

ZnWO₄ 和掺杂 ZnWO₄ 光谱及 衰减时间的研究

金泽宸 周亚栋 陈 纲 张永红 尹瑞华 曾春光

(北京工业大学应用物理系, 北京, 100022)

李成基

(中国科学院半导体研究所, 北京, 100089)

祝玉灿

(中国科学院高能物理研究所, 北京, 100039)

采用阴极射线激发和紫外激发研究了 ZnWO₄ 和不同掺杂 ZnWO₄ 晶体常温下的激发谱和发射谱, 并用单光子计数法测量其衰减时间. 得到的激发谱存在 4 个峰值, 计算机解谱得到发射谱主要包含 3 个发射带. 这表明纯 ZnWO₄ 和各种掺杂 ZnWO₄ 晶体有类似的激发谱和发射谱, 掺杂只改变峰值位置及各峰的相对强度, 还可能增加衰减时间中的快成分.

关键词: 钨酸锌(ZnWO₄), 激发光谱, 发射谱, 衰减时间.

1 引 言

ZnWO₄ 单晶是性能优良的闪烁晶体材料, 具有广泛的应用前景^[1~3]. 自六十年代初生长 ZnWO₄ 单晶以来^[4~6], 人们研究了 ZnWO₄ 晶体的各种性质^[7~9]. 目前, ZnWO₄ 晶体已用于 X 射线计算机层析摄影技术(简称 XCT), 由于 ZnWO₄ 晶体中快成分所占比例小^[10], 使它在高能物理及核物理中的应用受到限制. 深入研究 ZnWO₄ 晶体的光谱及衰减时间以及掺杂对其光学性质的影响, 有助于深入认识 ZnWO₄ 晶体的发光机制, 改进 ZnWO₄ 晶体质量, 并为提高其快成分含量提供可能有价值的线索.

本文对纯 ZnWO₄ 及不同含量掺 Nb、Cd、Ge、Mg、Ce、(Ce, Li) 及 (Ce, Nb) 等单掺和双掺晶体样品进行了研究.

本文 1990 年 7 月 2 日收到, 修改稿 1990 年 9 月 10 日收到.

2 实 验

2.1 阴极射线激发的发射光谱

我们在室温下用阴极射线激发纯 $ZnWO_4$ 晶体, 得到其发射峰值位于 480 nm, 这与文献[7, 8, 11]用紫外光激发纯 $ZnWO_4$ 晶体得到的发射谱一致. 我们还测量了阴极射线激发

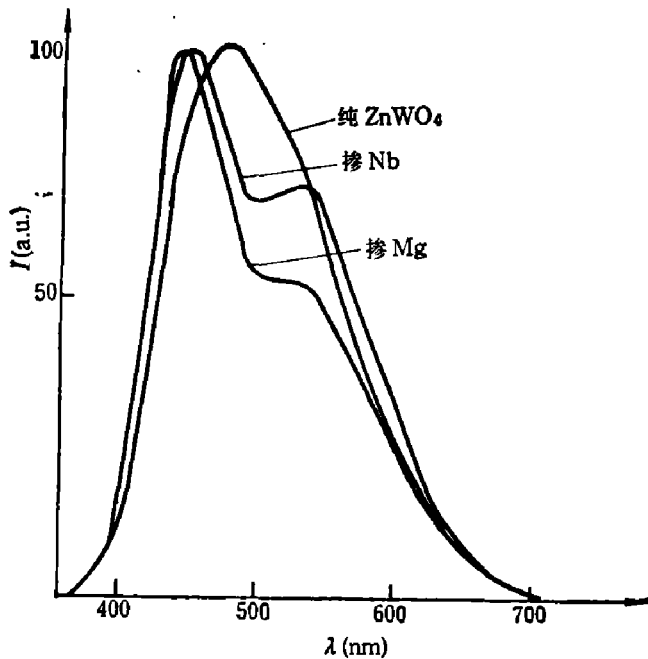


图1 纯 $ZnWO_4$ 及掺杂 $ZnWO_4$ 发射光谱比较
Fig. 1 Comparison between emission spectra of pure and doped $ZnWO_4$

下各种掺杂 $ZnWO_4$ 的发射谱, 结果见图1. 由图1可知掺杂使 $ZnWO_4$ 的发射谱明显变化, 出现了两个峰, 主峰位于~440 nm, 副峰位于~530 nm. 两峰相对高度与掺杂种类和掺杂浓度都有关.

