

PbWO₄ 晶体发光强度的温度依赖*

魏亚光¹⁾ 施朝淑^{1), 2)} 廖晶莹³⁾

- 1), 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026
- 2), 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026
- 3), 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

摘 要 对 X 射线激发下的 PbWO₄ 晶体发光强度的温度依赖关系(110~ 300 K)进行了研究, 对其 $I-T$ 曲线中的结构结合热释光进行讨论, 利用陷阱解释了 $I-T$ 曲线中‘反常’结构存在的原因。
关键词 温度依赖, 热释光, PbWO₄。

1 引 言

40 年代末以来, 对 PbWO₄(简写 PWO)的研究主要集中在其光致发光特性。1990 年, Derenzo 等^[1]发现粉末状 PWO 具有闪烁性能, PbWO₄ 晶体才重新引起人们重视。它的闪烁特性适于作为 10⁹ eV 到 10¹² eV 能量范围的高能粒子探测器, 而且 PbWO₄ 晶体具有密度高、辐射长度短、发光衰减快(纳秒级)、抗辐照能力强等优点, 已被确定为 21 世纪西欧核子中心大型强子对撞机上对撞点处 CMS(Compact Muon Solenoid)工程首选探测材料。PbWO₄ 晶体的发光光谱十分复杂, 其发光显示出很强的温度猝灭^[2], 对其发光机理至今尚无定论。在 PbWO₄ 晶体温度特性方面, 我们已经研究了阴极射线发光^[3]、发光衰减时间^[4]的温度依赖。为了对其发光动力学过程有进一步的了解, 我们用 X 射线激发, 测量了 PbWO₄ 晶体在 110 ~ 300 K 温区范围内发光强度对温度的依赖关系, 观察到发光的温度猝灭, 并发现与发光衰减时间的温度依赖关系中‘反常’结构相类似的结果, 对这一现象结合样品热释光的测量进行了分析。

2 实 验

样品由纯度为 99.99% 的 PbO 与 WO₃ 均匀混合, 在 1200°C 下用 Bridgman 方法生长而成。经过不同气氛的退火(800°C 下恒温几十小时)处理, 样品大小为 10 mm × 10 mm × 1 mm, 表面均经抛光处理。实验中控温装置采用 C-100SB 可编程温度控制设定器, 控温原理为传统的比例-积分-微分(PID)调控方法。加热装置为 TC-100U 可控硅电压调整器。样品室为自制真空低温系统。发光强度对温度的依赖测量过程中样品由 X 射线激发, 每次激发持续 2 s。热释光测量时样品在 110 K 附近用 X 射线累计激发 2 min, 线性升温速率 0.25 K/s。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 59732040 和 No. 19774053)。

收稿日期: 1999-02-02; 收到修改稿日期: 1999-07-05

3 实验结果与讨论

1) 图 1 中, 1#、2# 为空气退火 PbWO_4 晶体绿光强度的温度依赖($I-T$) 关系曲线; 3#、4# 是其蓝光的温度依赖曲线。其中 1#、2#、4# 在 110 K 时由 X 射线激发两分钟。假定随着温度的变化, 发光强度的衰减仅由热猝灭引起, 发光强度对温度的依赖关系可用公式

$$I = \frac{I(0)}{1 + A \exp(-E/KT)},$$

来描述。 $I(0)$ 为 0 K 时发光强度; $A = \rho_{nr}/\rho_r$, ρ_{nr} 为无辐射跃迁几率, ρ_r 为辐射跃迁几率; E 为热激活能; K 为玻尔兹曼常数。利用此式对 2#、4# 样品进行拟合, 分别得到 5#、6# 两条实线, 以及相应的热激活能和 A 值分别为 0.13 eV、1719(绿光) 和 0.18 eV、55148(蓝光)。从图中看到, 温度猝灭在 $T > 160$ K 时发生, 这与已知结果一致。绿光的 $I-T$ 曲线理论值与实验值并不完全吻合, 在 240 K 附近实验值呈现水平结构, 275 K 处甚至出现明显峰值, 这与 PbWO_4 晶体发光的 $\tau(T)$ 曲线中的凸起结构相类似^[4]。图 2 中的热释光曲线经解谱后, 于 134 K、198 K、206 K、231 K、244 K、274 K 处得到 6 个热释光峰, 其中 134 K、206 K、244 K 对应陷阱能级深度分别为 0.17 eV、0.32 eV、0.50 eV。

结合两图, 可以看到绿光 $I-T$ 曲线中与理论值不符的温区(220~300 K), 恰好对应着热释光峰出现的温区。由此认为, 在 PbWO_4 晶体发光强度-温度依赖关系测量过程中, 由于 X 射线的激发, 陷阱中不断填充电子(空穴), 低温下激发进入陷阱的电子(空穴), 随着温度升高, 依次释放出来进入导带(价带), 进而被发光中心俘获参与发光。由于这一动力学过程的存在, 使得 $I-T$ 曲线在 240 K、275 K 这些存在热释光峰的温区发光强度增强。对于蓝光, 实验值与理论值基本一致, 274 K 处有一小的峰, 由于陷阱能级是由晶体中缺陷引起, 绿光的复合发光也对应着缺陷, 蓝光则为 PbWO_4 晶体本征发光。从空间角度上, 陷阱中电子(空穴)释放后更易被绿光发光中心俘获, 即升温过程中与热释光对应的陷阱中电子(空穴), 随温度

