

文章编号: 1000-7032(1999)04-0330-06

掺 Sb 对 PbWO_4 晶体发光性能的改善

陈永虎¹, 施朝淑¹, 胡关钦²

(1. 中国科学技术大学物理系, 安徽 合肥 230026;

2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要:首次报道了 $\text{PbWO}_4:\text{Sb}$ 的光谱特性, 包括透射谱和 Xe 灯光源激发的发射谱与激发谱. 掺 Sb 具有增强绿光带、抑制红光带并大幅度提高光产额的效果. 通过与空气退火 PWO 发光的比较, 对绿光带的起因、Sb 掺杂的作用也进行了简要的讨论.

关键词: PbWO_4 晶体; 发光性能; 晶体缺陷; Sb 掺杂

中图分类号: O734⁺.3 **文献标识码:** A

1 引 言

自 1948 年 Kroger 首次报道 PbWO_4 晶体(以下简称 PWO)的发光现象以来, 对这种重闪烁晶体的研究已有半个世纪. 然而对 PWO 真正较大规模的集中研究却只是最近几年, 尤其是 1994 年以来的事情. 这是因为作为新一代高分辨率电磁量能器用闪烁晶体, PWO 在高能物理领域有着广阔的应用前景. 将于 21 世纪初在欧洲核子研究中心(CERN)建成的大型强子对撞机(LHC)将是一台超高能量、高流强的质子-质子对撞机, 它对于探测器的要求极高, 包括抗辐照(10Mrad 和 10^{14} 中子/ cm^2)和快速(60MHz 相互作用速率或分辨时间 $< 20\text{ns}$). 而 PWO 以其“重”(密度大, $\rho = 8.3\text{g}/\text{cm}^3$), “廉”(成本低), “快”(衰减快, 快发光成分衰减时间为纳秒量级)的优点成为 LHC 首选的探测材料. 随着对 PWO 研究的深入, 如何改善 PWO 的闪烁性能, 特别是克服其光产额低(仅为 BGO 的 4%, NaI:Tl 的 0.3%)的缺点, 抑制慢发光成分在整个光输出中的比例, 增强抗辐照能力等, 成为当前 PWO 研究的重点和难点. 由于 PWO 的结构敏感性, 以及缺陷对其闪烁性能的显著影响, 使得通过适当的掺杂、退火等手段来控制缺陷、改善其闪烁性能成为 PWO 研究的主要方法之一^[1,2].

所要报道的铈掺杂钨酸铅($\text{PbWO}_4:\text{Sb}$), 其光产额与未掺杂 PWO 相比有显著提高(约三倍), 并且, 被认为与缺陷相关的红光带得到有效抑制. 通过与含氧气氛退火 PWO 发射谱的比较, 把 Sb 杂质对 PWO 发光的影响与铅空位缺陷 V_{Pb} 、氧空位缺陷 V_{O} 的作用联系起来, 对绿光带的起因提供了可能的解释.

2 实 验

研究所用的晶体样品未掺杂 PWO(作对比用)和 $\text{PbWO}_4:\text{Sb}(1000\text{ppm})$ 均用 Bridg-

收稿日期: 1999-02-09; 修订日期: 1999-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(No. 59732040 和 No. 19774053)

作者简介: 陈永虎(1974-), 男, 甘肃兰州人, 已获硕士学位, 现正在攻读中国科学技术大学物理系博士学位.

man 方法在相同条件下生长而成, 所用原料 PbO 、 WO_3 和 Sb_2O_3 的纯度是 99.99% 或光谱纯, 生长过程在空气中进行. 所用样品都是尺寸为 $10 \times 10 \times 1 \text{mm}$ 、双面抛光的片状晶体. 透射谱用 Shimadzu 公司的透射谱仪测得, 发射谱与激发谱均由用 Xe 灯作为激发光源的日立(HITACHI)850 荧光分光光度计测得. 样品的空气退火在实验室退火炉中进行, 800°C 恒温 5 小时.

3 结果与讨论

3.1 透射谱

如图 1 所示, 未退火时, 两块样品的透射谱截止波长均在 320nm , 未掺杂样品的透射谱明显大于掺 Sb 样品. 与纯 PWO 样品相比, 掺杂的样品吸收边更陡, 说明在 320nm 至 380nm 的上段, 纯 PWO 样品有更多的吸收, 我们将在该样品的激发谱上看到这个波段范围的激发对其红光发射贡献很大. 掺 Sb 样品在可见光区的低透射度势必将会影响其在实际应用中的光传输效率.