2.2 紫外辐射激发的发射光谱和激发光谱

我们用紫外辐射作激发源, 研究了室温下纯 $ZnWO_4$ 晶体发射谱随激发波长的变化及纯 $ZnWO_4$ 和掺杂 $ZnWO_4$ 晶体的激发谱, 并在固定激发波长情况下, 研究了发射谱与掺杂的关系.

2.2.1 发射谱随激发波长的变化

纯 $ZnWO_4$ 发射谱光强随激发波长的变化明显变化, 其光谱形状也发生变化. 我们测得的8种激发波长 λ_{ex} 发射谱见图2(a)、(b), 可以看出, 随着激发波长

增大, 发射强度先是增强, 当 λ_{ex} 为 310 nm 时, 光强最强, 激发波长继续增大, 光强减弱, 当激发波长为 390 nm 时, 光强达极小值; 激发波长继续增大, 光强再次增强, 当 λ_{ex} 为 400 nm 时, 光强已明显增强, 尽管此时光强比 λ_{ex} 为 310 nm 时光强弱许多. 此外, λ_{ex} 在~355 nm 时, 发射谱的副峰最明显.

2.2.2 $ZnWO_4$ 晶体的激发谱

我们在固定发射波长 λ_{em} 的情况下测量纯 $ZnWO_4$ 及掺杂 $ZnWO_4$ 晶体的激发谱. 参考图1中 $ZnWO_4$ 晶体主峰与副峰的位置, 选择的发射波长 λ_{em} 为 450 和 540 nm, 分别测量了各样品的激发谱. 图3给出发射波长为 450 nm 时纯 $ZnWO_4$ 晶体的激发谱, 峰值位于~310 nm. 这一结果与 Kröger^[11] 关于 $ZnWO_4$ 具有 298 nm 吸收边的报道相符. 图4给出发射波长为 540 nm 时几种样品的激发谱, 各样品激发谱峰值位置变化不大, 都存在峰值分别位于 350~360 nm、400~410 nm 和 450~460 nm 附近的3个峰. 掺杂改变了激发谱的强度及各激发峰值的相对强度.