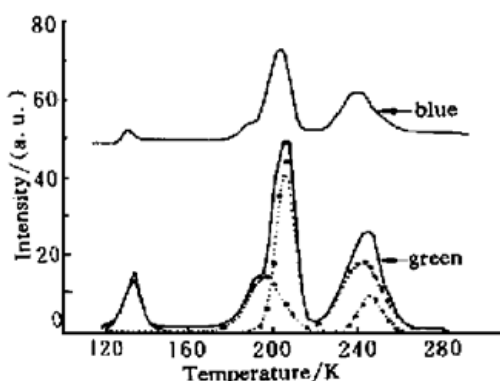


Fig. 2 Thermoluminescence of PbWO_4 crystal annealed in air

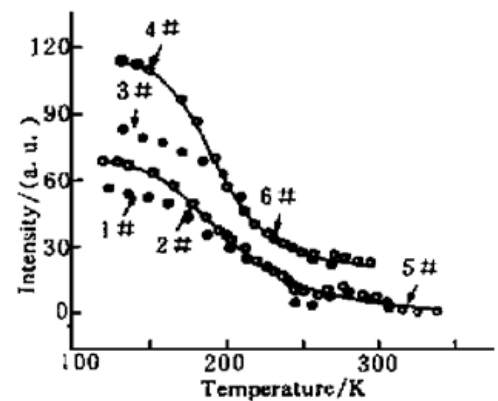


Fig. 1 Temperature dependence of luminescence intensity of the PbWO_4 crystal annealed in air. 1#, 2#: with green filter; 3#, 4#: with blue filter; 5#, (6#): theoretical curves of 2# (4#)

升高进入导带(价带)后, 被蓝光发光中心俘获几率较小, 其热释光与荧光的相对强度小于绿光, 从而观察不到如绿光一样明显的结构。综上所述, PbWO_4 晶体的发光强度-温度依赖关系存在着陷阱中电子(空穴)释放后被发光中心俘获参与发光这一动力学过程。

2) 从图 1 中还可以观察到, 在 $T < 220$ K 时, 2#、4# 的强度分别强于 1#、3#。实验过程中, 2#、4# 曲线的测量分别紧随 1#、3# 的测量, 前后间隔约 1 小时。1#、2# 的实验条件完全相同, 4# 比 3# 在 X 射线下多激发两分钟(110 K 时), 由于前次升温过程中浅陷阱中电子(空穴)已释放, 可以排除 300 K 以下浅陷阱对

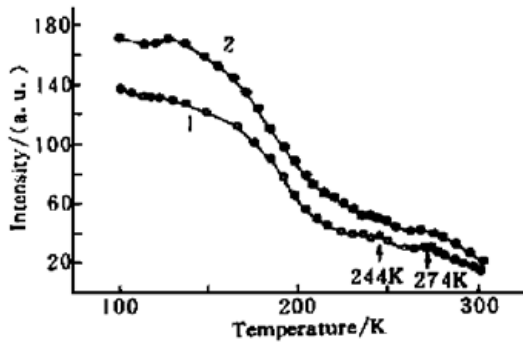


Fig. 3 Temperature dependence of luminescence intensity of the PbWO_4 crystal annealed in oxygen. curve 1: convention, curve 2: keeping the constant temperature for 8 h

光强变化的影响。事实上, PbWO_4 晶体中存在一些深陷阱(热释光峰在 $195\sim 250^\circ\text{C}$ 温区内), 这些深陷阱中电子(空穴)在室温(20°C)下完全释放需几小时甚至数天。相邻的两次重复性实验, 后一次测量的初始阶段发光强度大于前一次相应温区, 可理解为: 第一次测试过程中, 未释放的深陷阱中的电子(空穴), 在第二次实验所处时段释放出来, 使发光增强。图 3 中两曲线时间间隔为 8 小时, 同样观察到发光增强, 后一次测量的发光强度在测量温区内高于前一次强度的 20% 左右, 除了前面的理解, 深陷阱中电子(空穴)也可能被分步释放, 即由深陷阱转移到浅陷阱, 在第二次实验中, 这部分电子(空穴)在实验温区范围内逐步释放, 使总强度有所增加。因此认为光强增大来源于深陷阱的存在。

结 论 在 X 光激发下, 通过 $110\sim 300\text{ K}$ 温区内 PbWO_4 晶体发光强度的温度依赖和热释光研究, 结果表明 $I-T$ 曲线中的肩状和峰值结构的存在是由于陷阱中填充的电子(空穴)在升温过程中释放参与发光的动力学过程所引起。同时也讨论了深陷阱在发光中所起的作用。

参 考 文 献

- [1] Derenzo S E, Moses W W, Cahoon J L *et al.*. Prospects for new inorganic scintillators. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1990, **37**(2): 203~ 208
- [2] Alexeev G A, Binon F, Dolgoplov *et al.*. Beam test results of a PbWO_4 crystal calorimeter prototype. *Nucl. Instrum. Methods*, 1995, **A364**(2): 307~ 310
- [3] 施朝淑, 郭常新, 杨啸宇等. PbWO_4 晶体的阴极射线发光. *光电子·激光*, 1995, **6**(增刊): 303~ 305
- [4] Shi Chaoshu, Deng Jie, Han Zhengfu *et al.*. Temperature dependence of the luminescence decay time of a PbWO_4 scintillator. *Chinese Phys. Letters*, 1998, **15**(6): 455~ 456

Temperature Dependence of Luminescent Intensity of PbWO_4 Crystals

Wei Yaguang¹⁾ Shi Chaoshu^{1), 2)} Liao Jingying³⁾

1), Physics Department, University of Science and Yechnology of China, Hefei 230026

2), NSRL, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

3), Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai 200050

(Received 2 February 1999; revised 5 July 1999)

Abstract The temperature dependence of luminescent intensity ($I-T$) of PbWO_4 crystals with X-ray excitation from 110 K to 300 K was studied. The structure of $I-T$ curve is analysed by means of thermoluminescence and explained by the traps effect.

Key words temperature-dependence, thermoluminescence, PbWO_4 .