

文章编号:1001-9014(2009)04-0263-04

## 掺杂钨酸铅闪烁晶体的闪烁光学性质研究

万尤宝<sup>1,2</sup>, 吴宇容<sup>1</sup>, 张建新<sup>1</sup>, 杨培志<sup>2</sup>, 肖林荣<sup>1</sup>, 杨辉<sup>3</sup>

(1. 嘉兴学院 先进材料研究所, 浙江 嘉兴 314001;

2. 云南师范大学 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650092;

3. 浙江大学 材料与化工学院无机材料研究所, 浙江 杭州 300200)

**摘要:**利用多坩埚温度梯度法生长了  $\text{PbWO}_4$  和  $\text{BaF}_2:\text{PbWO}_4$  晶体, 研究了  $\text{PbWO}_4$ 、退火  $\text{PbWO}_4$  和  $\text{BaF}_2:\text{PbWO}_4$  晶体的透过光谱和 X 射线激发光谱, 结果发现这些光谱性质与晶体的组成和生长工艺密切相关, 其中退火的影响较复杂. 高温退火的  $\text{PbWO}_4$  晶体的透过光谱在 360nm 以上波段有较好的透过率, 但是在 320~360nm 波段透过率反而略有降低; 380nm 以上波段的 X 射线激发光谱光谱强度较高, 320~380nm 波段光谱强度却略有降低. 掺杂的离子改善了晶体的透过率和 X 射线激发发光光谱强度. 利用晶体的生长工艺和组成与缺陷以及晶体光学性质之间的关系解释了这些现象产生的原因.  $\text{BaF}_2:\text{PbWO}_4$  掺杂晶体的 X 射线激发光谱的波形和发光峰强度均发生了很大程度的改变, 与  $\text{F}^-$  离子掺杂引发晶体  $[\text{WO}_4]^{2-}$  四面体基团畸变而产生的新的发光中心有关.

**关键词:**闪烁晶体; 温度梯度法; 透过光谱; 畸变; X 射线激发发光光谱

**中图分类号:** TN213 **文献标识码:** A

## STUDY ON THE SCINTILLATING PROPERTIES OF IONS DOPED LEAD TUNGSTATE SCINTILLATION CRYSTALS

WAN You-Bao<sup>1,2</sup>, WU Yu-Rong<sup>1</sup>, ZHANG Jian-Xin<sup>1</sup>, YANG Pei-Zhi<sup>2</sup>,  
XIAO Lin-Rong<sup>1</sup>, YANG Hui<sup>3</sup>

(1. The Institution of Advanced Material, Jiaying University, Jiaying 314001, China;

2. Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China;

3. The Institution of Inorganic Material, Department of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 300200)

**Abstract:**  $\text{PbWO}_4$  and  $\text{BaF}_2:\text{PbWO}_4$  were grown by multi-crucible temperature gradient system. The transmittance spectra and x-ray excited luminescence spectra of as-grown  $\text{PbWO}_4$ , annealed  $\text{PbWO}_4$  and annealed  $\text{BaF}_2:\text{PbWO}_4$  were studied. The results reveal that these properties are related to the composition and growth arts of the crystals. The facts are complicated for the crystals annealing. In the wavelength range above 360nm, the transmittance for the annealed crystal is better than that of the as-grown crystal, while it is a little weaker than that of the as-grown crystal in the wavelength range of 320~360nm. For the x-ray excited luminescence spectra, the spectrum intensity of the annealed crystal is higher than that of as-grown crystal in the wavelength range above 380nm, while it is a little weaker than that of as-grown crystal in the wavelength range of 320~380nm. The doping ions improve the transmittance and the x-ray excited luminescence spectrum intensity. These phenomena are explained based on the relations of the defect, crystal growth arts and the optical properties of these crystals. For the  $\text{BaF}_2:\text{PbWO}_4$  crystal, it's peak shape and intensity of x-ray excited luminescence spectrum are evidently changed than  $\text{PbWO}_4$  crystal. The phenomenon may relate to the fact that  $[\text{WO}_4]^{2-}$  tetrahedron of the crystal is degenerated when it is doped with  $\text{F}^-$  ions, and the degeneration will induce a new luminescent center.

