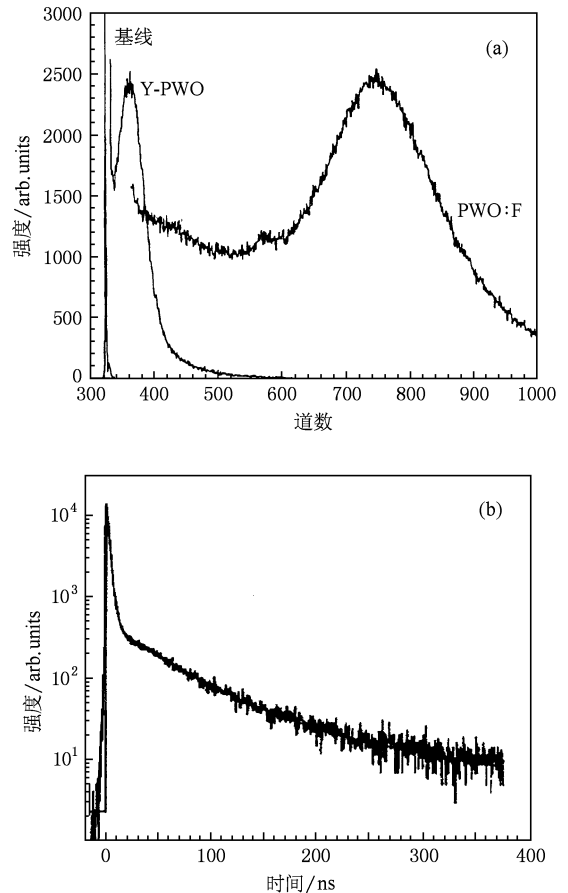


图4 ^{22}Na 源激发下 PWO:F 晶体的多道能谱和光衰减曲线 (a) 多道能谱, (b) 光衰减曲线

以 ^{22}Na 放射性同位素所产生的伽马射线为激发源测试了 PWO:F 的多道能谱图和光衰减曲线 (见图 4), 结果显示, 与我们用常规方法生长的

PWO 晶体(图 4 中的 Y-PWO)相比(360 道), PWO:F 晶体的能谱道数(740 道)是前者的 2 倍多, 表明后者的发光得到明显提高. 根据图 4(b)所示的光衰减曲线, 按照光衰减规律 $J(t) = \sum A_i \exp(-t/\tau_i)$ 可从该曲线拟合出三个不同的衰减常数(括号中的数字为各分量所占的相对百分比): 2.68 ns (57.5%), 47.6 ns(31.0%) 和 183 ns(11.5%). 其中, 前两个发光分量源于 PWO 晶体的本征发光, 而 183 ns 的衰减分量则是以前未曾报道的, 应该是一个与绿光发射相对应的衰减常数.

图 5 给出了一个尺寸为 20 mm × 20 mm × 50 mm 的 PWO:F 晶体沿生长方向分别在三个不同部位所测得的紫外激发-发射光谱. 在结晶开始端(靠近籽晶端), 当用 330 nm 激发时, 可以获得一个发光主峰位于 430 nm 的发射光谱; 而在该样品的中部和尾部, 当用 330 nm 激发时, 获得一个主峰位于 560 nm 的宽发射带, 原先在籽晶端存在的 430 nm 发射峰此时完全消失. 这说明, 在靠近 PWO:F 的籽晶端, 蓝光和绿光同时存在并以蓝光发射为主, 但在晶体的中后端, 随着结晶作用的进行, 本征发光分量(蓝光)迅速萎缩, 发光峰位迅速向绿光方向移动. 根据这两个发光分量对 F^- 掺杂浓度的依赖性^[14], 绿光分量的增强反映出含有氟离子缺陷的发光中心逐渐占据主导位置. 同时也说明 PWO:F 晶体的发光是不均匀的, 这种不均匀性的根源很可能来自 F^- 浓度在 PWO:F 晶体中的不均匀分布.

