

钨酸铅晶体荧光衰减时间特性的研究

汪兆民 · 许咨宗 · 吴 · 冲 · 陈宏芳 · 汪晓莲

李 · 澄 · 许 · 彤 · 伍 · 健 · 曾 · 辉

摘要 · 用单光子技术研究了钨酸铅晶体荧光发射光谱和衰减时间的关系,测量了不同生长条件下钨酸铅晶体的时间特性,对辐照前后晶体的衰减时间进行了比较 · 实验结果表明掺镧有助于提高钨酸铅晶体快成分的比重

关键词 · 钨酸铅,荧光衰减时间,辐照,掺镧

Study on the fluorescence decay characteristics of lead tungstate crystals

WANG Zhaomin · XU Zizong · WU Chong · CHEN Hongfang

WANG Xiaolian · LI Cheng · XU Tong · WU Jian · ZENG Hui

(University of Science and Technology of China, Hefei 230027)

Abstract · Relation between the fluorescence spectrum and decay time of lead tungstate crystals was studied by using the single photon technique. The fluorescence decay characteristics of lead tungstate crystals grown under different conditions were measured. The decay time before and after irradiation was compared. It is shown that La doping is an effective way to increase the fast component.

Key words · Lead tungstate, Fluorescence decay time, Irradiation, La doping

钨酸铅(PbWO_4 简称PWO)是一种新的无机闪烁晶体,由于它的荧光衰减时间具有ns量级的快成分,密度高(8.28g/cm^3),相对来说晶体的生长也较容易,原材料价格低,已被欧洲核子研究中心(CERN)大型强子对撞机(LHC)的CMS国际合作组选定为电磁量能器簇射介质材料^[1]。除快成分外,PWO晶体还具有 10^{-7} - 10^{-6} s量级的慢成分。由于LHC束流的对撞率极高,慢成分的存在将会使电子学读出道的脉冲堆积,因此,如何有效地抑制慢成分是一个十分重要的问题。另外,由于电磁量能器工作在强辐照剂量场中,辐照对晶体的时间特性影响如何,也是人们所关心的问题。本文介绍用单光子时间测量技术研究PWO晶体发射光谱和衰减时间的关系,测量了不同生长条件下PWO晶体的时间特性,对辐照前后的衰减时间也进行了比较。

1 实验方法

1.1 · PWO晶体样品

· 实验测量了12个PWO晶体样品,所有样品均四面抛光,色泽透明,其大小尺寸和生长条件如表1所示,样品由上海硅酸盐研究所提供。

表1 · 实验采用的PWO晶体样品
Table 1 The PWO samples used in the test

样品编号 Sample No.	尺寸 Dimension/mm	生长条件 Growth condition
19	40×10×14	掺La,300×10 ⁻⁶ 退火La doped,300×10 ⁻⁶ annealed
46	23×23×45	氧退火 O ² annealed
47	23×19×45	真空退火 · Vacuum annealed
59	23 ² ×230×19 ²	真空退火 Vacuum annealed
61	20 ² ×230×20 ²	空气退火 Air annealed
119	20×20×20	不退火 Unannealed
154	45×20×20	掺La,1000×10 ⁻⁶ 不退火 La doped,1000×10 ⁻⁶ unannealed
161	50×20×20	不退火 Unannealed
163-2	20×20×20	不退火Unannealed
961	20×20×20	空气退火 Air annealed
962	20×20×20	氧退火 O ₂ annealed
963	83×23×25	不退火 Unannealed

1.2 · 测量方法

实验采用单光子技术测量荧光衰减时间^[2]级联辐射源⁶⁰Co置于塑料闪烁体和待测样品之间,光电倍增管(PM1)和塑料闪烁体直接耦合,另一光电倍增管(PM2)离待测样品一定距离,通过调节距离和光阴极前光阑孔径的大小,使PM2工作在对单光子灵敏状态,即对每次在待测样品中产生的荧光事例,PM2光阴极上产生的光电子数远小于1。PM1输出电脉冲经恒比定时器并延迟后作为时幅变换器的起始信号,PM2输出经快放大器。恒比定时器并延迟后作为时幅变换器的停止信号。为了抑制偶然符合本底(其中包括光电倍增管及电子学读出电路的热噪声、与级联辐射不相关联的辐射等)和级联辐射及其散射的γ光子击中PM2光阴极窗产生的切仑科夫光本底,我们对传统的“起始—停止”时间谱仪作了改进,具体方法是用另一光电倍增管(PM3)和待测样品的另一面直接耦合,其输出经快放大器、恒比定时器并作电平变换后作为时幅变换器的门信号,通过调节门的宽度和起始信号的延迟时间,使后者处于门宽内。这样,只有级联辐射分别击中塑料闪烁体和待测样品时,起始信号才有效,从而提高了测量快成分的精度。与起始信号和停止信号的时间间隔成正比的时幅变换器的输出用多道分析器记录。单光子谱仪的时间分辨σ约为580ps。

1.3 · 辐照源

样品辐照在中国科学技术大学应用化学系辐照中心的1.85PBq⁶⁰Co放射源上进行,辐照场空间各点的剂量率分布均经过仔细刻度。

2 实验结果

2.1 · 衰减时间和荧光发射光谱波长的关系

实验用8种不同波长(365、385、400、420、450、478、528、561nm)的滤光片测量了961号样品的荧光衰减时间。滤光片的透射率用岛津2100透射谱仪进行了刻度。将测得的去本底后的时间谱P(t)用最小二乘法与多指数函数 $A(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i)$ 进行拟合,便可得到衰减时间。其中,i为时间谱的成分数,A_i和 τ_i分别为第i种成分在t=0时的发光强度和衰减时间。表2为实验测量结果,表中f代表快成分的比例,即扣除本底后时间谱峰后10ns内的积分计数与全量程(360ns)内积分计数之比;s代表慢成分比例,即扣除本底后时间谱峰后150—360ns内积分计数与全量程(360ns)内积分计数之比。由表2可知,波长短的快成分较多,慢成分较少;波长长的则慢成分较多,快成分较少。

表2 · 961号样品的荧光衰减时间随波长的分布
Table 2 The light decay time vs wavelength for Sample No.961

滤光片波长 λ /nm	τ ₁ /ns	τ ₂ /ns	f /%	s/%
365	2.39	19.1	50.1	2.22
385	2.79	14.5	55.7	1.72
400	2.69	13.8	49.3	1.87
420	2.75	14.0	50.7	1.27
450	3.09	20.8	45.6	3.56
478	3.06	24.8	40.4	6.02
528	2.97	35.2	25.6	9.04
561	2.91	43.2	23.4	11.4

表3 · 滤光片的透射率和光电倍增管的量子效率
Table 3 Transmission of filters and quantum efficiency of phototube

滤光片波长 λ /nm	FWHM /nm	透射率 f /%	量子效率 Quantum efficiency/%
365	8	44	24.5
385	13	43	24.9

400	8.5	29	24.8
420	10	39	23.0
450	10	58	19.6
478	10	47	15.8
528	15	30	7.92
561	17	2626	4.86

· · 对测得的时间谱去本底和积分,并对滤光片的透射率和光电倍增管(XP2020Q)的量子效率作修正后,则可得到光子数按波长的分布。表3为滤光片的透射率、透射谱的半高宽(FWHM)和光电倍增管对应波长的量子效率。图1为961号样品的光子数(相对单位)随波长的分布。由图1可知,PWO晶体的发射谱的快成分主要集中在蓝光区,慢成分则主要集中在绿光区,这与文献[3,4]对发光机理的分析结果相符。

2.2 · 不同生长条件下晶体的时间特性

· 为了同时兼顾快慢成分的测量精度,我们用多个量程来测量时间谱,小量程用于对快成分的测量,大量程用于对慢成分的测量,且将不同量程上得到的时间谱放在一起拟合。表4为各样品的衰减时间测量值 τ_i 和相应的衰减成分的光产额占总产额的比例 W_i ,前者通过对测得的时间谱去本底后用多指数函数拟合后得到;后者是将去本底后的时间谱归一化后通过解谱和积分后得到。由表4可知, τ_i 和 W_i 随样品不同而不同,即使在相同的退火条件下,数值也有所差异,这可能和原材料纯度以及PbO与WO₃的化学组分称量配比等因素有关。总的来说,PWO晶体的衰减时间可分为三种成分:快成分(~2—4ns),较快成分(~20ns)和慢成分(>几百ns)。几乎所有样品的快和较快成分均各占20%以上。经过退火但不掺La的样品有较多的慢成分,不同退火条件对衰减时间没有明显影响。未退火的样品都没有慢成分,且快成分占40%以上,比退火样品高10%—20%。特别是掺La样品的快成分高达90%,明显高于不掺La的样品,而且掺La样品没有慢成分。掺La样品退火与否对荧光衰减时间没有明显影响。以上实验结果表明,掺La对提高PWO晶体荧光衰减时间快成分的比例起着十分重要的作用。

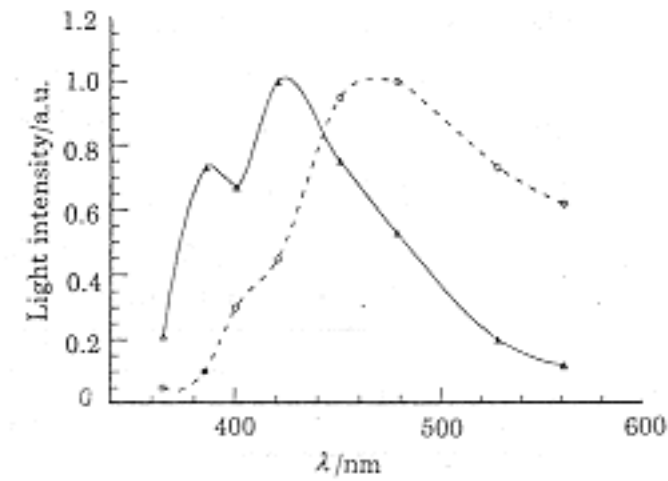


图1 · 961号样品快慢两种成分的光子数随波长的分布

● · 峰后10ns内积分计数,○峰后150—360ns内积分计数

Fig.1 Photon number vs wavelength of fast and slow components for Sample No. 961

●Integral counts after peak within 10ns,○Integral counts after peak within 150—360ns

表4 · 各PWO晶体衰减时间的测量结果

Table 4 The decay time of various PWO crystals

样品编号 Sample No.	τ_1/ns	$W_1/\%$	τ_2/ns	$W_2/\%$	τ_3/ns	$W_3/\%$	τ_4/ns	$W_4/\%$	τ_5/ns	$W_5/\%$
19	2.4	52.4	4.7	40.1	25.7	7.5				
46	3.4	26.5	15.6	29.6	89.0	5.9	825.0	6.8	14.5	31.2
47	3.9	28.6	17.9	26.3	135.0	7.6	858.0	8.0	36.8	29.5
59	3.4	17.5	14.5	20.9	138.0	4.9	561.0	3.4	78.0	53.3
61	3.5	20.0	13.8	26.2	111.0	7.3	883.0	9.0	25.5	37.5
119	4.1	49.6	20.3	50.4						
154	2.1	42.7	7.2	52.7	19.6	4.6				
161	2.4	14.1	2.7	24.7	13.8	61.2				
163-2	2.6	41.0	10.7	12.9	16.2	46.1				
961	2.8	33.1	16.9	43.6	176.0	23.3				
962	3.5	25.0	14.9	48.3	131.0	26.7				
963	3.8	42.3	15.8	57.7						

2.3 · 辐照对晶体衰减时间的影响

· · 实验中对962号样品进行了辐照,辐照剂量率为31.7Gy/min,辐照时间1h,累计辐照剂量为1902Gy。辐照后立即测量衰减时间。辐照前后衰减时间的测量值列于表5。由表5可知,辐照没有使衰减时间发生明显改变,说明PWO晶体的发光机理不因辐照而发生变化。

表5 · ⁶⁰Co源辐照前后衰减时间的比较

Table 5 The comparison of decay time before and after ⁶⁰Co irradiation

	τ_1/ns	$W_1/\%$	τ_2/ns	$W_2/\%$	τ_3/ns	$W_3/\%$
辐照前Before irradiation	3.5	25.0	14.9	48.3	131.0	26.7
辐照后After irradiation	3.5	26.0	15.2	47.7	137.0	26.3

3 · 讨论

实验结果表明,PWO晶体的荧光衰减时间有快、较快和慢三种成分,各部分所占比例和晶体生长条件有关。快成分主要来自蓝光的贡献,慢成分主要来自绿光的贡献。不退火样品虽然时间特性较好,但透光性能和抗辐照性能较差^[5,6],且不利于加工切割、研磨和抛光^[7]。掺La样品只有快成分和较快成分,没有慢成分,且快成分高达90%,说明掺La对改善PWO晶体时间特性有重要作用。由于La离子的半径和Pb离子相近,掺La还有助于降低晶体中氧空位的浓度,从而进一步提高晶体的抗辐照能力,实验也证实了这一点^[8]。因此,掺La是改进PWO晶体时间特性和抗辐照特性的一个有效途径。实验同时表明,辐照对荧光衰减时间没有影响。

· · 本实验仅是从高能物理应用的角度对PWO的时间特性进行了研究,由于PWO晶体的发光机理十分复杂(W离子和Pb离子都参与发光),发光性能对晶体的生长条件(杂质、化学组分配比、退火环境、温度等)又十分敏感,因此进一步从发光机理上研究PWO晶体的荧光衰减时间特性以及掺La对改善PWO晶体性能的作用仍是非常必要的。

致谢 · 上海硅酸盐研究所殷之文教授、廖晶莹教授对本工作给予了积极的支持和合作,瑞士苏黎士高等理工学院的Hofer教授和Lecomte博士给予了多方面支持,在此表示感谢。

* 国家自然科学基金资助

作者单位:中国科学技术大学 · 合肥 · 230027

参 · 考 · 文 · 献

- 1 CMS collaboration, Technical Proposal, CERN/LHCC 94-38, LHCC/P1, 15 December 1994
- 2 Bollinger L M, Thomas G E. Rev Sci Instr, 1961,32:1044-1047
- 3 Z1Nikl M, Nitsch K, Polak K, et al. Slow components in the photoluminescence and scintillation decay Z1time of PbWO₄ single crystals, CERN/PPE Report, CMS TN/95
- 4 Belskyet A N, Mikhailin M V, Vasilev A N, et al. Fast luminescence of undoped PbWO₄ crystal, Z1CERN/PPE Report CMS TN/95-073
- 5 WANG Z M. Study on the spectroscopic characteristics and light decay time for PWO, Report at Z1PWO Meeting June 24 1997, Beijing, China
- 6 · CHEN H F, XU Z Z, WANG Z M, et al. The test results of the fluorescence properties and radiation damage of lead tungstate crystal, Report at international conference on inorganic scintillators and their applications, Sep.22-25 1997
- 7 · YIN Z W, XUE Z L. Recent progress on the R&D of large size CsI(Tl) and PbWO₄ crystals, Report at international conference on inorganic scintillators and their applications, Agu.28-Sep.1 1995, Netherlands
- 8 Z1Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, et al. Improvement of radiation hardness of PbWO · 4 scintillating Z1crystals by La doping, KEK preprint 97-12 May 1997

收稿日期 · 1997-11-08,修回日期 · 1998-04-06