

文章编号: 1000-324X(2002)03-0448-07

$\text{Y}^{3+}:\text{PbWO}_4$ 晶体低剂量辐照行为研究

张 昕, 廖晶莹, 袁 辉, 沈炳孚, 邵培发, 李长泉, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 三价稀土离子 (La^{3+} 、 Lu^{3+} 和 Y^{3+} 等) 掺杂显著地提高了钨酸铅晶体的辐照硬度, 但是部分 Y^{3+} 掺杂钨酸铅晶体表现出特殊的低剂量辐照行为, 即光产额辐照后升高, 并且辐照硬度对退火温度较敏感. 本研究挑选了存在这一现象的 $\text{Y}^{3+}:\text{PbWO}_4$ 晶体, 测试不同温度的退火处理对晶体透过率、光产额和辐照硬度的关系, 发现: 辐照后光产额升高的现象同时存在于晶体的晶种端, 而不是只集中在晶体顶端, 并且和辐照前后晶体在 400~500nm 波段附近的透过率变化有关; 生长态 $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体中导致 430nm 吸收带的色心的稳定性很低, 低剂量辐照对该色心有“漂白”作用, 辐照剂量率加大则晶体表现出光产额的降低; 分段晶体的系列退火实验解释了辐照硬度对退火温度较为敏感这一现象, 为进一步深入研究提供了实验基础.

关 键 词: 钨酸铅晶体; 掺杂; 辐照硬度

中图分类号: O77 **文献标识码:** A

1 引言

西欧核子中心 (CERN) 建造的新一代大型强子对撞机 LHC (Large Hadron Collider), 选定钨酸铅晶体 (PWO) 作为高精度电磁量能器 ECAL (Electromagnetic Calorimeter) 的闪烁晶体^[1~3]. CERN 对全尺寸 PWO 晶体的性能提出了很高的要求, 因此近几年来对 PWO 展开了广泛和深入的研究, 研究领域主要包括发光机理、辐照损伤机制、掺杂效应等方面, 并在此基础上以优化生长条件、掺杂和后期退火工艺以提高晶体的闪烁性能.

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, 发光中心分别是规则的 WO_4 基团和受缺陷扰动的 $\text{WO}_3^{[4,5]}$, 也有认为绿色发光起源于“ WO_4+O_i ”^[6]; 蓝发光主要贡献快分量, 绿发光既有快分量也有慢分量. 现在一般认为高能射线不影响 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, 尤其是和晶体发光快分量蓝光带交叠的位于 420nm 附近的辐照诱导色心吸收带^[3,7].

除原料的提纯和化学计量比的调整以外, 三价 (La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 和 Lu^{3+} 等) 和五价 (Nb^{5+}) 离子的掺杂也是提高 PWO 晶体辐照硬度的有效方法. 三价离子掺杂的出发点是: A^{3+} 在 Pb^{2+} 格位使局域电荷显 +1 价, 它抑制因生长过程中由于 PbO 的挥发而引入的缺陷. 其中得到广泛应用的 Y^{3+} 掺杂显著地抑制了纯 PWO 晶体中存在的 350nm 固有色心吸

收稿日期: 2001-05-30, 收到修改稿日期: 2001-06-25

基金项目: 国家自然科学基金 (59932002)

作者简介: 张 昕 (1970-), 男, 博士研究生.

收带, 提高了光学透过率的均匀性和发光均匀性; 紫外激发发射光谱的发射峰基本都稳定在 425nm, 相应的激发峰位于 330~336nm. 本单位 L 组生长的部分 $Y^{3+}:\text{PWO}$ 晶体存在一个有趣的现象: 低剂量 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线或紫外线辐照后晶体的光产额是升高的, 并且辐照硬度和光产额对退火温度较为敏感.

本文针对这一现象进行了研究, 发现退火处理在室温至 350°C 温度段, 晶体 430nm 吸收带随着处理温度的升高而加剧; 但是晶体经过不同温度的退火后, 其辐照达到饱和态时的吸收谱差异很小, 实验结果暗示辐照后光产额的升高可能与辐照前后晶体在 400~500nm 波段的透过率变化有关, 进一步解释了 L 组晶体辐照硬度对退火温度敏感的实验结果.