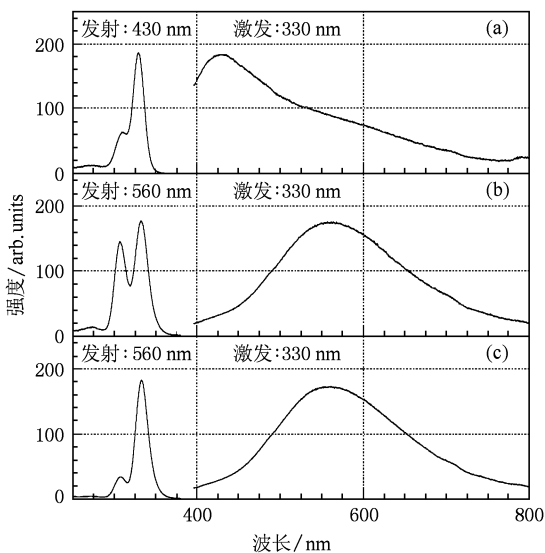


图 5 PWO:F 晶体沿生长轴方向不同部位的激发-发射谱 (a) 籽晶端, (b) 中部, (c) 尾端

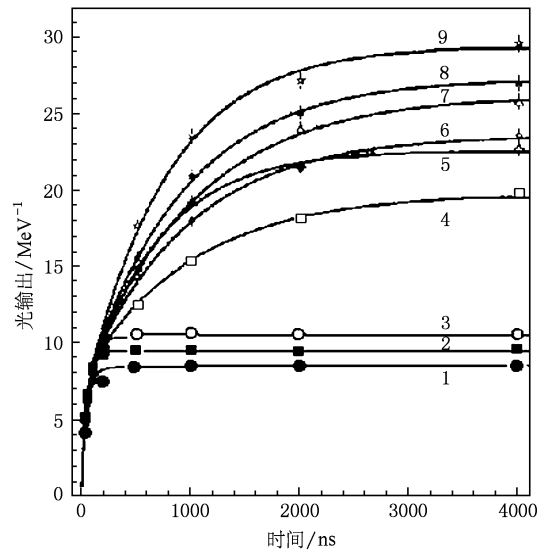


图 6 PWO:F 晶体不同部位的光输出随积分时间的变化

图 6 是沿晶体生长方向从籽晶端向晶体尾端不同部位在不同积分时间下所测试的光输出, 标号 1—9 表示从籽晶端到尾端. 图中显示, 在靠近籽晶端(1—3), 光输出为 8—10 MeV^{-1} , 且基本上不随积分时间的延长而变化, 这说明在靠近籽晶端的位置, PWO:F 晶体的发光仍然是快分量, 属于 PWO 的本征发光; 而随着测试点向尾端移动(4—9), 晶体的发光强度随积分时间的延长而增加, 最高可达 29 MeV^{-1} . 说明晶体后半部分的发光中含有较多的慢成分, 它与 F^- 掺杂所引起的新的发光中心有关, 即氟离子掺杂虽然能够增加晶体总的光输出, 但增加的部分都是慢分量.

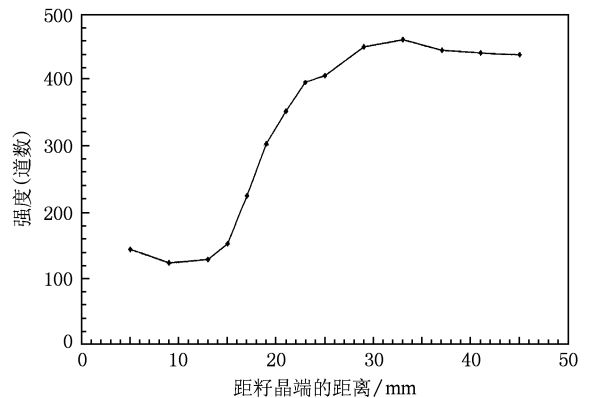


图 7 PWO:F 晶体不同部位的发光强度

对图 5 中所测试的长方柱 PWO:F 晶体样品的五个表面用一层厚度为 100 μm 的聚四氟乙烯膜包覆, 仅留下一个侧面(20 mm × 50 mm 面)为出光面,