**Key words:** scintillation crystal; temperature gradient technique; transmission spectrum; degeneration; x-ray excited luminescence spectrum

### 引言

高性能钨酸铅(以下简称 PWO)闪烁晶体是欧洲高能物理中心(CERN)的国际大科学工程 CMS

收稿日期:2008-07-11, 修回日期:2009-02-03

Received date: 2008-07-11, revised date: 2009-02-13

基金项目:浙江国际合作重大攻关项目(2006C14029)和浙江自然科学基金(Y105459)资助项目

作者简介:万尤宝(1970-),男,湖北红安人,副教授,研究方向为光电子材料与器件.

建造 LHC-ECAL 量能器的关键功能材料. PWO 晶体密度大、辐射长度短、抗辐照性能强、化学性能稳定、价格比较便宜,是 CERN 材料专家组选择其作为电磁量能器探测元件的功能材料的主要依据<sup>[1]</sup>. 目前闪烁晶体已开始用于新兴的医疗设备行业. 对辐照光源的探测是当前研究的活跃领域<sup>[2,3]</sup>. 利用闪烁晶体构成的正电子断层扫描成像系统(简称 PET)在癌症的早期诊断中有巨大的应用前景,已被美国列为当代世界高科技九大明星之一. 国际国内在用于 PET 的闪烁晶体的研究中投入了极大的力度<sup>[4]</sup>,日本滨松光子株式会社已试验将 PWO 晶体引入到 PET 系统中,这一方向的发展将会为 PWO 晶体带来新的机遇,使闪烁晶体领域的研究成为热点<sup>[5,6]</sup>.

PWO 晶体的闪烁发光光产额低,限制了其应用. 研究表明  $F^-$  离子掺杂能够显著提高晶体光产额,有望达到 PET 的使用要求<sup>[6]</sup>. 但是氯化物的熔点较低,在 PWO 晶体生长温度饱和蒸气压大,使其容易挥发,现有的提拉法和下降法 PWO 晶体生长技术生长掺杂 PWO 晶体遇到困难,难以获得完整均匀掺杂的 PWO 晶体. 为此我们设计并建立了一种多坩埚温度梯度法晶体生长系统<sup>[7]</sup>,利用该系统,生长了  $BaF_2:PWO$  晶体,研究了晶体闪烁发光性能.

## 1 实验过程

将纯度为 99.999% 的  $PbO$ 、 $WO_3$  和  $BaF_2$  固态粉末在  $200^\circ C$  干燥器中烘 4h 以去除其中的结晶水,然后按照化学计量比称取  $PbO$  和  $WO_3$ ,经充分混合后在我们特别设计的一种密闭原料预处理炉中预先熔化,然后转移到预先留有  $\langle 001 \rangle$  取向的 PWO 籽晶的生长坩埚中,冷却至室温后转移到多坩埚温度梯度生长炉中进行晶体生长,生长速率为  $1mm/h$ . 生长获得的晶体在  $950^\circ C$  大气气氛中退火 10h,获得无色透明的 PWO 晶体. 生长  $BaF_2$  掺杂钨酸铅晶体时,按照重量比为 2000ppm 的比例称取烘干后的  $BaF_2$ ,随  $PbO$  和  $WO_3$  预熔法原料转入生长坩埚中后,在多坩埚温度梯度生长炉中生长晶体,生长速率为  $0.7mm/h$ . 生长获得的晶体在  $750^\circ C$  退火 10h,获得无色透明的  $BaF_2:PWO$  晶体. 将生长获得的晶体切割抛光后获得  $10 \times 10 \times 150mm^3$  的样品. 利用 D/MAX-B 型粉末 X 衍射仪测量了 PWO 晶体和  $BaF_2:PWO$  晶体的 X 射线衍射图.

用专门配有尺寸样品室 Varian Cary 4000 可见光双光束双单色仪分光光度计分别测量了未退火、经过良好退火的 PWO 晶体和经过良好退火的

$BaF_2:PWO$  晶体光学透射谱. 用 Hamamatsu R2059-01 射线激发发光光谱仪测量了上述三种样品的 X-射线激发发光光谱.

