

# Sb 掺杂钨酸铅晶体中 Sb 的分布与 闪烁特性研究<sup>\*</sup>

刘先才 胡关钦 冯锡淇 张明荣 徐力 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**提要:** 研究了 Bridgman 法生长的 Sb 掺杂钨酸铅(PWO)晶体中 Sb 的分布和闪烁特性。晶体中 Sb 含量的测定表明, Sb 在 PWO 晶体中的分凝系数约为 0.63。由于 Sb 掺杂可以补偿 PWO 晶体的组分缺失而降低其中空位和一些色心的浓度, 与未掺杂晶体相比较, Sb 掺杂晶体具有更好的光学透过率和更高的发光强度。而且, 在富氧气氛下退火后, Sb 掺杂晶体的发光谱特征变化较小, 仍能保持较高的快慢分量比。

**关键词:** Sb 掺杂钨酸铅晶体, 分凝系数, 透过率, 发光强度, 闪烁晶体

中图分类号: O782.5

## Investigation of Sb Distribution and Scintillation Properties of Sb-doped Lead Tungstate Crystals

Liu Xiancai Hu Guanqin Feng Xiqi Zhang Mingrong Xu Li Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 22 March 1999, accepted 5 April 1999)

### Abstract

The Sb distribution and some scintillation properties of Sb-doped lead tungstate (PWO) crystals grown by modified Bridgman method were investigated. The measurements of Sb content in crystals indicated that the segregation coefficient Sb in PWO crystals is about 0.63. Because Sb-doping can compensate the composition deficiency in the PWO crystals and then reduce the density of vacancies and some color centers, compared with the undoped crystals, Sb-doped crystals have better optical transmission and higher luminescence intensity. Furthermore, after annealing in oxygen-rich atmosphere, the Sb-doped PWO crystals can still remain a high percentage of the fast component for their less change of luminescence character.

**Key words:** Sb-doped PWO crystals, segregation coefficient, transmission, luminescence intensity, scintillation crystal

本文 1999 年 3 月 22 日收到, 1999 年 4 月 5 日收到修改稿。

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金重点基金资助项目(59732040)。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

# 1 引言

钨酸铅 ( $\text{PbWO}_4$ , 简称 PWO) 晶体是一种具有高的密度 ( $8.28\text{g}/\text{cm}^3$ ), 短的辐照长度 ( $0.89\text{cm}$ ), 快的衰减, 强的抗辐照能力以及价格便宜等优点的闪烁晶体, 是拟用作西欧核子研究中心即将建造的大型强子对撞机 (LHC) 中精密电磁量能器的探测材料<sup>[1]</sup>。

PWO 晶体一般以  $\text{PbO}$  和  $\text{WO}_3$  粉末为原料从熔体中生长, 由于生长过程中  $\text{Pb}$  组分的挥发, 晶体中存在着铅空位 ( $V_{\text{Pb}}$ ) 和氧空位 ( $V_{\text{O}}$ ) 及其诱导色心  $\text{Pb}^{3+}$ 、 $\text{O}^-$ 、 $F$  和  $F^+$  等缺陷<sup>[2,3]</sup>。这些缺陷的存在导致了晶体闪烁性能的下降。研究表明, 单纯通过原料化学计量比的调整并不能消除 PWO 晶体中的点缺陷, 往往需要在晶体中掺入特定的杂质来补偿组分的缺失或消灭缺陷。目前, 研究较多的掺杂物质为  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 它的掺入可将  $\text{La}^{3+}$  引入  $\text{Pb}^{2+}$  格位消除铅空位并抑制诱导色心的产生, 能有效地提高晶体的透过率和抗辐照能力<sup>[4,5]</sup>, 但会降低晶体的光产额。作为新的尝试, 我们做了掺入另一种三价离子  $\text{Sb}^{3+}$  的研究。

本文报道了 Sb 掺杂 PWO 晶体的一些试验结果, 包括 Sb 在晶体中的分布, 晶体的透过率、紫外激发发射谱、X 射线激发谱以及退火效应。结果表明, Sb 掺杂除了能改善 PWO 晶体的透过率和快慢分量比外, 最大的特点是能增强晶体的发光强度, 提高光产额。

## 2 试验及结果

晶体用改进的 Bridgman 法生长而成, 原料由纯度为 99.99% 的  $\text{PbO}$  和  $\text{WO}_3$  粉末按化学计量比 1:1 配制, Sb 以氧化物  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的形式引入。