3.2 发射谱与激发谱

未退火时两块样品的发射谱用高斯分布拟合分解为几个子带(如图 2、图 3 所示, 两图的纵坐标强度值可以相互比较). 未退火时纯 PWO 样品的发光较弱(图 2 实线), 除了 430nm 的蓝带本征发射以外, 大部分发光位于 600nm 以上的红带, 该红带至少由两个相互重叠的发射带(峰值在 650 和 780nm)组成, 强度最大值在 740nm 附近, 直到 800nm 发光强度还高于蓝带的峰值强度. 而掺 Sb 样品(图 3 实线)发光强度大幅度提高, 且峰值在 525nm , 是一个半高宽为 200nm 的宽发射带. 在 $380 \sim 700 \text{nm}$ 范围对两样品的发射谱求积分强度, 发现掺 Sb 样品的光产额是未掺杂样品的 3.3 倍.

纯 PWO 样品的发射谱(图 2)至少含有三个子带, 子带的中心分别位于 430 、 650 、 780nm 附近. $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ 样品的发射谱(图 3)由中心位于 450 、 515 、 600nm 三个子带组成. 相比之下, 未掺杂样品的发射分布于红带和蓝带, 且红带包含了 650nm (红光)和 780nm (近红外)两个子带, 贡献了其总光产额的 82%, 而绿带的贡献则可以忽略. 掺 Sb 以后, 515nm 的绿带占了总光产额的 50%, 且 450nm 附近的蓝带光产额也比未掺杂样品 430nm 的蓝带光产额提高了 1.6 倍, 而 600nm 红带的光产额只有未掺杂样品红带(包括 650 和 780nm 两个子带)光产额的 90%, 考虑到掺 Sb 样品的红带峰值向短波方向移动, 掺 Sb 对于红带的抑制作用还会更显著. 从发光性能看, 未掺杂 PWO 样品的发光并不理想, 然而相同制备条件下, 掺 Sb 使得 PWO 的发光有了显著改善, 它使得绿带发光大大加强, 同时有效地抑制了来自于缺陷且衰减时间较慢的红带发射, 不仅光产额增

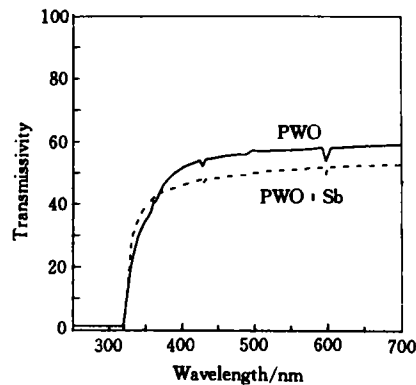


图 1 纯 PWO 样品(—)和 $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ 样品(---)的透射谱

Fig. 1 Transmission spectra of the undoped PWO(—) and $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ (---).

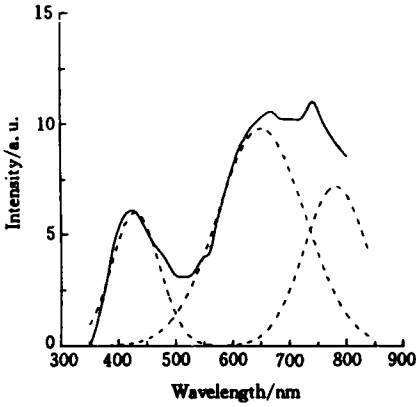


图 2 纯 PWO 样品发射谱 ($\lambda_{ex} = 310\text{nm}$) 及其多峰拟合 (—实验值, ---拟合值)

Fig. 2 The emission spectra ($\lambda_{ex} = 310\text{nm}$) of undoped PWO and its multi-peak fit curve (dashed line).

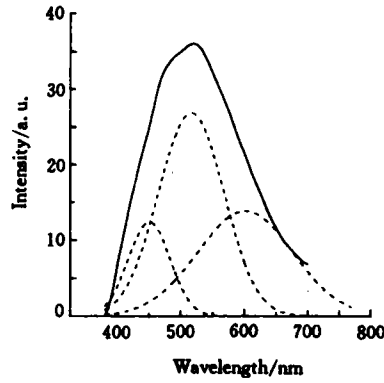


图 3 $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ 样品发射谱 ($\lambda_{ex} = 310\text{nm}$) 及其多峰拟合 (—实验值, ---拟合值)

Fig. 3 The emission spectra ($\lambda_{ex} = 310\text{nm}$) of $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ and its multi-peak fit curve (dashed line).

加, 而且发光的快成分也相对增多。

图 4 是纯 PWO 样品 670nm 发射的激发谱(曲线 a)和 $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ 样品 650nm 发射的激发谱(曲线 b)的对比。除了 317nm 的主激发峰外, 曲线 a 在 370nm 附近还有一个激发带, 半宽约 50nm, 在 440nm 左右也有些弱峰结构。370nm 的激发带可以解释纯 PWO 样品透射谱上升段的吸收。 $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ 样品的激发谱上除 310nm 的主激发峰外, 贡献突出的激发带在 430nm 附近, 它与发射谱的蓝带部分重叠, 不利于蓝带的进一步增强。

空气退火后两块样品的光产额都有大幅度的增加, 它们的发射谱如图 5 所示。退火后掺 Sb 样品的发射谱形(图 5 曲线 b)与退火前相似, 但峰值强度提高了约一倍, 半宽为 180nm。未掺杂样品的发射谱形(图 5 曲线 a)也与之相似, 是一个半宽 170nm, 峰值位于 525nm 的绿带, 出乎意料的是其发光强度超过了退火后的掺 Sb 样品。比较退火后两块样品 525nm 发射的激发谱(图 6 曲线 a, b), 303nm 的主峰与 260nm 的次峰都出现了, 突出的差别在于纯 PWO 样品 303nm 主峰之后非常平坦, 而 $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ 样品则在 360nm 出现一个小台阶。从 $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ 样品 650nm 发射的激发谱上(图 6 曲线 c)可以看出 340nm 以上的长波激发主要对红光发射有贡献。

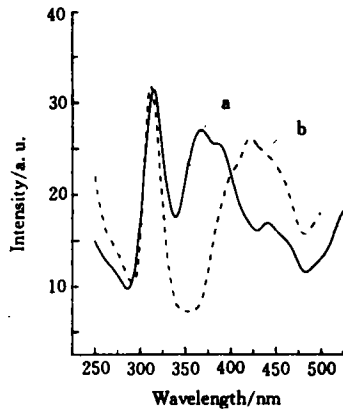


图 4 未退火时的激发谱 (a) PWO ($\lambda_{em} = 670\text{nm}$); (b) PWO : Sb ($\lambda_{em} = 650\text{nm}$)

Fig. 4 The emission spectra before air annealing. (a) PWO ($\lambda_{em} = 670\text{nm}$); (b) PWO : Sb ($\lambda_{em} = 650\text{nm}$).

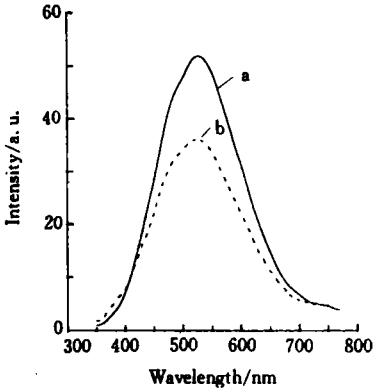


图 5 空气退火后的发射谱 (a) PWO ($\lambda_{\text{ex}} = 310\text{nm}$); (b) $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 303\text{nm}$)

Fig. 5 The emission spectra after air annealing (a) PWO ($\lambda_{\text{ex}} = 310\text{nm}$); (b) $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 303\text{nm}$).

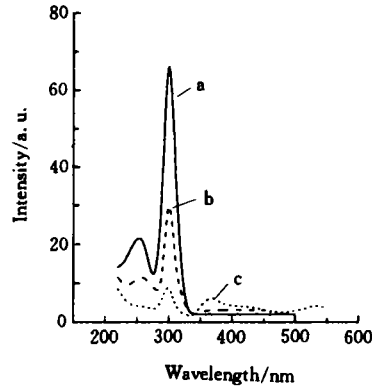


图 6 空气退火后的激发谱 (a) PWO ($\lambda_{\text{em}} = 525\text{nm}$); (b) $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ ($\lambda_{\text{em}} = 525\text{nm}$); (c) $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ ($\lambda_{\text{em}} = 650\text{nm}$)

Fig. 6 The excitation spectra after air annealing (a) PWO ($\lambda_{\text{em}} = 525\text{nm}$); (b) $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ ($\lambda_{\text{em}} = 525\text{nm}$); (c) $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ ($\lambda_{\text{em}} = 650\text{nm}$).

PWO 晶体在制备过程中, 由于 PbO 和 WO_3 两种组分蒸汽压不同, 挥发程度也不同, 据廖晶莹等^[3]X 射线荧光分析的结果, PbO 比 WO_3 更易挥发, 因此可以认为氧空位缺陷 V_{O} 、铅空位缺陷 V_{Pb} 都是 PWO 晶体中的主要缺陷, 且从电荷平衡的观点, V_{O} 与 V_{Pb} 正好相互补偿. 空气退火的作用是使 V_{O} 减少, 并且多余的氧还有可能以间隙氧 O_i 的形式进入 PWO 的晶格中, 绿光的增强则很可能就是 WO_5^{2-} ($\text{WO}_4^{2-} + \text{O}_i$) 的贡献(有关分析将另文发表). 退火前后激发谱的变化说明 320nm 以上的激发峰以及红光的发射是跟 V_{O} 及与 V_{O} 有关的缺陷密切相关. 对于 $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$, Sb 的外层电子构型为 $4d^{10}5s^25p^3$, 故 Sb^{3+} 离子最易形成, 其离子半径为 0.076nm, Sb^{3+} 很可能占据 Pb 格位 (Pb^{2+} 离子半径为 0.12nm) $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+}$, 这是主要形式. 另一方面, Sb 与 N、P 是同族元素, 可以有 +5 价存在, 在空气气氛的生长条件下, 掺杂原料 Sb_2O_3 中的 Sb^{3+} 容易被氧化成 Sb^{5+} . 而 Sb^{5+} 的离子半径为 0.062nm, 比 W^{6+} 的离子半径 0.064nm 略小, 因此 Sb 取代 W 占据 W 格位 $\text{Sb}_{\text{W}}^{5+}$ 也是一种可能存在的形式. 从电荷补偿的观点来看, $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+}$ 代替 V_{O} 补偿了 V_{Pb} , 而 $\text{Sb}_{\text{W}}^{5+}$ 需要 $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+}$ 或 V_{O} 来补偿, 但总的效果是 V_{O} 减少了, 且 V_{O} 集中分布于 Sb 取代 W 后的 SbO_4^{3-} 根团附近, 这相当于转移了可能存在于 WO_4^{2-} 根团中的 V_{O} , 有利于 ($\text{WO}_4^{2-} + \text{O}_i$) 的存在, 绿光的增强则与之相关. 空气退火后, $\text{Sb}_{\text{W}}^{5+}$ 的存在却限制了 O_i 的进一步增长, 因此掺 Sb 样品的发射增长反而不如未掺杂样品. 不过实际应用时是对尺寸为 $20 \times 20 \times 300\text{mm}$ 量级的大块晶棒进行退火, 而我们是 1mm 厚度的片状晶体直接退火, 故大块晶棒在退火中气氛 (O_2) 的作用效果不会如此显著, 而 Sb 掺杂则是一种均匀分布的体效应, 因而用 Sb 掺杂抑制氧空位、改善 PWO 的发光仍然是一种有效方案, 这已被实验证实.

以上的讨论主要是基于已有实验基础上的分析, 实验结果使我们倾向于认为绿光可

能与 $(\text{WO}_4^{2-} + \text{O}_i)$ 有关, Sb 以 $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+}$ 形式为主掺入 PWO 的同时, 还可能有 $\text{Sb}_{\text{W}}^{5+}$ 的形式存在.

4 结 论

通过对 $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ 的光谱特性的研究, 我们看到 Sb 掺杂显著地改善了 PWO 的光输出. 通过 $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+}$ 对 V_O 的抑制作用, 大幅度增强绿光的同时还有效抑制了红光. 认为 Sb 很可能以 $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+}$ 和 $\text{Sb}_{\text{W}}^{5+}$ 的两种形式掺入 PWO. 关于 Sb 的作用机理还在进一步研究之中.

参 考 文 献

- [1] Fen Xiqi, Yin Zhiwen. *Chin. J. Inorg. Mater.*, 1997, **12**(4):449 (in Chinese).
- [2] Lecoq P *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, 1995, **A365**: 291.
- [3] Liao Jingying, Shen Bingfu, Shao Peifa *et al.*, *Chin. J. Inorg. Mater.*, 1997, **12**(4):286 (in Chinese).

IMPROVEMENT ON LUMINESCENT PROPERTIES OF PbWO_4 BY Sb DOPING

CHEN Yonghu¹, SHI Chaoshu¹, HU Guanqin²

- (1. *Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;*
- 2. *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

Abstract

The influence of antimony (Sb) doping on the luminescent properties of lead tungstate crystals (PWO) has been investigated. Transmission spectra, UV-excited emission spectra and their excitation spectra of $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ and undoped PWO before and after annealing in air were reported. The emission spectra of PWO and $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ before annealing were analyzed by fitting with three Gaussian subbands respectively. Sb doping improved the luminescence of PWO by enormously increasing its light yield. While the green emission band is enhanced, the red one is restrained. On the ground that the improvement by Sb doping is similar to the air annealing effect on PWO luminescence, the mechanism of Sb doping and the origin of the green emission is briefly discussed.

We suggested that the green emission originate from some local excess oxygen defects, such as $(\text{WO}_4^{2-} + \text{O}_i)$ centers (here O_i means interstitial oxygen atom) because annealing in air increased the green emission significantly. For the mechanism of Sb doping, we supposed that Sb^{3+} ions and Sb^{5+} ions simultaneously exist in $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ crystal. Sb^{3+} ions on Pb^{2+} sublattice $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{3+}$ compensate the local surplus negative charges bringing in by lead vacancies V_{Pb} resulting from the higher volatility of raw ma-

terials PbO than that of WO_3 , and so will compete with the creation of oxygen vacancies V_{O} which have the same charge compensation effect. While the concentration of V_{O} decrease, the possibility of O_i increase. But after air annealing, the emission intensity of $\text{PbWO}_4 : \text{Sb}$ is less than that of PWO . This may be due to Sb^{5+} on W^{6+} sublattice Sb_w^{5+} which prevent the further increasing of $(\text{WO}_4^{2-} + \text{O}_i)$ centers in $\text{PWO} : \text{Sb}$ by air annealing.

Key words: PbWO_4 crystals; luminescent properties; lattice defects; Sb doping

Received 9 February 1999

简 讯

第三届全国稀土发光材料科学 学术研讨会在杭州召开

由中国稀土学会发光专业委员会和中国物理学会发光分科学会共同主办,并由浙江大学、杭州大明荧光材料有限公司、中科院激发态物理开放研究实验室和中科院稀土化学与物理开放实验室共同承办的第三届全国稀土发光材料科学学术研讨会于1999年11月1~5日在杭州召开,会议取得圆满成功。

这是一次全国重要学术会议,也是本世纪最后一次稀土发光材料交流合作的盛会,它将起到承上启下的作用。本次会议达到预期的目的和效果,交流国内近年来在这一领域中基础研究、高新技术和开发应用等方面取得的科研成果和重大进展,回顾20世纪稀土发光材料中一些重大科技成就史,展望下世纪初的发展,以促进我国稀土发光和激光材料科研和应用的发展。

出席本次会议的代表包括许多青年学者和研究生,共120名,涉及57个高等院校、科研和工厂企业等单位。会议收到论文60多篇,有45篇论文在会上报告并进行充分交流。论文涉及稀土离子的光学光谱、晶场理论和能量传递,显示和照明等用途发光材料,稀土非线性晶体、稀土闪烁体、稀土光学玻璃的荧光性质,新材料的新合成方法,稀土掺杂有机聚合物,纳米材料等。本次会议还邀请一些知名专家进行专题报告。徐叙瑛院士就发光学的发展作了重要讲话,指出了稀土发光材料研究的国际前沿和热点,肯定了我国稀土发光的科研和应用的成就,明确了下世纪初的发展方向。

本次会议将科研与应用密切结合,专门召开了:(1)稀土三基色灯用荧光粉技术和市场动态分析会;(2)稀土三基色灯用荧光粉国家标准修订的预备会,成立了修订灯用稀土荧光粉国家标准工作小组。

经稀土发光专业委员会讨论决定,第四届全国稀土发光材料科学学术研讨会将于2002年在宁夏召开,并由宁夏石嘴山市北大化学工业有限公司承办。

(刘南下)