## 2 实验结果及分析

自然界中 PWO 晶体存在四方 Scheelite 结构(与 Stolzite 同构)和单斜 Rapsite 结构两种结构,其中人工合成的 PWO 晶体为 Scheelite 结构<sup>[8]</sup>. 图 1 是未掺杂 PWO 晶体和  $BaF_2:PWO$  晶体的 XRD 图,图中特征峰十分明显,与 Scheelite 结构 PWO 晶体标准谱完全吻合,表明生长获得的晶体是 PWO 晶体. 图中两种晶体的特征峰仅在少数特征峰的衍射强度上有些差别,表明  $BaF_2:PWO$  晶体结构与未掺杂 PWO 晶体结构相同,掺杂离子并未引起掺杂晶体结构改变,这与  $Ba^{2+}$  和  $Pb^{2+}$ 、 $F^-$  和  $O^{2-}$  离子半径相近有关.

图 2 是没有退火和退火的 PWO 晶体以及  $BaF_2:PWO$  晶体样品沿 c 轴方向的透过光谱图. 图中在约  $890nm$  出现的尖峰是测量仪器更换探测器造成的. 从图 2 可以看出没有退火的 PWO 晶体的最大透过率为 70%,吸收边在  $325 \sim 380nm$  范围,吸收边陡峭,吸收截止波长发生在  $325nm$ . 退火的本征 PWO 晶体最大透过率为 74%,吸收边在  $330 \sim 380nm$  范围,吸收边较陡峭,吸收截止波长发生在  $330nm$ . 经过退火的  $BaF_2:PWO$  晶体样品的透过光谱图的最大透过率为 76%,吸收边在  $320 \sim 380nm$  范围,吸收边陡峭,吸收截止波长发生在  $320nm$ .

PWO 晶体中  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷和  $V_O$  缺陷分别在  $300 \sim 360nm$  波段和  $410 \sim 435nm$  波段有吸收峰,减少这两种缺陷浓度有利于提高晶体在可见光区光的透过率. 图 2 的结果表明,退火后的 PWO 晶体在  $\lambda =$

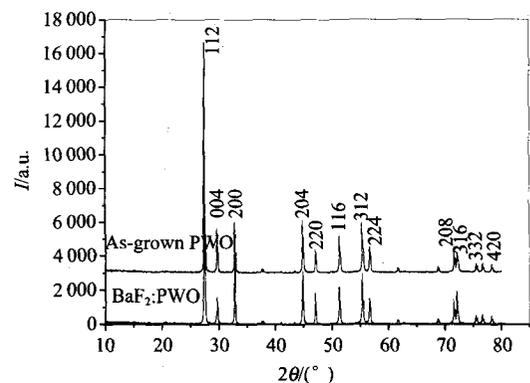


图 1 未掺杂  $PbWO_4$  晶体和  $BaF_2:PbWO_4$  晶体的粉末 X 射线衍射图

Fig. 1 The x-ray powder diffraction of as-grown  $PbWO_4$  crystal and  $BaF_2:PbWO_4$  crystal grown by multi-crucible system

360nm 波长以上的光透过率和最大透过率均优于未退火的 PWO 晶体,光透过性能优于没有退火的 PWO 晶体,说明退火减少了 PWO 晶体中的热应力和缺陷,提高了晶体的光学质量. 图 2 的结果还表明,退火 PWO 晶体在 320 ~ 360nm 波段的透过率较未退火 PWO 晶体的透过率低,且截止波长较之略长,这种反常情况与晶体中的  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷有关,由于 PWO 晶体生长时 PbO 的挥发,未退火晶体中的  $Pb^{2+}$  空位浓度较高,晶体在高温退火时,部分  $V_{Pb^{2+}}$  缺陷形成了  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷,产生光吸收,导致晶体在该波段的透过率降低.  $BaF_2$  的掺杂提高了晶体的整体透过率,截止波长与退火后的 PWO 晶体相同,较未退火的 PWO 晶体相比发生了蓝移. 这种结果与  $Ba^{2+}$  掺杂后减少晶体  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷浓度有关,  $Ba^{2+}$  的掺入补偿了晶体中的  $Pb^{2+}$  空位,减少了晶体中  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷浓度,降低了  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷的光吸收,提高了晶体在该波段的透过率.  $F^-$  离子的掺入除了取代  $O^{2-}$  格位外,还能对晶体中的  $V_O$ -缺陷进行补偿,降低其浓度,减少晶体在 410 ~ 435nm 波段的光吸收,提高透过率. 因此,改进晶体的生长工艺,减少了  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷和  $V_O$ -缺陷的浓度,能够改善晶体的光透过性能.

图 3 是未退火、退火 PWO 晶体和退火  $BaF_2$ :PWO 晶体沿 c-轴方向的 X 射线激发发光光谱图. 由图可以看出,退火和没有退火的 PWO 晶体的激发光谱的峰值均位于 420nm 附近,在 460nm 左右有一个拉宽的肩,且波峰在长波边较宽,这个较宽的峰被认为是位于 420nm 和 460nm 两个峰峰值叠加的结果<sup>[9,10]</sup>. 退火 PWO 晶体的 XEL 光谱强度略高于未

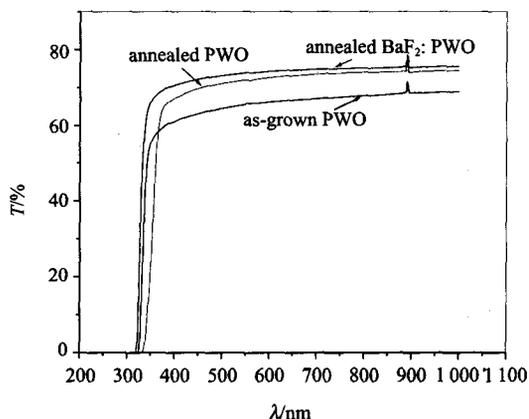


图 2 没有退火和退火的 PWO 晶体以及  $BaF_2$ :PWO 晶体样品沿 c 轴的透过光谱图

Fig. 2 Transmittance comparisons of as-grown PWO, annealed PWO and annealed  $BaF_2$ :PWO samples along c-axis

退火 PWO 晶体,且提高部分在 380nm 以上的波段,在 360nm 以下波段,光谱强度还略低. 这种现象与退火对晶体中缺陷浓度特别是在这个波段有明显光吸收的  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷和  $V_O$ -缺陷浓度的影响有关,退火有利于减少晶体中的整体缺陷包括  $V_O$ -缺陷浓度,在发光强度不变的情况下对提高 XEL 光谱强度有利,导致晶体在 380nm 以上的波段有较高的光谱强度. 但是高温退火导致晶体中  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷浓度增加,增强了晶体在 320 ~ 360nm 波段的光吸收,导致晶体在这个波段的光谱强度降低.

$BaF_2$ :PWO 晶体的 X 射线激发发光光谱的峰强度明显高于 PWO 晶体,其峰值出现在 430nm 左右,较 PWO 晶体的 XEL 峰值略长,发生轻微红移,同时其发光峰波形较对称,与 PWO 晶体发光峰波形产生了明显的区别. 这种变化与晶体的缺陷浓度的变化以及晶体发光基团的变化有关. 从晶体的缺陷来考虑,退火降低了晶体缺陷,提高了透光率,有利于增强光谱强度. 同时在  $BaF_2$ :PWO 晶体中,  $Ba^{2+}$  掺杂对晶体中  $Pb^{2+}$  空位进行了补偿,抑制了  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷的产生,不会出现高温退火导致  $V_{Pb^{3+}}$  缺陷浓度增加从而降低晶体在 320 ~ 360nm 波段光强度的现象,在整个可见光波段提高了晶体光谱强度. 晶体发光峰值的位移及波形的变化应该与晶体的发光中心变化有关. 掺入  $F^-$  离子取代  $O^{2-}$  格位后,部分晶体的阴离子团由  $[WO_4]^{2-}$  钨氧四面体变成  $[WO_3F]^-$  四面体,  $F^-$  离子的半径为 0.136nm,较  $O^{2-}$  离子半径 0.144nm 略短,  $[WO_3F]^-$  四面体发生轻微的畸变. 在乌克兰国家科学院晶体研究所 Puzkoff. V. M 院士钨酸铅项目组的帮助下,我们用密度泛函理论分析了 PWO 晶体和  $BaF_2$ :PWO 晶体的价带和导带的电子态密度结构. 与 PWO 晶体相比较,  $BaF_2$ :PWO 晶体的价带和导带的电子态密度结构均发生了变化. 在价带,由于  $F^-$  离子的掺入,处于价带底部的 W 原子的 5p 简并轨道分裂,电子能级升高,部分出现在价带的中部和顶部,导致价带顶部的电子态密度增加,顶部增加部分的电子态波函数主要由  $F^-$  的 2p 与 W 的 5p 以及少量的  $O^{2-}$  的 2p 轨道波函数组成. 晶体的蓝光发光主要由价带顶部与导带底部的价带跃迁产生,价带顶部电子态密度的增加会使这部分跃迁的几率增加,提高晶体蓝光发光强度. 在导带,  $F^-$  离子的掺入导致部分由  $O^{2-}$  的 3s 轨道组成的导带底部出现部分  $F^-$  的 3s 轨道,  $F^-$  的 3s 轨道能级较  $O^{2-}$  的 3s 轨道能级略低,使导带底部能级下移近 0.1eV,并且使价带底部的电子态密度增加,这种底

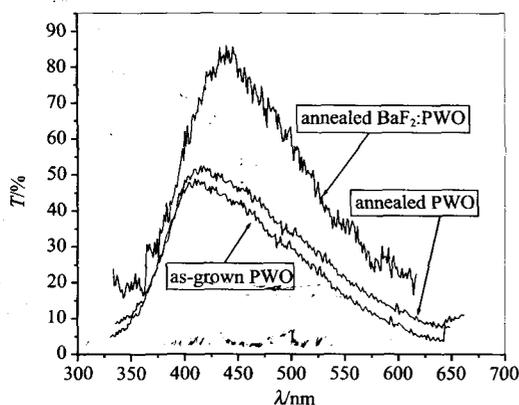


图3 未退火PWO和退火PWO以及退火BaF<sub>2</sub>:PWO晶体沿c轴的X射线激发发光光谱

Fig. 3 X-ray excited luminescence spectra of as-grown PWO, annealed PWO and BaF<sub>2</sub>:PWO crystals along c-axis

部电子态密度的增加导致与蓝光发光的电子跃迁几率增加,提高了晶体蓝光发光强度.同时导带底部下移0.1eV,导致晶体的 $\Delta E_g$ 减少近0.1eV,使晶体蓝光发光峰值较未掺杂PWO晶体红移10nm左右.因此,可以认为F<sup>-</sup>离子的掺入使晶体出现了新的发光中心,该发光中心与发[WO<sub>3</sub>F]<sup>-</sup>四面体有关.分析结果与PWO晶体中掺杂PbF<sub>2</sub>导致晶体中产生新发光中心的说法<sup>[8]</sup>相一致.因此,BaF<sub>2</sub>:PWO晶体中F<sup>-</sup>的掺杂使晶体钨氧四面体畸变,可能改变了晶体的价带和导带的电子态密度结构,引起蓝光发光几率增加.

### 3 结语

用拥有自主知识产权的多坩埚温梯法晶体生长系统生长了PWO和BaF<sub>2</sub>:PWO晶体,研究了晶体的透过光谱和X射线激发发光光谱等光学性质,发现晶体的光学性质与晶体中V<sub>Pb3+</sub>缺陷和V<sub>O</sub>-缺陷密切相关,其分别在300~360nm波段和410~435nm波段的吸收峰决定了这两种缺陷浓度的高低对晶体的蓝光光谱强度有明显影响,它们的浓度与晶体生长工艺有密切关系.晶体的高温退火技术能减少晶体的整体缺陷特别是V<sub>O</sub>-缺陷浓度,提高晶体光透过性能,有助于X射线激发发光光谱强度的提高.但是高温退火会导致晶体中V<sub>Pb3+</sub>缺陷浓度增加,使晶体在360nm以下波段光透过率减少,不利于晶体的X射线激发发光光谱在这个波段强度的提高.利用晶体阳离子掺杂技术可以有效减少晶体中Pb<sup>2+</sup>空位浓度,抑制晶体中V<sub>Pb3+</sub>缺陷的产生.这种较低V<sub>Pb3+</sub>缺陷浓度的掺杂晶体在360nm以下波段具有良好的透过率,有助于提高这个波段其X射

线激发发光光谱强度.晶体的阴离子掺杂技术有利于减少晶体中V<sub>O</sub>-缺陷浓度,提高晶体在410~435nm波段的透过滤,并有利于提高晶体的X射线激发发光光谱强度.F<sup>-</sup>离子的掺杂导致晶体蓝光活性中心[WO<sub>3</sub>F]<sup>-</sup>四面体,使晶体阴离子团的价带和导带电子态密度结构发生变化,使价带顶部和导带底部的与晶体蓝光发光有关的电子态密度增加,蓝光发光几率增加,并且导带底部能级下移,导致 $\Delta E_g$ 减少近0.1eV,使晶体蓝光发光峰红移约10nm.这些说明了F<sup>-</sup>离子掺杂使晶体产生了新的发光峰.如此改进有利于增加晶体的蓝光快分量的光产额,从而提高晶体的闪烁发光性能.

**致谢** 作者感谢乌克兰国家科学院晶体研究所Puzkoff. V. M院士和M. B. Kosmyna教授在晶体密度泛函理论分析方面的帮助,感谢德国Giessen大学R. Novotny博士在晶体X-射线激发发光光谱测量方面提供的帮助.

### REFERENCES

- [1] Musienko Y. The CMS electromagnetic calorimeter [J]. *Instr. Meth A*, 2002, **494**:308—312.
- [2] SHAO Jun, MA Li-Li, LU Xiang, et al. Recent progress and potential impact of modulation spectroscopy for narrow-gap HgCdTe [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (邵军, 马丽丽, 吕翔, 等. 窄禁带碲镉汞调制光谱的近期研究进展和前景. *红外与毫米波学报*), 2008, **27**(2): 1—6.
- [3] XIA Xiang-Tuan, ZHU Jin-Xing, LIU Xue-Ming, et al. Influence of earth radiation on sun sensor [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (夏项团, 朱进兴, 刘学明, 等. 地球反幅射对太阳探头影响的研究. *红外与毫米波学报*), 2008, **27**(2): 27—30.
- [4] Lecoq P. Ten years of lead tungstate development [J]. *Instr. Meth A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2005, **537**(1~2): 15—21.
- [5] Shanxiaguishi. Bilateral Symposium Digest for Phonic Science and Industry [C]. Hangzhou, China, 2000, 20—25.
- [6] Yang Pei-Zhi. Growth of large-size crystal of PbWO<sub>4</sub> by vertical Bridgman method with multi-crucibles [J]. *J. Cryst. Growth*, 2002, **236**(4): 589—595.
- [7] WAN You-Bao. The multi-crucible system for crystal growth [P]. CN 200610148319. 4 (万尤宝. 多坩埚温梯法晶体生长系统), CN 200610148319. 4
- [8] Moreau J M. Structural characterization of PbWO<sub>4</sub> and related new phase Pb<sub>7</sub>W<sub>8</sub>O<sub>32-x</sub> [J]. *J. All. and Comp.*, 1996, **238**: 46—48.
- [9] Williams R T, Zhang Y C, Abraham Y, et al. Scintillation characteristics of PbWO<sub>4</sub> single crystal [J]. *Proceedings of ICISA<sup>15th</sup>*, 2000, 118.
- [10] YE Chong-Zhi, LIAO Jing-Ying, YANG Pei-Zhi, et al. Growth and scintillation properties of F doped PbWO<sub>4</sub> crystals [J]. *Nucl. Instr. Meth. A*, 2006, **566**: 757.