2.2.3 固定激发波长的发射谱

为了进一步了解掺杂对 $ZnWO_4$ 晶体发射谱的影响, 我们测量了固定激发波长时各样

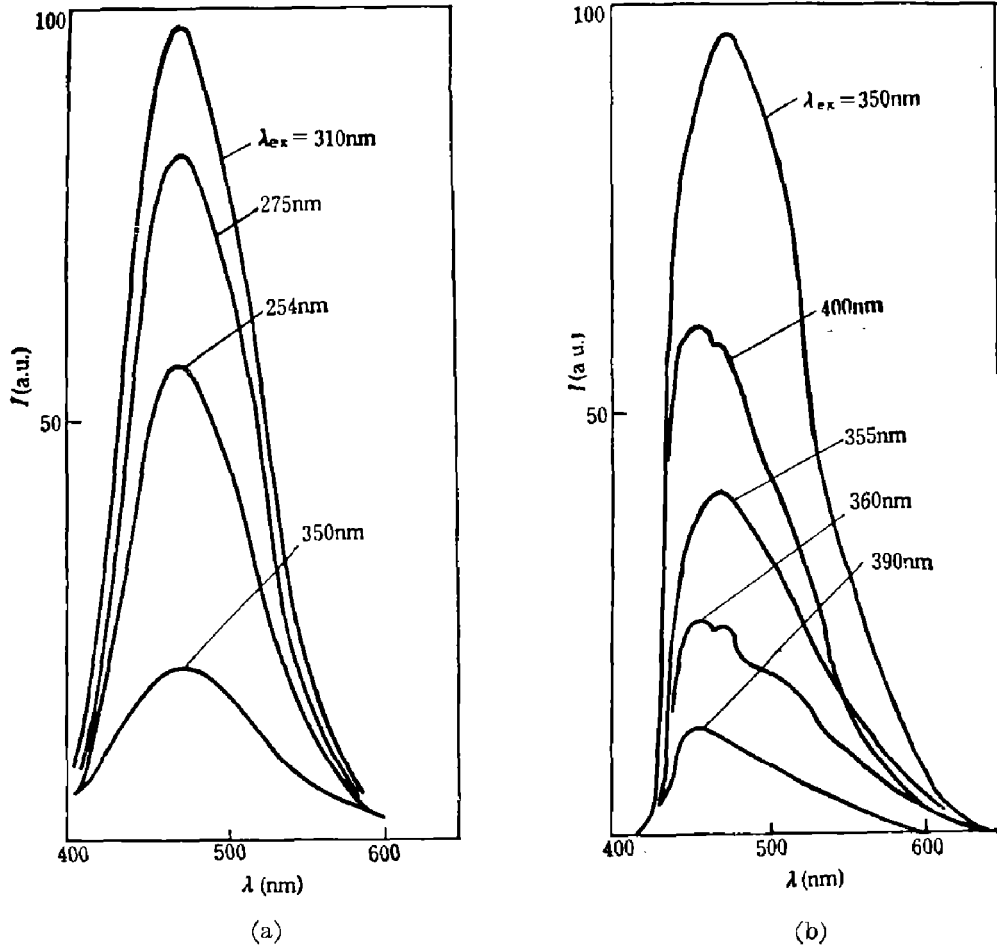


图 2 纯 ZnWO₄ 发射光谱与激发波长的关系

Fig. 2 The relation between emission spectra and excitation wavelengths of pure ZnWO₄

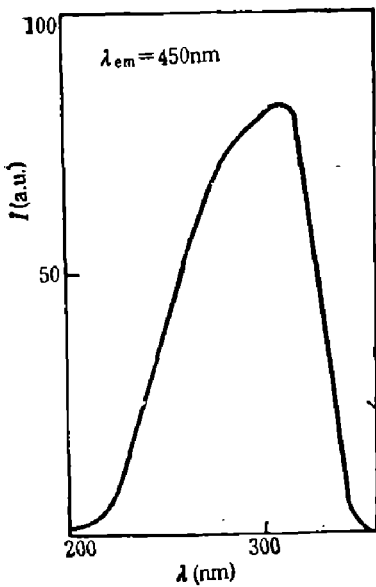


图 3 纯 ZnWO₄ 激发谱

Fig. 3 The excitation spectrum of pure ZnWO₄ ($\lambda_{em} = 450\text{nm}$)

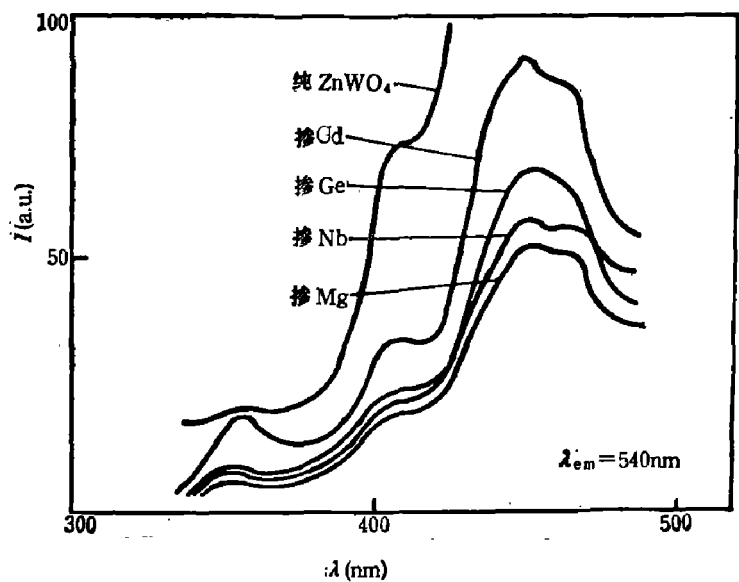


图 4 纯 ZnWO₄ 及掺杂 ZnWO₄ 激发光谱

Fig. 4 The excitation spectra of pure and doped ZnWO₄ ($\lambda_{em} = 540\text{nm}$)

品的发射谱,结果见图 5. 由于激发波长为 355 nm 时,纯 ZnWO_4 晶体发射谱副峰最明显,因此选 355 nm 作为激发波长.

2.3 单光子计数法测量衰减时间

ZnWO_4 晶体的衰减时间与其实际应用密切相关^[3,10,12,13],我们采用单光子计数法测量衰减时间,实验装置见图 6. 采用 Co^{60} 的 γ 射线作放射源,图中 PM 是 XP2020Q 型光电倍增管

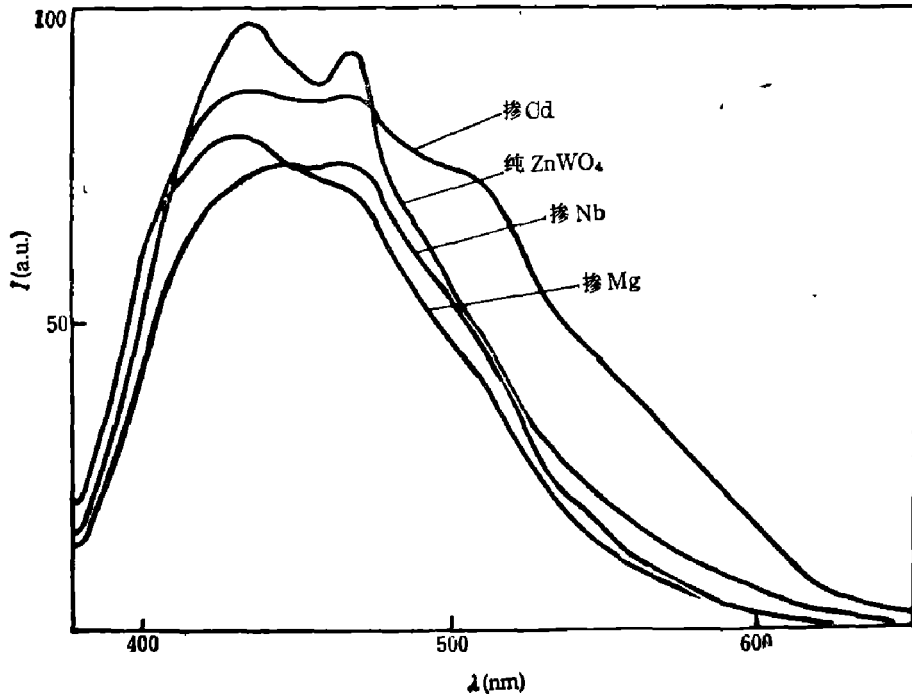


图 5 激发波长为 355 nm 时 ZnWO_4 的发射光谱

Fig. 5 The emission spectra of ZnWO_4 due to excitation of wavelength $\lambda_{ex} = 355 \text{ nm}$

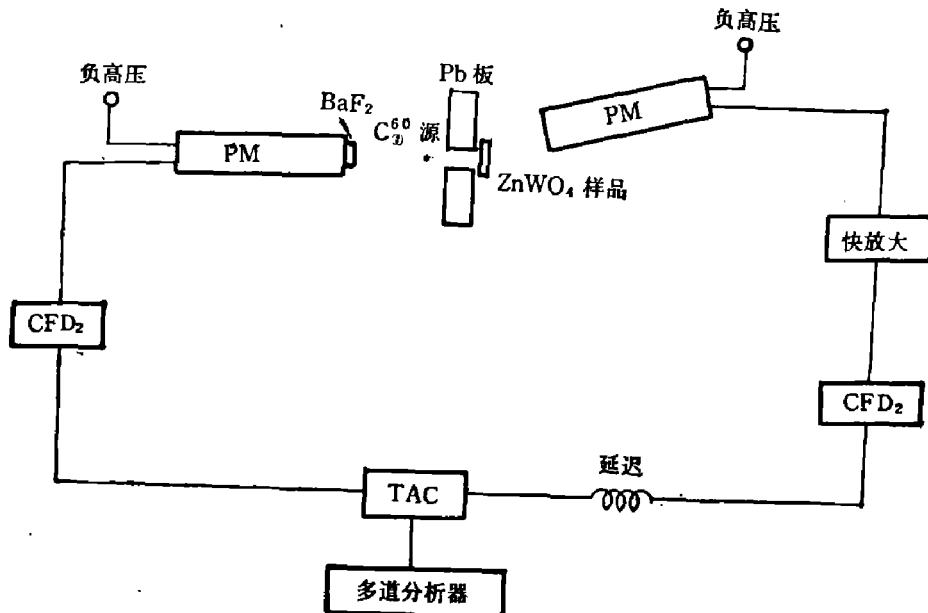


图 6 单光子计数法测衰减时间的实验装置

Fig. 6 The experimental set-up for measuring decay time of ZnWO_4 by single photon counting technique

增管,快放大的作用是放大单光子脉冲信号,CFD₂为恒比定时甄别器,TAC是时间幅度转换器,并采用FH465型1024多道幅度分析器。

我们选TAC为10 μs挡,即多道分析器每道相应于8 ns,对11种样品进行了测量,又选TAC为50 μs挡,即每道相应于40 ns,对掺铌及双掺(Ce, Nb)两种样品进行测量。对测量数据采用最小二乘法进行多指数函数的计算机拟合,结果列于表1和表2。表中τ_i为衰减时间,其光强占测得的各衰减时间总光强的百分比为I_i,χ²为拟合优度。

表1 ZnWO₄晶体衰减时间(8 ns/channel)

Table 1 Decay time of ZnWO₄ crystals (8 ns/channel)

样 品	τ ₁ (μs)	τ ₂ (μs)	τ ₃ (μs)	I ₁	I ₂	I ₃	χ ²
纯 ZnWO ₄	4.90	1.00	0.255	0.72	0.24	0.04	1.21
(Ge 0.03%)	6.28	1.30	0.298	0.75	0.23	0.02	1.02
(Ge 0.08%)	6.35	1.03	0.261	0.72	0.24	0.04	0.83
(Ge 0.1%)	6.01	1.16	0.312	0.71	0.25	0.04	0.96
(Cd 0.001%)	4.94	1.40	0.410	0.64	0.31	0.05	1.11
(Cd 0.01%)	4.56	0.99	0.294	0.74	0.23	0.03	1.02
(Cd 0.1%)	8.07	1.34	—	0.85	0.15	—	0.94
(Mg 5%)	5.67	1.20	0.320	0.65	0.27	0.08	0.93
(Nb 10 ⁻⁵)	4.10	0.99	0.232	0.80	0.18	0.02	1.01
(Ce, Nb)	3.76	0.86	0.263	0.65	0.28	0.07	0.97
(Ce, Li)	3.87	0.83	0.232	0.66	0.27	0.07	0.91

表2 ZnWO₄晶体衰减时间(40 ns/channel)

Table 2 Decay time of ZnWO₄ crystals(40ns/channel)

样 品	τ ₁ (μs)	τ ₂ (μs)	τ ₃ (μs)	I ₁	I ₂	I ₃	χ ²
ZnWO ₄ (Nb 10 ⁻⁵)	20.4	4.1	0.7	70%	25%	5%	1.11
ZnWO ₄ (Ce, Nb)	19.5	3.7	0.9	58%	28%	14%	1.10

3 分析和讨论

我们对图1、5中给出的ZnWO₄晶体的发射谱进行计算机解谱,发现它们均可用3个高斯型函数表示,且拟合误差都小于3%。若将每个高斯型函数看作一个带,则纯ZnWO₄晶体发射谱主要由3个带组成,其峰值波长分别为450、505、550 nm。掺Nb晶体的3个带峰值波长为450、502、570 nm,掺Ge的为450、507、560 nm,掺Ce的为450、505、553 nm,各个带的相对强度与掺杂有关。因此,可以认为室温下ZnWO₄晶体的发射谱主要包含3个发射带。对我们的全部样品,掺杂没有改变发射谱的这种结构,只使各带的峰值波长及相对强度发生变化。

由图3和4可看出,发射波长为450 nm时,ZnWO₄存在310 nm的激发峰,相应于本征激发峰,掺杂ZnWO₄也存在这个激发峰。当发射波长为540 nm时,纯ZnWO₄及掺杂

ZnWO₄ 晶体表现出类似的激发谱,都存在另外3个峰值,这表明它们的激发谱类似,都存在4个峰值,分别位于310、350~360、400~410和450~460 nm附近。掺杂改变了激发谱的强度、峰值位置及各峰的相对强度。

我们在文献[12]中指出适当掺铌可以得到高质量、大块无色的ZnWO₄晶体,还指出纯ZnWO₄晶体呈红玫瑰色是由于氧空位形成位于460 nm的吸收带所致,掺铌可以减少氧空位,从而达到去色的效果。

文献[3, 13~18]报道了ZnWO₄衰减时间存在两种成分。例如文献[3]报道纯ZnWO₄衰减时间的两个成分为 20.5 ± 2.2 和 $3.3 \pm 0.9 \mu\text{s}$ 。文献[10]报道ZnWO₄存在100 ns的快成分。我们的结果表明纯ZnWO₄及掺杂ZnWO₄晶体衰减时间都存在4种成分。例如对ZnWO₄(Nb 10^{-5})晶体,表2给出20.4、4.1及0.7 μs 3种衰减时间,而表1除了给出这种晶体的4.1 μs 成分外,还给出0.99及0.23 μs 两种成分,这表明表2中 τ_3 成分实际上由两种成分组成。因此,掺Nb ZnWO₄衰减时间的4种成分分别为20.4、4.1、0.99及0.23 μs ,其它样品也有类似结果。因此我们认为,ZnWO₄晶体的衰减时间包含4种成分,各成分的具体数值及相对比例随掺杂而改变。4种成分的数值约为20 μs , 4~5 μs , 1 μs 和0.2~0.3 μs ,快成分所占比例小。然而由表可知,不同掺杂样品的快成分比例不同,能否通过适当掺杂增加快成分是值得进一步研究的问题。

致谢: 本实验所用全部晶体由北京工业大学提供,在此向刘国庆、臧劲存、田玉金等同志表示感谢。单光子法测衰减时间的数据处理工作得到中科院高能所王淑英及北京工业大学郝伟同志的热情帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- 1 Born P J, Robertson DS, Smith P W. *J. Lumi.*, 1981; **24/25**: 131
- 2 Tetsu Oi et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1980; **36**: 4
- 3 Grassmann H, Moser H G, Loren T. *J. Lumi.*, 1985; **33**: 109
- 4 Van Uitert L G, Preziosi S. *J. Appl. Phys.*, 1962; **33**: 2908
- 5 Rabin J J, Van Uitert L G. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1963; **42**: 199
- 6 O'Hara S. *J. Appl. Phys.*, 1964; **35**: 1312
- 7 Oi T, Takagi K, Fakazawa T. *J. Crystal Growth*, 1981; **52**: 580
- 8 Grabmaier B O. *IEEE Transaction on Nuclear Science*, 1984; **NS-31**(1)
- 9 Pisarevskii Yu V et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1988; **107**: 161
- 10 Zhu Y C et al. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1986; **A244**: 579
- 11 Kröger F A. *Some Aspects of the Luminescence of Solids*. Amsterdam: Elsevier, 1948
- 12 周亚栋 et al. 硅酸盐学报, 1989; **17**: 344
- 13 Rushbrooke J G, Ansorge R E. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1989; **A280**: 83
- 14 Groenink J A et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1979; **54**: 477
- 15 Van Oosterhout A B. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1977; **41**: 607
- 16 Lammers M J J. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1981; **63**: 569
- 17 Beard G B. *J. Appl. Phys.*, 1962; **33**: 1
- 18 Blasse G. *J. Solid State Chemistry*, 1983; **49**: 126

STUDY ON SCINTILLATION DECAY TIME AND SPECTRA OF PURE AND DOPED ZnWO₄ CRYSTALS

JIN ZECHEN, ZHOU YADONG, CHEN GANG, ZHANG YONGHONG,
YIN RUIHUA, ZENG CHUNGUANG

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

LI CHENGJI

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083, China)

ZHU YUCAN

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039, China)

Using excitations by cathode-ray and ultraviolet radiation, the excitation and emission spectra of pure and doped ZnWO₄ with various dopants at room temperature are studied. The scintillation decay times are also measured for the above crystals using the single photon counting technique. It can be seen that there are four peaks in the excitation spectra, and the emission spectra contain three emission bands, known by spectra decomposition. The results show that the excitation and emission spectra of pure and doped ZnWO₄ are similar. Doping only changes the positions and relative intensities of the peaks. Analysis also shows that there are four decay times in pure and doped ZnWO₄ crystals. It seems that the fast component may be increased by doping.

Key words: zinc wolframate (ZnWO₄), excitation spectra, emission spectra, decay times.