

提高 PbWO_4 晶体光学性能的研究*

孙尚文 韩爱珍

(哈尔滨工业大学航天电子与光电工程系, 哈尔滨 150001)

李铭华 徐玉恒

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150080)

摘 要 钨酸铅(PbWO_4)晶体在生长过程中由于缺氧产生了氧空位缺陷和 Fe^{2+} 杂质缺陷, 使晶体着色, 光学性能下降。在晶体生长过程中掺进 Sb_2O_3 , 能消除氧空位, 将 Fe^{2+} 氧化为无色的 Fe^{3+} , 较大幅度地提高 PbWO_4 晶体的光学性能和闪烁性能。

关键词 PbWO_4 晶体, 吸收光谱, 光产额, Sb_2O_3 。

1 引 言

钨酸铅晶体属四方晶系, 空间群为 C_{4h}^6 , 它具有大的声光效应的优良的闪烁性能: 密度高 (8.29 g/cm^3), 是闪烁晶体中最大的; 辐射长度短 (0.87 cm) 和衰减时间常数短 (10 ns), 是闪烁晶体中最短者之一; 在可见光范围内有重要的发射峰。这几项指标, 对于高能物理研究、正负电子对撞机中电磁量能器、粒子加速器等设备中闪烁探测器等, 是最好的性能数据^[1]。 PbWO_4 晶体在生长过程, 由于缺氧产生了氧空位色心缺陷和 Fe^{2+} 杂质缺陷, 从而使晶体着色^[2], 光学性能下降, 其发光效率(光产额、光输出)也下降, 晶体在上述领域中的应用受到很大影响。因此, 研究 PbWO_4 晶体的着色和消色机理, 提高晶体发光效率, 具有重要的理论意义和实用价值。

2 实验及结果

2.1 晶体生长

所用原料 PbO 和 WO_3 的纯度皆为 99.99%, 原料配比 $\text{PbO} \cdot \text{WO}_3 = 1 \cdot 1$ (摩尔比)。除纯 PbWO_4 晶体外, 作者还在晶体中掺入 0.01 wt% 的 Sb_2O_3 , 生长了 $\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$ 。晶体生长采用恰克拉斯基(Czochralski)提拉法, 工艺参数如下: 轴向温度梯度 $40^\circ\text{C}/\text{cm}$, 生长速度 $2 \sim 4 \text{ mm/h}$, 旋转速度 $30 \sim 40 \text{ rpm}$ 。生长后的晶体在高温下通氧退火, 退火温度为 1000°C , 保温 36 h 。

* 国家自然科学基金资助。

收稿日期: 1996 年 4 月 26 日; 收到修改稿日期: 1996 年 7 月 13 日

2.2 性能测试

2.2.1 光学透过率

采用美国 SPEX 1000M 型光谱仪, 测试了 PbWO_4 和 $\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$ 晶体的光学透过率, 如图 1 所示。晶体样品尺寸为 $10 \times 10 \times 5 \text{ (mm}^3\text{)}$, 光谱仪步长 5 nm , 曝光时间 200 ms 。由图 1 可知, 未掺杂 PbWO_4 在 $400 \sim 480 \text{ nm}$ 处有一个吸收带, 致使晶体带浅黄色, 而 $\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$ 在此处的吸收不明显, 晶体几乎无色。

2.2.2 $\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$ 的激发、发射光谱

测试结果如图 2 所示, 其中激发波长 325 nm , 晶体在 420 nm 处有一宽的发射峰。

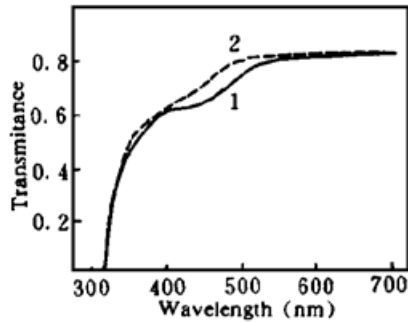


Fig. 1 Transmission curves of the (1) PbWO_4 and (2) $\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$ crystals

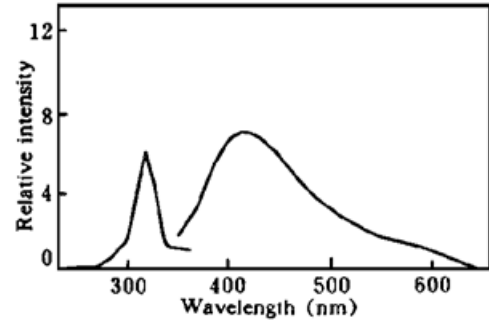


Fig. 2 Excitation-emission spectra of $\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$ crystal

2.2.3 晶体的光产额

用 ^{137}Cs 放射源 γ 射线照射, 接收闪烁光用 GDB44 型号光电倍增管。测试结果如表 1 所列。

Table 1. Colour and light yield of the crystals

sample	$\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$	annealing $\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$	PbWO_4	annealing PbWO_4
colour	colourless	colourless	pale yellow	pale yellow
light yield (BGO as 100)	4.6	4.7	4.2	4.4

掺入 Sb_2O_3 后, 晶体的颜色基本消失。如果把晶体放在氧气中退火, 也可部分地消除晶体的颜色。在表 1 所列的四种样品中, 退火 $\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$ 的颜色最浅, 其次顺序为 $\text{Sb} \cdot \text{PbWO}_4$ 、退火 PbWO_4 和未退火 PbWO_4 。晶体的发光效率也依此顺序减小, 可见晶体的着色直接影响到其闪烁性能。

3 讨 论

3.1 PbWO_4 晶体的着色

PbWO_4 晶体的着色机制有以下三个方面:

1) 在晶体生长时由于缺氧, 在氧亚晶格上形成了氧空位色心缺陷, 它可捕获一个或二个电子, 并吸收光使电子跃迁, 晶体因而着色。

2) 原料中微量的 Fe 杂质, 在晶体中以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子两种形式存在, 其中 Fe^{2+} 离子在 460 nm 附近产生光吸收, 致使晶体着色; 而 Fe^{3+} 离子的吸收位于 350 nm 的近紫外区, 在可见光区是透明的^[3]。由于生长环境缺氧, 晶体内 Fe^{2+} 离子浓度较高, 晶体被着色。

3) 色心层复合体模型, 氧空位色心 V_o 和 Fe^{2+} 杂质缺陷能够形成色心复合体: $Fe^{2+} + V_o + e$, 共同作用于晶体, 在 400~ 480 nm 波长范围内形成一个吸收带, 使晶体着色。

3.2 PbWO₄ 晶体消色机理

掺入 Sb_2O_3 可消除 PbWO₄ 晶体的颜色, 其作用机理如下; 当温度升至 600~ 900 °C 时, Sb_2O_3 转化为 Sb_2O_5 , 在 1200°C 附近时, Sb_2O_5 又分解为 Sb_2O_3 , 同时放出 O_2 , 使熔体中的氧处于饱和状态, 晶体内氧空位缺陷大大减少, 同时还可将有色的 Fe^{2+} 氧化为无色的 Fe^{3+} , 从而达到去色的效果^[4]。

晶体在高温通氧退火, 此时外部的氧可扩散到氧亚晶格, 使氧空位复合, 同时将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 消除晶体的颜色。

结 论 PbWO₄ 晶体的着色 其原因是由于生长环境缺氧, 产生了氧空位缺陷和 Fe^{2+} 杂质缺陷。因此改变缺氧环境, 就能有效抑制着色缺陷的产生, 达到消色的目的。本文掺入 Sb_2O_3 生长了 $Sb \cdot PbWO_4$ 晶体, 并对晶体进行高温通氧退火, 减少氧空位和 Fe^{2+} 缺陷, 获得了几乎无色的 PbWO₄ 晶体, 其发光效率比消色前有明显提高。

参 考 文 献

- [1] J. P. Peigneux, PbWO₄ — a challenging crystal for new calorimetry. *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res. (A)*, 1994, **351**(1) : 197~ 200
- [2] W. Van Loo, Crystal growth and electrical conduction of PbMoO₄ and PbWO₄. *J. Solid State Chem.*, 1975, **14** : 359~ 365
- [3] 徐玉恒, 徐崇泉, 龙新滨等, ZnWO₄ 晶体着色和消色机理的研究. *硅酸盐学报*, 1990, **18**(4) : 359~ 364
- [4] Л И Демкина физико-химические основы производства оптического стекла химия 1976

Improvement of PbWO₄ Crystal Optical Properties*

Sun Shangwen Han Aizheng

(Department of Astronautic Electron and Opto-Electronic Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Li Minghua Xu Yuheng

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080)

(Received 26 April 1996; revised 13 July 1996)

Abstract Oxygen vacancy defects and Fe^{2+} impurity defects were produced in PbWO₄ crystal growth process due to oxygen deficient, which lead to the coloration of the crystal and the optical properties lower. Doped Sb_2O_3 into the crystal, the oxygen vacancy had been disappeared, and Fe^{2+} had been oxidized to Fe^{3+} which is colourless. The optical properties and the scintillation characteristics has been enhanced.

Key words PbWO₄ crystal, absorption spectra, light yield, Sb_2O_3 .

* The work was supported by the National Nature Science Foundation of China.