使其与型号为 Hamamazu R1306 的光电倍增管耦合. 以放射性同位素¹³⁷Cs 发出的 662 keV 伽马射线为激发源, 将经过准直后的伽马射线沿着晶体的结晶开始端向晶体尾端每隔 3—4 mm 依次辐照一定的时间, 在多道能谱仪上分别测量出样品对应位置的多道能谱峰, 分别记录各次激发所获得的脉冲高度谱, 并且以该多道能谱峰所对应的道数作为衡量晶体光输出的标准. 结果如图 7 所示, 该晶体的光输出从结晶开始端向结晶后期不断提高, 晶体中、后部位的光输出比前部提高三倍多, 最高能够达到 BGO 的 16%, 说明 PbF₂ 掺杂确实能够大幅度提高 PWO 晶体的光输出. 但根据图 4 与图 7 的对应关系, 晶体中、后部位是以绿发光为主, 说明 PbF₂ 掺杂对 PWO 晶体光输出的贡献主要来源于绿发光分量的增强. 由于同一支样品的不同位置存在比较明显的发光不均匀性, 估计这种不均匀性与 F⁻ 在 PWO:F 晶体中的不均匀分布有关. 因为无论是从几何尺寸或是从离子电价考虑, 一价 F⁻ 取代二价 O²⁻ 后必然会在晶体中造成电荷不平衡, 从而使这种取代变得比较困难, 加之氟的蒸气压一般高于氧的蒸气压, 从而使 F⁻ 向晶体中、后部位富集, 造成晶体发光强度沿生长方向越来越高, 最终趋于饱和. 但由于

F⁻ 的掺杂浓度较低, 加之原子量较小, 目前还难以准确测试出 F⁻ 在 PWO 晶体中的含量分布.

4. 结 论

与未掺杂的 PWO 晶体相比, PbF₂ 掺杂能明显提高 PWO 晶体在 340—600 nm 段的透光率, 同时使晶体的发射波长从 419 nm 红移至 553 nm, 光输出提高 2—3 倍, 衰减时间延长到 100 ns 以上, 且光输出随积分时间的增加而增强, 说明增加的这部分光输出具有慢衰减的特征. 因此认为, PbF₂ 掺杂会使 PWO 晶体的发光机理发生改变, 即由纯 PWO 晶体的 [WO₄] 本征发光转化为 [WO₃F + F_i] 或 [WO₃ + F_i] 的缺陷发光. 特别是, 这种发光现象在 PWO 晶体中的分布是不均匀的, 结晶开始端以本征发光为主, 而随着结晶作用的进行, 缺陷发光逐渐增强并最终占据主导地位, 估计 PWO:F 晶体的这种发光不均匀性与氟离子在晶体中的不均匀分布有关.

美国加州理工学院朱人元教授帮助做了样品的紫外荧光光谱测试, 日本滨松公司测试了样品的伽马射线能谱、衰减时间和光输出. 作者在此深表感谢.

- [1] Lecoq P 2005 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **537** 15
- [2] Burachasm S, Apanasenko A, Rinyov B, Ryzhikov V, Katrunov K 2001 *Inter. J. Inorg. Mater.* **3** 1101
- [3] Annenkov A, Borisevitch A, Hofstaetter A, Korzhik M, Ligun V, Lecoq P, Missevitch O, Novotny R, Peigneux J P 2000 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **450** 71
- [4] Kobayashi M, Usuki Y, Ishi M, Nikl M 2002 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **450** 170
- [5] Wang S H 1999 (Ph. D. Dissertation) (Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [王绍华 1999 (博士学位论文) (上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所)]
- [6] Liu X C, Hu G Q, Feng X Q, Huang Y L, Zhang Y X 2002 *Phys. Stat. Sol.* **190** R1
- [7] Mao R H, Qu X D, Ren G H, Shen D Z, Stoll S 2002 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **486** 196
- [8] Ye C Z, Liao J Y, Yang P Z, Xie J J, Luo L, Cao D H 2006