2 实验

晶体透过谱的测试采用岛津 SHIMAZU-2501 型分光光度计, 精度为 $\pm 0.002\text{abs}$, 狭缝宽度 5nm; 辐照源为 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线, 35rad/h 和 3500rad/h 两种剂量率, 部分实验采用 1000W 高压汞灯作为辐照源, 辐照功率为 $1.45 \times 10^{-3}\text{W}/\text{cm}^2$, 峰值波长 325nm; 光产额的测量采用 QVT 多道谱仪, Cs^{137} 激发源、PMT 耦合, 测试温度为 20°C; X 射线激发光谱在组装设备上, X 射线管的工作电压 80kV、4mA, 测量波长范围 200~700nm, 记录量程 0~1mV.

晶体生长方向为 C 轴方向, 除特别说明外, 均为全尺寸晶体, 大小端面分别为 26.0mm×25.3mm、22.0mm×22.6mm, 长度 230mm. 样品均为 Y^{3+} 掺杂, 掺杂浓度详见实验结果与讨论.

3 实验结果与讨论

3.1 退火温度对辐照硬度的影响

该现象在 L 组生长的 $Y^{3+}:\text{PWO}$ 晶体中始终存在, 因此我们挑选了 1999 年 2~6 月生长的有辐照后光产额升高现象的 $Y^{3+}:\text{PWO}$ 晶体, 测试了辐照硬度与退火温度之间的关系. 辐照源为 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线, 剂量率 35rad/h, 辐照总剂量 2520rad, 测试结果如表 1 所示.

表 1 $Y^{3+}:\text{PWO}$ 晶体辐照硬度与退火温度的关系

Table 1 Relationship between radiation hardness and annealing temperatures of Y^{3+} doping PbWO_4 crystals. (Light yield unit: p.e/M.eV)

Crystal ID	Y^{3+} doping amount/ppm	Annealing temperature and time	Light yield before radiation		Light yield after radiation		Light yield change/%	
			100ns	1000ns	100ns	1000ns	100ns	1000ns
389	200	50°C/48h	7.5	8.3	8.7	9.8	16	18.1
		250°C/3h	7	8.1	8.6	9.9	22.9	22.2
		80°C/16h	7.9	9	8.1	9.2	2.5	2.2
390	200	50°C/48h	8	8.9	9.3	10.7	16.3	20.2
		250°C/3h	7.5	8.6	9.1	10.3	21.3	19.8
		80°C/16h	8.6	9.8	8.7	9.8	1.2	0

表 1 下转 450 页.

上接 449 页表 1.

415	150	50°C/48h	11.1	12.3	11.5	12.8	3.6	4.1
		as cut	10.6	11.9	11.2	12.5	5.7	5
		50°C/48h	9.5	10.6	10.4	11.5	9.5	8.5
417	150	as cut	9.2	10.2	10.3	11.5	12	12.7
		80°C/16h	10	11.3	10.1	11.4	1	0.9
419	180	50°C/48h	7.8	8.8	9.4	10.4	20.5	18.2
		as cut	7.6	8.6	9.6	10.7	26.3	24.4
		as cut	7.6	8.6	8.1	9.2	6.6	7
426	160	50°C/48h	8	8.9	8.1	9.2	3.8	3.4
		80°C/16h	8.3	9.4	8.1	9.1	-2.4	-3.2
		as cut	9	9.9	11	12.5	22.2	26.3
430	140	250°C/3h	7.4	8.2	9	10	21.6	22
		80°C/16h	9.4	10.3	9.4	10.3	0	0
		as cut	8.8	9.8	10.7	12.1	21.6	23.5
431	140	250°C/3h	8.1	9.2	9.7	10.9	19.8	18.5
		80°C/16h	9.6	10.5	10.1	11.2	5.2	6.7
		as cut	8.9	9.8	10.5	12	18	22.4
432	160	250°C/3h	8.6	9.5	10.4	11.7	20.9	23.2
		80°C/16h	10.4	11.7	10.9	11.7	20.9	23.2
		as cut	8.3	9.2	10.9	12.3	31.3	33.7
433	150	250°C/3h	7	7.8	10.3	11	46.4	41
		80°C/16h	9	9.8	9.1	10.1	1.1	3.1
		as cut	6.4	7.1	7.4	8.5	15.6	19.7
440	170	250°C/3h	6	6.9	6.7	7.4	11.7	7.2
		80°C/16h	6.5	7.7	6.5	7.7	0	0
		as cut	7	7.7	8	9.2	14.3	15
454	150	250°C/3h	5.7	6.5	8	9.1	40.9	40
		80°C/16h	7.8	8.7	8.3	9	6.4	3.4
		as cut	6	6.5	7.3	8.3	21.7	27.7
456	150	250°C/3h	5.2	6.1	8	9.1	54.4	49.2
		80°C/16h	7.3	8.4	7	8.2	-4.1	-2.3
		as cut	6.1	6.6	7	8.1	14.8	22.7
458	150	250°C/3h	4.8	5.6	7.8	8.7	63.3	55.4
		80°C/16h	7	8	7.1	8.3	1.4	3.8
467	150	as cut	7.6	8.6	8.1	9.2	6.6	7
		50°C/48h	11	12.5	11.5	12.9	4.5	3.2

从统计结果来看, as-cut 态 (生长态) 和 250°C 退火后晶体的光产额比较低温度退火 (50 或 80°C) 后的低, 并且前者经辐照后光产额的升高幅度较后者大, 表现为辐照硬度对退火温度极为敏感.

为此我们对编号为 448 的晶体 (Y^{3+} 掺杂为 150 at.ppm) 进行了退火温度与辐照硬度关系的实验, 样品切自 448 号晶体的顶端, 标记为 0448-2, 尺寸 $25.02\text{mm}\times 80\text{mm}\times 26.02\text{mm}$. 退火实验均在空气气氛中进行, 温度从 $50\sim 450^\circ\text{C}$, 详细的实验步骤为: $50^\circ\text{C}(48\text{h})\rightarrow$ 室温 (测量辐照前后的晶体吸收谱) $\rightarrow 100^\circ\text{C}(10\text{h})\rightarrow$ 室温 $150^\circ\text{C}(10\text{h})\rightarrow$ 室温 $\rightarrow 200^\circ\text{C}(10\text{h})\rightarrow$ 室温 $\rightarrow 250^\circ\text{C}(10\text{h})\rightarrow$ 室温 $\rightarrow 300^\circ\text{C}(10\text{h})\rightarrow$ 室温 $\rightarrow 350^\circ\text{C}(10\text{h})\rightarrow$ 室温 $\rightarrow 450^\circ\text{C}(10\text{h})\rightarrow$ 室温, 辐照源为 1000W 高压汞灯, 辐照时间为 6min.

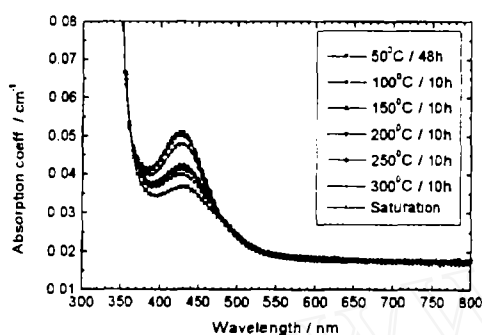


图 1 晶体 0448-2 不同温度退火和辐照实验的吸收谱

Fig. 1 Absorption spectra of N0.0448-2 crystal at different annealing temperatures and radiation hardness measurement

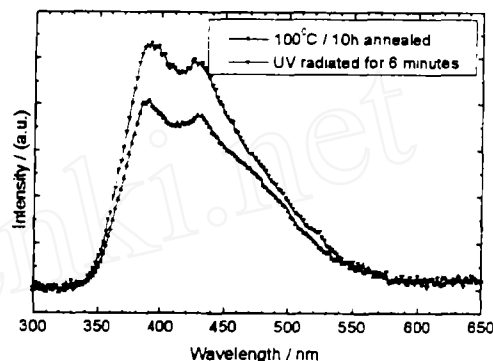


图 2 晶体 0448-2 经 $100^\circ\text{C}/10\text{h}$ 退火辐照前后的 X 射线激发光谱

Fig. 2 X-ray excited emission spectra before & after UV irradiations of sample 0448-2 annealed at 100°C for 10h

退火温度对样品 0448-2 的吸收谱的影响如图 1 所示. 根据实验结果, 不同温度退火处理的样品, 经过 6min 紫外线照射后其辐照诱导色心浓度已达到饱和, 并且其饱和态的吸收谱不因处理温度的差异而变化, 由图 1 中 Saturation 曲线表示. 在 $100\sim 450^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 随着退火温度的升高, 晶体在 430nm 附近的吸收系数不断增大; 当温度高于 300°C 时, 吸收谱的变化很小, 故未将 350 和 450°C 退火后的吸收谱绘于图 1 中; 值得注意的是 $50^\circ\text{C}/48\text{h}$ 退火后 430nm 波段附近的吸收系数较 $100^\circ\text{C}/10\text{h}$ 的高, 这说明了表 1 中为何 $50^\circ\text{C}/48\text{h}$ 退火后晶体的光产额较 $80^\circ\text{C}/16\text{h}$ 的低. 退火导致了晶体吸收系数在 430nm 波段的增大, 而辐照饱和态的吸收谱差异很小, 这暗示晶体辐照后光产额升高的幅度可能与 430nm 波段附近透过率的变化相关. as-cut 态晶体光产额的升幅较大可能的原因是: 晶体生长后期的缓慢降温过程实际上也是一种高温退火过程, 其作用于本实验中的退火相似.

$\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体的射线激发发射光谱主要由蓝光 (峰值位于 420nm 左右) 构成, 图 2 是样品 0448-2 经过 100°C 、10h 退火, 辐照前后的 X 射线激发发射光谱. 由图中可以看出, 辐照前后激发发射光谱的峰型未发生改变, 说明未出现新的发光中心; 发射强度在 380~500nm 波段附近均有提高, 结合图 1 所得的结果可以认为辐照后光产额的升高与晶体在该波段透过率的变化有关.

3.2 分段晶体辐照硬度与透过率变化的关系

其后生长的 PWO 晶体由于提纯了原料以及工艺上的改进,提高了晶体的光产额,生长态 430nm 色心吸收带得到了很好的抑制,但是晶体中仍存在光产额升高的现象. 欧洲核子中心对晶体的 GDMS 分析表明有害杂质 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等) 已经控制在几个 wt.ppm 量级,且杂质含量相近晶体的低剂量辐照行为差别较大,这暗示除了由 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等有害杂质引入的 430nm 色心吸收带 (在不同退火温度下可能比较稳定) 以外,在低剂量辐照

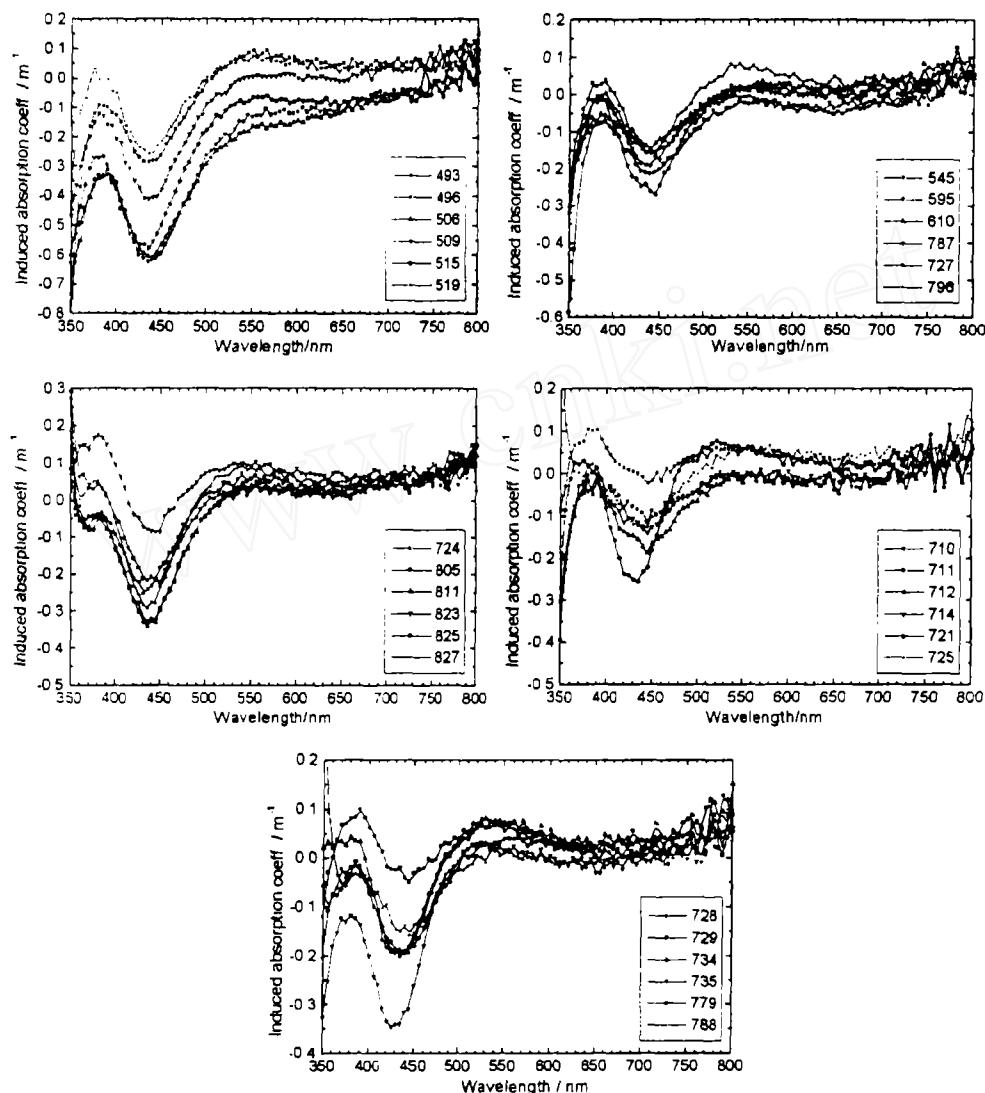


图 3 $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体的辐照诱导色心吸收谱

Fig. 3 Irradiation induced absorption coefficient spectra of $\text{Y}^{3+}:\text{PbWO}_4$ crystals

下不稳定的部分可能另有起源. 我们测试了 99 年 6~12 月 L 组生长且存在该现象的 $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体的辐照诱导色心吸收谱, 所得结果如图 3 所示, Y^{3+} 掺杂浓度均为 150at.ppm, 经过上述提及的优化措施后, 该批晶体的透过率和光产额均符合 CERN 对 Barrel 部分晶体性能的要求. 从统计结果来看, 对于全尺寸晶体辐照后光产额的升高幅度与 400~500nm 波段透过率的变化不存在明显的相应关系, 这可能是由于生长行为的差异所导致晶体晶种端和顶

端的辐照行为不一致, 但晶体的辐照诱导色心吸收谱均表现出 380~500nm 波段透过率的变化.

为此我们进行了编号 0865 晶体的分段退火及辐照硬度实验, 实验样品的详细情况列于表 2 中. 辐照源为高压汞灯, 辐照时间为 20min. 实验步骤为: 50°C/24h 退火 → 测试 (透过谱和光产额) → 辐照 → 测试, 下两组实验为 150°C/10h 和 450°C/10h 退火, 其它步骤与上述相同.

表 2 0865 晶体分段情况

Table 2 Details of segments of sample 0865

Location	0865	
	0865-1	0865-3
	Top side	Seed side
Dimension/mm	$24^2 \times 22^2 \times 80$	$26^2 \times 24.3^2 \times 80$

实验结果由图 4 给出, 值得注意的是 50°C/24h 退火后晶体顶端和晶种端的辐照诱导吸收系数在整个测量波段内是正值. 随着退火温度的提高, 晶体在 430nm 波段附近的吸收增强, 辐照达到饱和态时吸收谱之间的差异很小, 故表现为辐照诱导吸收系数在 380~500nm 波段为负值. 参照 150 和 450°C 退火的辐照诱导吸收谱可以看出, 晶体透过率的变化幅度是顶端大于晶种端, 结合 0448-2 的实验结果, 可以认为光产额的升高幅度也符合该规律.

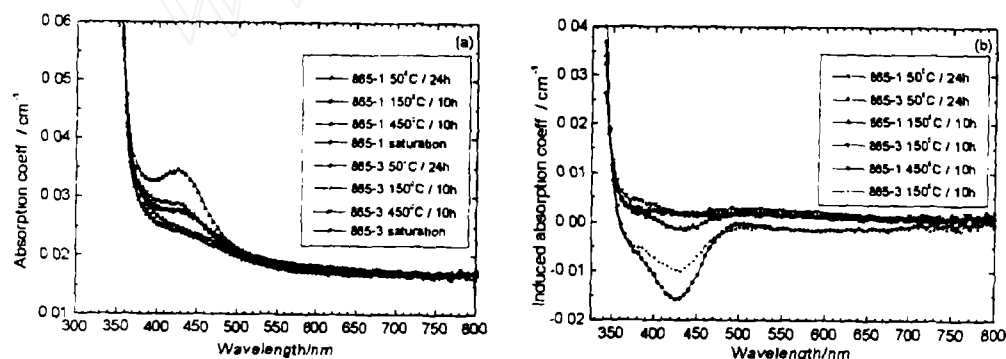


图 4 晶体 0865-1 和 0865-3 退火温度与辐照硬度的关系

Fig. 4 Relationship between annealing temperature and radiation hardness of samples 0865-1 and 0865-3

(a) The absorption coefficient spectra of the samples before & after UV irradiation when annealed at different temperatures; (b) The radiation induced absorption coefficient spectra of the samples

Gd^{3+} 和 $Y^{3+}:\text{PWO}$ 晶体的交流阻抗谱测试^[8]显示高温退火后, 在原有的 α 弛豫峰 (与 $[2(\text{A}_{\text{Pb}}^{3+})' - \text{V}_{\text{Pb}}'']$ 偶极缺陷缔合体有关, A^{3+} 代表三价掺杂阳离子) 以外, 出现了 β 弛豫峰, 并且和 α 弛豫峰呈现此消彼长的趋势, 且推测该峰与 $[2(\text{A}_{\text{Pb}}^{3+})' - \text{O}_i^-]$ 缺陷簇有关. 退火和辐照硬度关系实验结果也表明: 原辐照后光产额降低的晶体, 经过空气气氛高温退火其辐照硬度变为正值. 因此, 我们认为 $Y^{3+}:\text{PWO}$ 晶体辐照后光产额的升高和辐照硬度对温度的敏感性可能与间隙氧有关.

4 结论

$\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体辐照后光产额升高与晶体在 380~500nm 波段附近的透过率变化有关, 该现象不只是存在于晶体顶端, 在部分晶体中晶种端同时存在; 生长态 $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体中导致 430nm 吸收带的色心的稳定性较低, 且随着退火温度的升高而加剧, 而低剂量辐照对该吸收带所对应的色心有“漂白”作用; 晶体经过室温至 450°C 不同温度的退火后, 其辐照达到饱和态时的吸收谱差异很小, 因此导致辐照后光产额的变化幅度随退火温度的升高而加剧.

参考文献

- [1] Kobayashi M, *et al. Nucl. Instr. Meth.*, 1993, **A 333**: 429-435.
- [2] Lecoq P, *et al. Nucl. Instr. Meth.*, 1995, **A 365**: 291-298.
- [3] Zhu R Y, *et al. Nucl. Instr. Meth.*, 1996, **A 376**: 319-334.
- [4] W van Loo. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1975, **27**: 565-574.
- [5] W van Loo. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1975, **28**: 227-235.
- [6] Shi Caoshu, *et al. Chem. Phys. Lett.* 2000, **328**: 1-4.
- [7] Auffary E, *et al. Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application, SCINT'95 Delft, Delft, Delft University Press*, 1995, 282.
- [8] Li Wengsheng. Dielectric Properties and Defects Structure of Lead Tungstate Crystal, thesis for Doctor Degree, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2000.

Low Dose Rate Radiation Behaviors of Y^{3+} Doping PbWO_4 Crystals

ZHANG Xin, LIAO Jing-Ying, YUAN Hui, SHEN Bing-Fu, SHAO Pei-Fa,

LI Chang-Quan, YIN Zhi-Wen

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

Abstract: Although trivalent ions (such as La^{3+} , Lu^{3+} and Y^{3+}) doping can significantly improve the radiation hardness of lead tungstate crystals, some Y^{3+} doping PWO crystals show exceptional behaviors under low dose rate radiation, namely, the light yield increases even exposed to UV irradiation. In addition the radiation hardness is sensitive to annealing temperature. In this study some Y^{3+} doping crystal samples that have the phenomenon mentioned above were chosen and the relationship between transmission and light yield of the samples investigated. The experimental results show that the increase of light output not only exists in the topside of the crystals, but also in the seed side, and is accompanied with optical transmission change from 380nm to 500nm simultaneously. The as grown and annealing induced 430nm color centers are unstable and can be “bleached” by low dose rate irradiation. The results of series annealing experiments of the sample segments can interpret the phenomenon that radiation hardness is sensitive to annealing temperature.

Key words lead tungstate, doping, radiation hardness