### 2.1 晶体中 Sb 的分布

在掺杂 PWO 晶体的生长过程中, 由于杂质分凝, 晶体的不同部位有着不同的杂质浓度。为了正确认识 Sb 掺杂对 PWO 晶体闪烁性能的影响, 首先测定了晶体不同部位 Sb 的浓度, 并由此估算了整根晶体中 Sb 的分布。晶体中 Sb 的浓度由 AA-6501 原子吸收光谱仪 (AAS) 测定。测试样品取自 3 根不同的晶体, 长度均为 290mm, Sb 的配料原子分数  $x$  分别为  $x_1(\text{Sb})=9\times 10^{-2}\%$ ,  $x_2(\text{Sb})=9\times 10^{-2}\%$  和  $x_3(\text{Sb})=0.11\%$ 。有关样品信息及测试结果如表 1 所示。

Table 1 The Sb concentration in Sb-doped PWO crystals obtained by atom absorption spectrometer analysis and segregation coefficient

Crystal No.	Adjuvant concentration (atom fraction, %)	Total length $L$ (mm)	$C_s(z_1)$ (atom fraction, %)(mm)	$C_s(z_2)$ (atom fraction, %)(mm)	Segregation coeff. ( $k$ )
1	$9\times 10^{-2}$	290	$30.7\times 10^{-4}(80)$	$48.6\times 10^{-4}(230)$	0.63
2	$9\times 10^{-2}$	290	$28.1\times 10^{-4}(45)$	$36.6\times 10^{-4}(150)$	0.53
3	$11\times 10^{-2}$	290	$33.6\times 10^{-4}(50)$	$40.8\times 10^{-4}(170)$	0.72

由于 PWO 晶体的生长是在封闭的铂金坩埚中进行, 且生长过程十分缓慢, Sb 在晶体中的分凝系数  $k$  可用下面溶质保守系统准静态生长过程中溶质分布公式计算<sup>[6]</sup>:

$$C_s(z) = kC_L^0(1 - z/L)^{k-1} \quad (1)$$

式中  $k$  为分凝系数;  $L$  为晶体全长;  $C_L^0$  为溶体中溶质的初始浓度;  $z$  为测量样品在晶体中所处部位距晶种的距离;  $C_s(z)$  为当生长界面移至  $z$  时凝固的晶体中溶质的平衡浓度。计算得到的 Sb 在晶体中的平衡分凝系数  $k$  也列入表 1 中。从结果可看出: (1) 尽管 Sb 的配料浓度很

高,实际进入晶体中的 Sb 却很少;(2) Sb 在 PWO 晶体中的分凝系数小于 1,约为 0.63。

图 1 示出由表 1 的测试结果和分凝系数计算结果按照公式(1)作出的晶体(Crystal No. 1)中 Sb 的分布曲线。由于 Sb 在晶体尾部富集而浓度很大,已不适合用公式(1)估算其浓度,图 1 只给出晶体距晶种 0~260mm 范围内 Sb 浓度的变化。在这段范围内 Sb 浓度变化较缓。

## 2.2 晶体的闪烁性能

样品 Sb-doped 1, Sb-doped 2, Undoped 3 分别来自同一炉次生长的 3 根不同晶体。样品 Sb-doped 1 取自表 1 中的晶体 No. 1, 尺寸为 25mm×25mm×105mm。根据图 1 所示晶体中 Sb 的分布及样品在晶体中的位置,样品 Sb-doped 1 中 Sb 的浓度的原子分数  $x(\text{Sb})$  在  $30.7 \times 10^{-4}\%$  ~  $48.6 \times 10^{-4}\%$  之间。样品 Sb-doped 2 取自 Sb 配料的原子分数为  $3 \times 10^{-2}\%$  的晶体, 尺寸为 25mm×25mm×70mm。用 AAS 测定样品远离晶种的一端,也就是 Sb 含量高的一端的 Sb 浓度的原子分数为  $10.8 \times 10^{-4}\%$ 。样品 Undoped 3 取自未掺杂晶体, 尺寸为 25mm×25mm×70mm。所有样品六面抛光。

采用 UV-256 光谱仪测量样品从紫外到可见光波段的透过率。图 2 为样品的纵向透过率。可以看出,未掺杂样品从紫外到蓝光区存在严重的吸收,而 Sb 掺杂可在一定程度地消除该波段的吸收,提高晶体在 350nm 和 420nm 处的透过率,使晶体透过率截止波长向短波移动。而且,在一定的浓度范围内,晶体中 Sb 含量越高,透过率越好。

采用组装的 X 射线激发谱仪测量晶体的 X 射线激发谱(XSL),其装置示意图见文献[7],X 射线源为 W 靶,测试时 W 靶的管电压为 80kV,管电流为 4mV,单色仪狭缝宽度为 5nm。图 3 给出了样品 960℃富氧气氛下退火 24h 前后的 XSL 发射谱,其中,样品 Sb-doped 1 的测量量程为 0~5mV,样品 Sb-doped 2 和 Undoped 3 的测量量程为 0~2mV。退火之前,3 个样品的发光主峰都位于蓝光区,Sb 掺杂可提高晶体的发光强度并改变发光谱的形状,但样品 Sb-doped 2 中 Sb 的含量较低,效果并不明显,其光谱强度与形状和未掺杂样品并没有多大区别,仅在 430nm 处

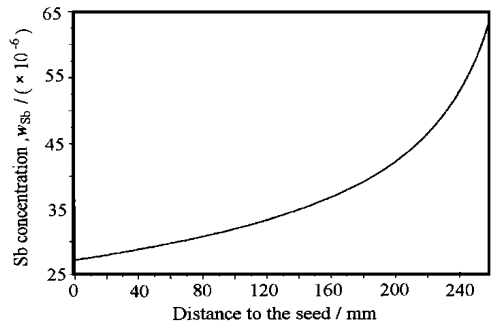


Fig. 1 The distribution of Sb along the crystal No. 1 with total length 290mm

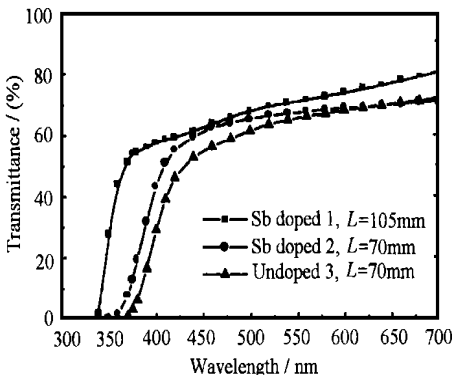


Fig. 2 The longitudinal transmission curves of Sb-doped 1, Sb-doped 2 and Undoped 3

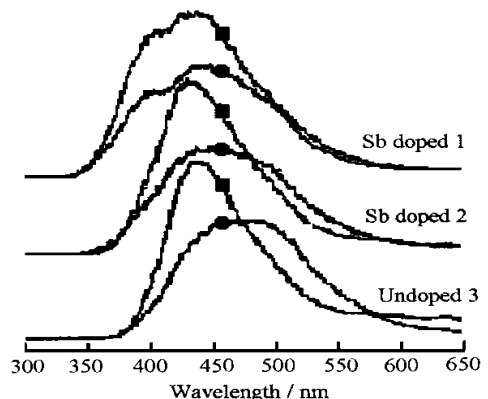


Fig. 3 The XSL spectra of samples Sb-doped 1, Sb-doped 2 and Undoped 3 before (■) and after (●) annealed in oxygen rich atmosphere at 960℃ for 24 hours

有一个强峰,而 Sb-doped 1 含量高的样品除了 430nm 处的主峰外,在 390nm 附近还有一个强峰;退火之后,所有样品都倾向于蓝光减弱绿光增强,但 Sb 掺杂却可以抑制这种倾向,且晶体 Sb 含量越高,这种倾向越弱。PWO 晶体的发光除  $\mu\text{s}$  级的快分量外,还存在着  $\mu\text{s}$  级的慢分量,甚至  $\text{ms}$  级的超慢分量, A. N. Belsky 等采用时间分辨光谱技术研究了 PWO 晶体的衰减特性发现,快分量主要来自于蓝光,慢分量主要来自绿光<sup>[8]</sup>。由于富氧气氛下的退火可以增强晶体的抗辐射能力,所以, Sb 掺杂晶体除了具有较未掺杂晶体高的发光外,还可在退火后抗辐照能力增强的情况下其发光保持较高的快慢分量比。

为了弄清图 3 所示 Sb 掺杂 PWO 晶体 XSL 谱中 390nm 附近的强峰是否为 Sb 掺杂引起发光机制改变而产生的新峰,我们采用 LS-50B 分光光度计 (Perkin Elmer) 测量了样品的紫外激发发射谱,测量结果如图 4 如示。由图可知,在最大发射为 420nm 时,所有样品的激发谱都具有相同的激发峰,峰值为 240nm 和 317nm,但 Sb 掺杂样品具有更高的激发强度,表明 Sb 掺杂晶体对激发光具有更高的吸收效率。在最大发射为其它波长时,并没有显示新的激发峰。在波长为 240nm 和 317nm 紫外光激发下的发射谱表现出与图 3 中 XSL 谱相似的情形,随着 Sb 的掺入及含量的增加,发射增强。无论晶体掺 Sb 与否,发射谱都存在 430nm 附近的主峰和 390nm 附近的次峰。但 Sb 掺杂晶体的次峰的相对强度更高一些,以至于随着晶体中 Sb 含量的增加发射谱表现出明显的双峰。这一点与 XSL 谱的结果一致。因此 Sb 掺杂并不改变 PWO 晶体的发光特点,但能提高晶体的激发效率和光发射,特别是近紫外区的短波发射。

### 3 讨 论

与  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等高熔点的掺杂物不同,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的熔点较低,为  $657^\circ\text{C}$ , 远低于 PWO 晶体的生长温度 ( $1123^\circ\text{C}$  左右)。由于晶体生长时原料长时间处于高温下, Sb 应当处于不断的挥发之中。因此,尽管 Sb 配料浓度很高,进入晶体里的却很少。一般来说, Sb 在 PWO 晶体中将以  $\text{Sb}^{3+}$  的形式存在。  $\text{Sb}^{3+}$  的离子半径为  $0.093\text{nm}$ , 电负性为  $1.8$ ;  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径为  $0.120\text{nm}$ , 电负性为  $1.6$ 。从价态、离子半径和电负性的比较而言,  $\text{Sb}^{3+}$  在晶体中倾向于占据  $\text{Pb}^{2+}$  格位。尽管如此,  $\text{Sb}^{3+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径存在较大差异,  $\text{Sb}^{3+}$  并不能稳定地占据  $\text{Pb}^{2+}$  格位,在生长过程中它不可能排斥  $\text{Pb}^{2+}$  并占据其位置,而只会占据因铅挥发形成的铅空位。随着晶体生长的进行,铅不断挥发缺失,晶体中的铅空位越多,进入晶格的  $\text{Sb}^{3+}$  也就越多。这一点与 Sb 在 PWO 晶体中分凝系数小于 1 的实验结果一致。

为弥补 PWO 晶体缺铅导致的局域电荷不平衡,在  $V_{\text{Pb}}$  周围会诱导出  $\text{Pb}^{3+}$  和  $\text{O}^-$  等色心,它们分别对应着晶体 350nm 和 420nm 附近的吸收<sup>[3]</sup>。如前所述,  $\text{Sb}^{3+}$  将占据晶体中的 Pb 格位。

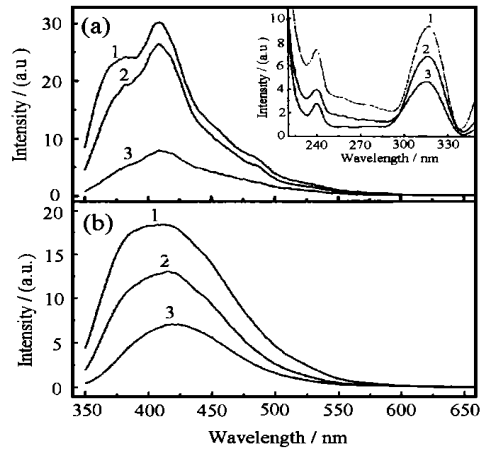


Fig. 4 The excitation and emission spectra of crystals at  $T=300\text{K}$

1— Sb-doped 1, 2— Sb-doped 2 and 3— Undoped 3, insert: Excitation for  $\lambda_{\text{exc}}=420\text{nm}$ , (a) Emission for  $\lambda_{\text{exc}}=240\text{nm}$ , (b) Emission for  $\lambda_{\text{exc}}=317\text{nm}$

Sb 掺杂除了可消除晶体中的一部分  $V_{\text{Pb}}$  外, 还可在该位置引入过量电荷, 作为未消除  $V_{\text{Pb}}$  的电荷补偿。因而, Sb 掺杂可以有效地抑制作为  $V_{\text{Pb}}$  局域电荷不平衡补偿的  $\text{Pb}^{3+}$  和  $\text{O}^-$  等色心的产生, 提高晶体可见光波段特别是近紫外到蓝光区的透过率。高温退火 PWO 晶体, 可以改变其缺陷状态。由于 PWO 晶体的发光与缺陷密切相关<sup>[9, 10]</sup>, 退火也就会引起晶体发光主峰的移动(如图 3)。富氧气氛下退火时, 氧可通过扩散进入晶体, 而铅却扩散出晶体, 但铅和氧的扩散依赖于晶体中  $V_{\text{Pb}}$  和  $V_{\text{O}}$  的浓度。图 3 中富氧退火对 Sb 掺杂晶体的发光特征影响较小, 这意味着晶体中  $V_{\text{Pb}}$  和  $V_{\text{O}}$  的浓度较低。因此, Sb 掺杂除了能部分消除晶体中的  $V_{\text{Pb}}$  外, 还能减少其中  $V_{\text{O}}$  的浓度。因为 PWO 晶体中的  $V_{\text{O}}$  也作为一种平衡  $V_{\text{Pb}}$  处过剩电荷的缺陷存在。

与其他三价掺杂离子如  $\text{La}^{3+}$  不同,  $\text{Sb}^{3+}$  的掺入没有降低 PWO 晶体的发光, 而是增强其发光。这也是 Sb 掺杂的最大特点, 因为室温下的发光低是 PWO 晶体作为闪烁晶体的最大弱点。研究认为, La 掺杂会在晶体引入新的陷阱中心, 导致闪烁过程中部分载流子的非辐射复合<sup>[11]</sup>。但这种情况在 Sb 掺杂晶体中的可能性很小, 因为晶体中 Sb 浓度很小。PWO 晶体的发光机制较为复杂, 至今尚有争议。一般认为, PWO 晶体的发光起源于晶体中  $\text{Pb}^{2+}$  的敏化<sup>[8]</sup>。由于  $\text{Sb}^{3+}$  在 PWO 晶体中占据  $\text{Pb}^{2+}$  格位, Sb 掺杂可能对晶体的发光增强有很大作用, 这有待进一步的研究。

## 4 结 论

- (1) Sb 掺杂 PWO 晶体中 Sb 的含量远远小于其原始配料浓度, Sb 在晶体中的分凝系数小于 1, 约为 0.63。
- (2) Sb 掺杂可以减少 PWO 晶体的因“缺铅”形成的空位, 部分消除色心, 从而改善晶体的透过率, 导致吸收截至波长的蓝移, 并抑制退火对晶体发光特性的影响, 使晶体富氧气氛退火后依然保持较高的快慢分量比。
- (3) Sb 掺杂可提高 PWO 晶体的发光强度, 改善晶体室温下发光较弱的特点。

## 参 考 文 献

- 1 Lecoq P. The Lead Tungstate Calorimeter of the CMS Experiment at IHC. In: Pieter Dorenbos and Carel W. E. van Eijk eds. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Application, SCINT95. The Netherlands; Delft University Press, 1995; 52
- 2 Moreau J M, Galez Ph, Peigneux J P, et al. Structural Characterization of  $\text{PbWO}_4$  and Related New Phase  $\text{Pb}_7\text{W}_8\text{O}_{(32-\chi)}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 1996 **238**: 46
- 3 Nikl M, Nitsch K, Baccaaro S, et al. Radiation Induced Formation of Color Centers in  $\text{PbWO}_4$  Single Crystals. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(11): 5758
- 4 Hara K, Ishii M, et al. La-doped  $\text{PbWO}_4$  Scintillating Crystals Grown in Large Ingots. *Nucl. Instr. Meth., A*, 1998, **414**: 325
- 5 Han B G, Feng X Q, Hu G Q, et al. Observation of Dipole Complexes in  $\text{PbWO}_4$ :  $\text{La}^{3+}$  Single Crystals. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(5): 2831
- 6 姚连增. 晶体生长基础. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991: 209
- 7 张明荣, 胡关钦, 李培俊等. Bridgman 法生长的 PWO 晶体的发光特性和透光特性. *无机材料学报*, 1997, **12**(3): 303
- 8 Belsky A N, Mikhailin V V, Vasil'ev A N, et al. Fast Luminescence of Undoped  $\text{PbWO}_4$  Crystal. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**: 552
- 9 Groeninck J A and Blasse G. Some New Observation on the Luminescence of  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{PbWO}_4$ . *J. Sol. St. Chem.*, 1980, **32**: 9
- 10 Korzhik M V, Pavlenko V B, Timoschenko T N, et al. Spectroscopy and Origin of Radiation Centers and Scintillation in  $\text{PbWO}_4$  Single Crystals. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1996, **154**: 779
- 11 Nikl M, Bohacek P, Nitsch K, et al. Decay Kinetics and Thermoluminescence of  $\text{PbWO}_4$ :  $\text{La}^{3+}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(26): 3755