Acta Phys. Sin. **55** 1947 (in Chinese) [叶崇志、廖晶莹、杨培志、谢建军、罗 澜、曹顿华 2006 物理学报 **55** 1947]

- [9] Krutyak N, Gladyshevskii R, Moroz Z, Mudry S, Pashkovskii M, Solskii I 2004 *Radiation Measurements* **38** 563
- [10] Nikl M, Bohacek P, Mihokova E, Solovieva N, Vedda A, Martini M, Pazzi G P, Fabeni P, Kobayashi M, Ishii M 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5041
- [11] Su M Z 1986 *Introduction on Solid Chemistry* (Beijing: Peking University Press) p104 (in Chinese) [苏勉曾 1986 固体化学导论 (北京: 北京大学出版社) 第 104 页]
- [12] Qi Z M, Shi C S, Zhou D F, Tang H G, Liu T, Hu T D 2001 *Physica B* **307** 45
- [13] Feng X Q, Lin Q S, Man Z Y, Liao J Y, Hu G Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 315 (in Chinese) [冯锡淇、林奇生、满振勇、廖晶莹、胡关钦 2002 物理学报 **51** 315]
- [14] Ye C Z, Liao J Y, Shao P F, Xie J J 2006 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **566** 757

Luminescence characteristics of lead tungstate (PbWO_4) scintillation crystal doped with fluorine anions *

Ren Guo-Hao[†] Chen Xiao-Feng Mao Ri-Hua Shen Ding-Zhong

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 16 March 2009; revised manuscript received 8 January 2010)

Abstract

Lead tungstate (PbWO_4 , shorten as PWO) crystal has attracted much interest as a very dense, fast and radiation hard scintillator. However, its application is strongly hampered by its poor light output. At present, great efforts have been devoted to improve the scintillating efficiency of PWO crystals. In this paper, fluorine anions were used as dopant to improve the light output of PWO crystals. The crystals were grown by modified Bridgman method. The charge was obtained from PbO and WO_3 powder with purity of 99.99% and 99.999% respectively. The transmittance spectra measured with a spectrophotometer Shimadzu UV-2501PC reveal that the transmission of PWO:F is much higher than that of undoped PWO, especially in the short wavelength region (330—500 nm). The most significant characteristic of the F-doped PWO is that two emission components can be identified in their photoluminescence spectra, a fast component related to the blue emission (419 nm) and a slow component related to the green emission (553 nm). The measured light yield of PWO:F , based on the pulse height spectra stimulated by ^{137}Cs , is as high as 2 to 3 times of the undoped PWO and meanwhile will be increased with the integration of time gate. This means that the significant contribution to the light yield of PWO may come from the green luminescence. The decay constants excited by ^{22}Na gamma ray can be fitted into three components, they are $\tau_1 = 2.68$ [57.5%], $\tau_2 = 47.6$ [31.0%] and $\tau_3 = 183$ [11.5%]. 88.5% of total scintillating light decays within 50 ns. However, the distribution of light yield along the crystal axis is not uniform, i. e. higher at the tail end than that in the seed end. It is suggested that the blue emission is ascribed to the regular lattice centers, namely $[\text{WO}_4]^{2-}$ and the green one to a defect $[\text{WO}_3 + \text{F}]$ cluster. The significant defects in PWO lattice induced by F-anion should be responsible for the increase of the light yield.

Keywords: lead tungstate, light output, fluorine, doping effect

PACC: 6170R, 7855H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50672109).

[†] E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn