

钨酸铅 PbWO_4 闪烁晶体缺陷研究进展*

冯锡淇 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料开放实验室 上海 200050)

摘 要

本文介绍近年来钨酸铅晶体缺陷研究方面的进展, 这些结果表明了在钨酸铅晶体闪烁性能研究中考虑晶体缺陷影响的重要性. 根据钨酸铅晶体的特点, 就闪烁性能与非化学计量配比、晶体结构/多型性、杂质效应以及氧组份等因素的关系进行了简略的讨论.

关键词 PbWO_4 晶体, 晶体缺陷, 闪烁性能

1 引言

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. 它对于使用于其上的探测器有极高的要求, 包括抗辐照 (10Mrad 和 10^{14} 中子 $/\text{cm}^2$) 和快速 (60MHz 相互作用速率或分辨时间 $<20\text{ns}$)^[1]. 目前, 钨酸铅晶体 (PbWO_4 , 以下简称 PWO) 的综合性能使它成为新一代高分辨率电磁量能器用闪烁晶体性能和价格的良好折衷^[2,3], 是 LHC 最有希望的候选者^[4]. 因此, 最近几年, 特别是 1994 年以来, 有关各国对 PWO 进行了较大规模的集中研究, 主要目标是全面改进 PWO 的闪烁性能和制备方法.

固体性能大体上可分为两类: 一类是非结构敏感的, 同一材料不同样品的测量结果差别不大; 另一类是结构敏感的, 同一材料的不同样品间往往差异很大^[5]. 闪烁晶体种类繁多, 其结构敏感性问题在以往大量文献中, 除掺杂剂和原料沾污问题外, 并未给予足够的注意^[6]. 近年来, 很多研究工作表明闪烁性能的结构敏感性因材料而异, 如 CsI 晶体可以经受热锻或挤压等加工处理, 晶格虽因此经受严重畸变而其闪烁性能改变甚少; 相反, 另一些材料的闪烁性能则显示明显的结构敏感性. 至少, 在 PWO 上所进行的大量研究已清楚地显示这一点. PWO 是众多二价金属钨酸盐中的一种, 但其闪烁性能显著不同于其它钨酸盐晶体, 并呈现更为丰富的缺陷现象. 本文简要介绍近年来 PWO 晶体缺陷 (包括杂质) 研究方面的进展, 并结合钨酸铅晶体结构的多型性、非化学计量配比和组份元素的可变价态等特点, 对 PWO 闪烁性能与晶体缺陷的关系作简略的讨论. 至于 PWO 的闪烁性能及其它材料的比较, 已在另一篇综述中详细介绍^[7], 这里略而不提.

2 PbWO_4 晶体的发光机制

自 Kröger 于 1948 年首次报道 PWO 晶体的发光现象以来, 已对它进行了广泛的研究^[1~13]. 虽然对发光机制尚未形成一致的看法, 但主要的实验结果可归纳如下:

1. 至少存在一个蓝发光带、二个红光带和位于黄绿区的二个大部重叠的发光带, PWO 的激发和发射谱见图 1; 2. 所有的发光带在高温下热淬灭; 3. 绿发光带有偏振性, 而蓝光

* 1996 年 8 月 26 日收到初稿, 9 月 17 日收到修改稿

是非偏振的；4. 所有样品在脉冲 X 射线激发下具有快的衰减特性，特别是峰值在 430nm，FWHM(半高宽)为 0.5eV 的蓝发光带，衰减常数仅为 3~5ns.

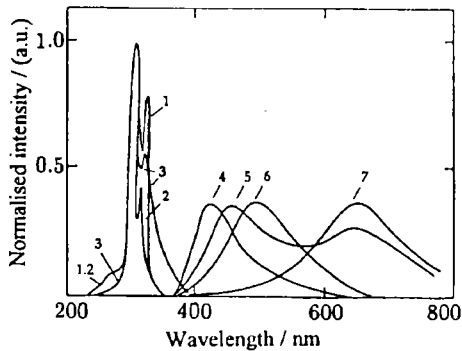


图 1 PWO 晶体在 300K 下的激发谱和发射谱
Fig.1 PWO excitation and luminescence spectra at $T=300\text{K}$

Excitation for: 1: $\lambda_1=420\text{nm}$; 2: $\lambda_1=500\text{nm}$; 3: $\lambda_1=650\text{nm}$; Luminescence for: 4: $\lambda_{\text{exc}}=275\text{nm}$; 5: $\lambda_{\text{exc}}=308\text{nm}$; 6: $\lambda_{\text{exc}}=325\text{nm}$; 7: $\lambda_{\text{exc}}=350\text{nm}$

Grasser 等在对 PWO 和 PbMoO_4 的发光进行重新研究后，首先提出 PWO 中的蓝绿发光是由 WO_4^{2-} 型或 Pb-WO_4 型激子的本征发光产生的. Belsky 等以真空紫外、X 射线同步辐射和 γ 射线激发时间分辨谱研究 PWO 中快发光带的性质^[14]，观察到 PWO 在光子能量从 4.4~8.0eV 范围内的激发效率随光子能量的增加而降低，如图 2 所示. 这一类型的激发谱称为“激子型”^[15,16]，以区别于“电子-空穴型”（即激发效率随光子能量的增加而增加）. 前者强烈依赖于电子与空穴间的距离，而后者仅稍微与此有关. 由于电子和空穴间的平均距离随它们初始能量的增加而增加，4.4~8eV 区间内激发效率的迅速下降表明它们属于激子型激发机制.

大多数钨酸盐在室温下显示强的蓝绿色发光，衰减常数为微秒量级，而 PWO 为明显的例外，室温发光具有快速发光分量. Belsky 注意到 PWO 的反射谱与其它二价金属钨酸盐的主要差别是在 4.17eV 的强峰^[17]，它与 Pb 离子的 6s-6p 跃迁相联系^[13]，而且具有意外高的振子强度. 因此，其反向跃迁 6p-6s 应该是容许跃迁，且辐射时间为几个纳秒. 只要弛豫过程中所产生的 Pb^{2+} 激发态粒子数与其它类型的激发态（如 W^{6+} 的 5d 态）相比足够高，就能观察到该快发射带. 因此，PWO 中可能存在几种发光中心： Pb 离子激发（可能也包含 WO_4^{2-} 波函数）的弛豫态，它似乎是一种弛豫的 Frenkel 激子（激子内空穴位置至电子位置的点阵矢量趋于零）； WO_4^{2-} 络合离子（分子激子）的弛豫态，它对应于衰减常数为 20~40ns 的发光带；此外，还应提到本征 WO_3 缺陷（含氧空位的 WO_4^{2-} 络合离子），红光可能与此缺陷有关. Nedel'ko 等提出了类似的激子发光机制^[18].

Groenink 根据 PWO 与 CaWO_4 等发光性质的相似性提出 PWO 的绿色发光中心来自孤立的 WO_3 基团 ($\text{WO}_4 + \text{氧空位 } V_{\text{O}}$)，但不同于 PbMoO_4 ，其绿色发光有强烈的偏振性^[12]. Korzhik 从 PWO 的结构分析数据证实 PWO 中同时存在铅空位 V_{Pb} 和氧空位 V_{O} . 他认为 V_{O} 与绿色发光关系密切. V_{O} 分别处于 Pb 和 W 离子之间或仅与 W 离子邻接，二种情况下的缺陷都具有 C_3 对称轴，但结构不等同，分别对应二种 WO_3 基团. 对 PWO 绿色发光的偏振特性测量也显示 PWO 中二个重叠的绿光带是由二种空间非等效的 (WO_3+F) 心产生的^[20]. 他提出存在二种典型的点阵缺陷，因生长气氛的不同而分别为 F 心 ($V_{\text{O}}+2e$) 和空穴心 (O^-

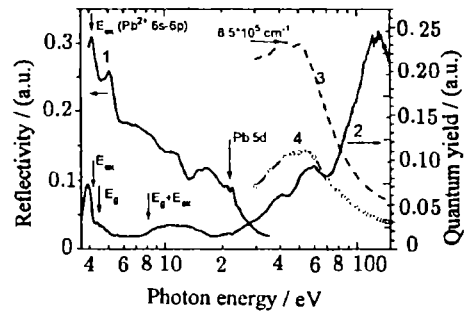


图 2 PWO 的反射率

Fig.2 PbWO_4 reflectivity

(1) 400nm excitation spectrum; (2) Measured at room temperature in the 4~150 eV photon energy region, total PbWO_4 absorption; (3) And partial Pb absorption; (4) Calculated from atomic data

和 Pb^{3+})[19].

如果把上述二文 ([12] 和 [20]) 进行比较, 不难发现 Korzhik 的发光中心模型与 Groenink 的并无实质性的差别. 不同的是前者以 (WO_3+F) 心取代了 WO_3 心. 问题是在平衡状况下 PWO 中是否可能存在 F 心? 甚至少量离化 F^+ 心 [20]? 实际上, F 或 F^+ 心只有在辐照或还原条件下得以形成, 晶体在平衡状态下似乎不可能自发出现 F 或 F^+ 心作为电荷补偿者, 何况 PWO 中的 V_o 本身是作为 V_{Pb} 的电荷补偿者而存在的, 无需另作补偿. 看来 Korzhik 的 (WO_3+F) 心模型是值得商榷的.

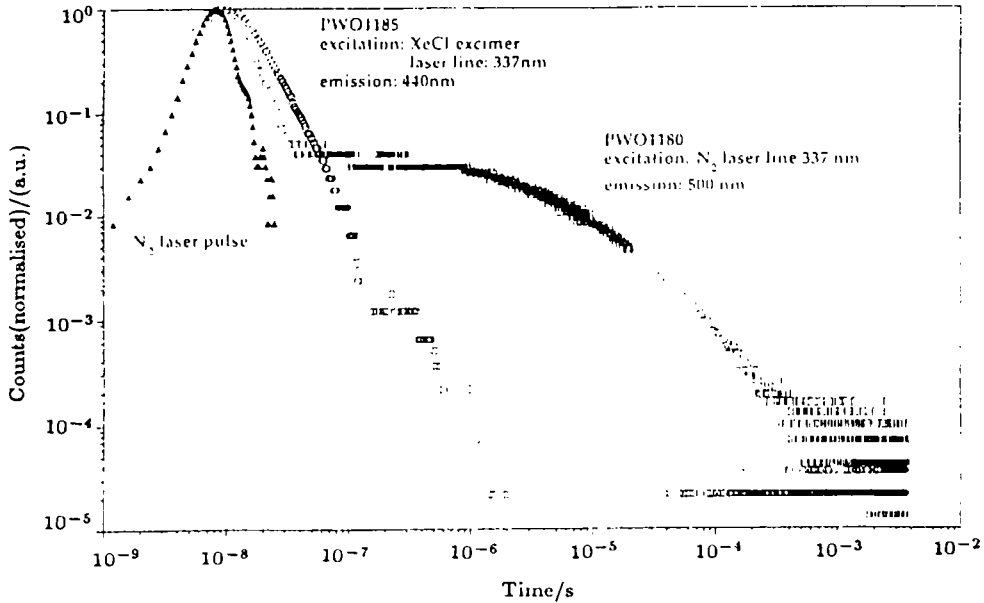


图 3 用 XeCl 准分子激光和 N_2 激光激发的 PWO 发光谱

Fig.3 Laser excited photoluminescence of PbWO_4

1995 年在 CERN 的 ECAL week 和 Crystal Clear Collaboration 会议上, 对 PWO 晶体中发现的超慢发光分量 (Super slow component) 进行了很多讨论 [21,22]. 测量表明, PWO 中除几纳秒和几十纳秒的快发光分量外, 还存在着微秒乃至毫秒量级的发光分量, 图 3 为准分子激光激发的 PWO 发光衰减 (取自文献 [23]). 事实上, 超慢发光分量可存在于每一根 PWO 晶体中, 只是在总发光中所占的比例不同而已. 另外, 无论是蓝光或绿光均存在超慢发光分量, 但主要存在于绿光中. 绿光区的超慢发光分量较蓝光常高出几倍, 由此使光产额得以数倍甚至上百倍地提高 [21]. Nikl 等认为 PWO 中存在不同的复合机制: 蓝区发光中心的辐射复合可视为最简单的情况——自由载流子复合 [24]; 而绿光分量不寻常的增加表明存在着十分有效的输运机制把电子和空穴带至发光中心, 并局域于该处, 在该处的复合可能是自由载流子在点阵缺陷处的复合 [25].

3 晶体结构和多型性

二价钨酸盐晶体 MeWO_4 按照 Me^{2+} 离子半径的大小, 存在两种结构变体: Stolzite, 白钨矿型, $I4_1/a$, C_{4h}^6 和 Raspite, 黑钨矿型, $P2/c$, C_{2h}^4 , 列于表 1 [26]. 对于 PWO, 二种结构类型都存在: 四方 Stolzite (Scheelite) 和单斜 Raspite (Wolframite). 迄今高温熔体生长的 PWO

都属于 Stolzite 结构, 而 Raspite 结构仅在天然晶体中观察到^[27]. 曾试图用高温熔体生长和从溶液低温生长 Raspite 结构的 PWO 晶体, 但未获成功^[28]. 这二种 PWO 晶体具有不同的发光性质. 如 Stolzite 型 PWO 主发射峰在 400~440nm, Raspite 型则在 500~520nm^[8,29]; 前者的激子吸收峰在 240~250nm, 而后者在 290~300nm^[30].

表 1 不同钨酸盐的结构对比

Table 1 Structure of different tungstate phosphors

Ion radius / Å	Wolframite	Scheelite
$0.55 \leq r \leq 0.97$	(Mg, Fe, Mn, Zn, Cd)WO ₄	
$0.99 \leq r \leq 1.34$		(Ca, Sr, Ba)WO ₄
1.20		PbWO ₄
1.20	PbWO ₄	

PWO 晶体结构的多型性可能对它的闪烁性能, 甚至力学性能有重大影响. PWO 晶体 Raspite 和 Stolzite 结构的原胞体积差异非常小, 约 0.5%^[27], 甚至可以把 Raspite 结构看作为 Stolzite 结构的畸变^[26]. 因此, 在晶体生长过程中或随后的各种处理过程中(退火、加工等), 由于点阵的扰动(组份变化、杂质引入等)PWO 晶体 (Stolzite) 中可能形成一定浓度微小尺寸的 Raspite 结构的微区, 以第二相存在于晶体中. 虽未在此种 PWO 中观察到存在有限尺度的 Raspite 结构区, 但却观察到新的 X 射线衍射反射谱, 如图 4 所示. 它们随角度的变化表明存在厚度约 10nm 量级的薄片包裹物^[31]. 这些以薄片形包裹物形式存在的新相可能通过感生新的静电场. 隔离非平衡载流子或影响复合过程等方式影响 PWO 的闪烁性能^[31].

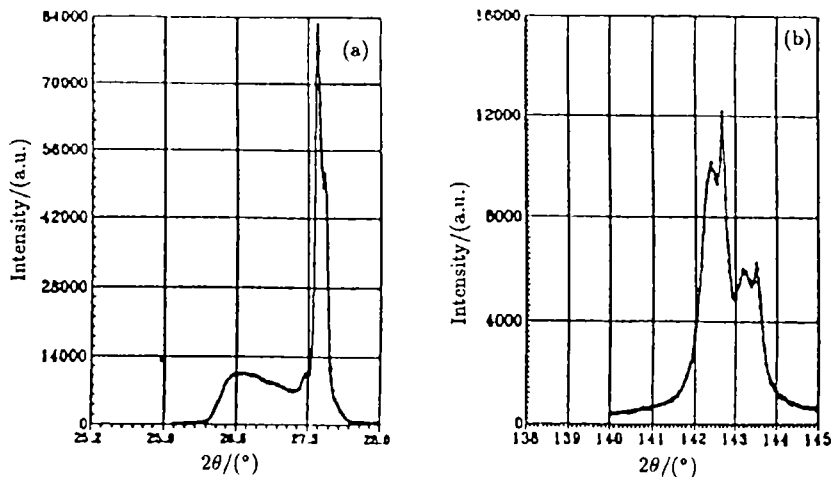


图 4 PWO 中第二相包裹物 X 射线衍射谱

Fig.4 X-ray diffraction splitting by secondary phase inclusion

(a) At small diffraction angle (b) At big diffraction angle

如前所述, PWO 室温光产额(LY)低, 衰减常数(τ)小, 与其它二价钨酸盐形成鲜明对照. 但当温度低于 200K, 则两者的 LY 和 τ 均十分接近, PWO 的 LY 和 τ 的急剧减少发生在 180~250K 之间. Klassen 推测 PWO 在此温度区间内存在某种结构相变^[6]. 这一假设似乎已得到热膨胀、X 射线衍射、比热和 Raman 散射等一系列实验的证实, 在相当接近的温度区间内都已观察到相关物理量的显著改变. 见表 2. 不过, 这些工作都来自同一研究所.

关于 PWO 中存在相变的观点尚未得到广泛认同, 有待于更多的实验加以证实. 虽然如此, 与相变有关的一系列实验结果再次显示了 PWO 晶体性能的结构敏感性. 这对于晶体生长和性能研究都是必须考虑的.

表 2 钨酸盐晶体结构相变的实验手段和结果

Table 2 Experimental method and results for study on structure transformation in PWO crystals

Experimental method	Temperature of structure transformation/K	Reference
Dilatometry	180~250	[32]
C-parameter	200~270	[33],[6]
Specific heat	200~270	[6]
Raman scattering	similar range	[34],[6]

PWO 晶体易于开裂, 开裂不仅发生于晶体生长和随后的退火过程中, 还会在抛光过程中发生. PWO 晶体经表面研磨后, X 射线衍射谱出现一些额外的反射峰, 它们与研磨面的取向、抛光剂及退火条件有关^[33]. 这些反射峰的出现意味着在晶体表层形成新的晶相, 同时, 该表面层以及邻近区域在激发条件下成为不发射任何荧光的“死层”. 如果用化学抛光进行表面处理则不发生上述情况^[6]. 按照 Chang 所完成的 $PbO-WO_3$ 系统的相关研究, PWO 的高压相在大气压条件下仅仅能在低温下保持稳定^[35]. Klassen 认为, 考虑到上述相关关系外推直线的近似性, PWO 正常相到新相(高压相)的转变大约接近于 $0^\circ C$ ^[6]. 这样, 由于切割、研磨等加工所感生的任何局部压力的增加, 都可能诱发结构相变, 导致局部体积的改变而产生裂纹. 除此之外, PWO 易于开裂的原因也可能与 PWO 晶体 a 轴和 c 轴热膨胀系数的巨大差异有关. 据测定, 沿 a 轴的热膨胀系数为 $100 \times 10^{-7}/^\circ C$, 而 c 轴高达 $240 \times 10^{-7}/^\circ C$ ^[36]. 最近, Ishii 的研究表明^[68], PWO 的热膨胀系数 $[100]$ 和 $[010]$ 方向的各向异性值为 2.32. 这样, 晶体中任何局部温度的快速变化, 如晶体生长后期的降温、退火或因机械加工引起的局部升温, 都有可能诱发应力不均匀, 导致裂纹产生.

Korzhik 对一在缺 Pb 组份的熔体中以提拉法生长的 PWO 晶体进行了精密的 X 射线衍射分析, 包括衍射强度的重整化, 得到了 PWO 晶体详尽的结构参数包括三种不同的 Pb 位置: $Pb_{(1)}$, $Pb_{(2)}$ 和 $Pb_{(3)}$, 一种 W 位置和二种氧位置 $O_{(1)}$ 和 $O_{(2)}$; 以及 PWO 中的原子间距: $W-2O_{(1)}$, $W-2O_{(2)}$, $Pb_{(1)}-8O_{(1)}$, $Pb_{(2)}-8O_{(2)}$, $Pb_{(3)}-4O_{(2)}$ 和 $Pb_{(3)}-4O_{(1)}$ ^[19].

4 化学计量配比

非化学计量化合物中容许存在的组份偏离程度因材料而异, 与组份中正负离子键离子性(%)的差异有关. 以铌酸锂为例, $Li-O$ 基本上是离子键, 而 $Nb-O$ 则有很强的共价性, 两者离子性相差约 25%. 因此, $[Li]/[Li]+[Nb]$ 可存在于很宽的范围内(50%~47%), 且偏离仅存在于缺 Li 一边^[37]. 对于 PWO, $Pb-O$ 键的离子性百分数与 $W-O$ 相差为 16%(低于 $PbMoO_4$ 的 20%), 因此 PWO 中存在一定程度的非化学计量偏离, 但在二价钨酸盐中并不突出. 据 Klassen 报道, 当组份 $[W]/[W]+[Pb]$ 从 50% 偏离超过 0.5%, 在 Pb 过量情况下, 将生成 Pb_2WO_5 和二种低共熔质: $Pb_2WO_5-PbWO_4$ 和 $PbO-Pb_2WO_5$ 偏析; 当 W 过量, 则另一种低共熔质 $PbWO_4-WO_3$ 偏析^[6]. 另外, $PbO-WO_3$ 的相图也显示 $PbWO_4$ 十分有限的固溶范围^[35]. 因此, 根据上述结果 PWO 组份的化学计量配比偏离仅存在于一个相当窄的范围内, 即约 $[W]/[Pb]=1 \pm 0.005$, 对富 Pb 情况(W 缺失), $[W]/[Pb]=0.995$, 或 $[W]/\{[Pb]+[W]\}=49.87\%$. 然而, 朱人元等以 PIXE(质子感应 X 射线发射分析)测定了 PWO 长晶体 ($\geq 21cm$) $[W]/[Pb]$ 沿长度方向(晶体生长轴)的变化情况, 两端的变化总量超过 5%, 而且从 $[W]/[Pb]>1$ (富 W)转

变为 $[W]/[Pb] < 1$ (富 Pb)^[38]. 这样大的组份变化幅度是令人惊异的, 看来需要进一步核实.

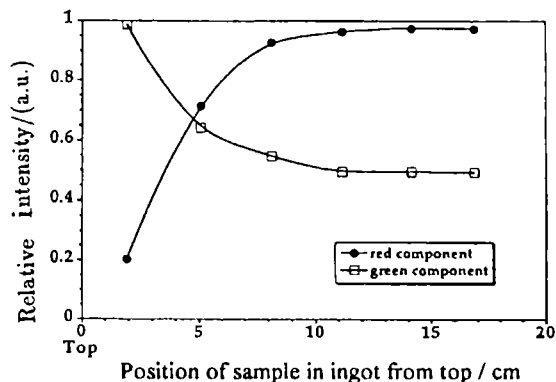


图 5 一根长 PWO 晶体中绿光和红光的发光强度随晶体生长轴距离方向的变化.

Fig.5 Normalized peak intensity of red and green luminescence versus position of several $2 \times 2 \times 1.7 \text{ cm}^3$ samples extracted from a 19 cm long PWO crystal, $T=300\text{K}$

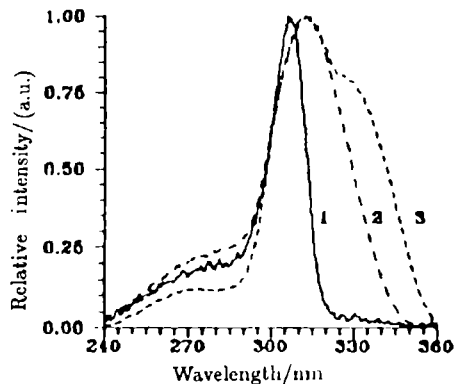


图 7 PWO 的激发谱 (300K)

Fig.7 LES, 300 K

1. Stoichiometric powder, 2. 0.3% PbO excess,
3. 0.3% WO_3 excess

温度关系在 PWO 熔点附近的蒸汽压都很高. 由此可以理解, 何以在提拉法生长的 PWO 晶体中存在明显的组份变化. 此外, 图 7 显示 PWO 的 LES(发光激发谱) 随组份的变化, 晶体生长的原料分别为化学计量组份、富 W 组份 (WO_3 过量 0.3%) 和富 Pb 组份 (PbO 过量 0.3%) 的粉体. 它表明非化学计量 PWO 的激发谱明显不同于化学计量晶体, 在长波区出现新的激发带, LES 主峰也有移动, 且 LY 提高了约 20%; 但当组份偏移进一步增加, 则 LY 趋于减少^[32].

关于 PWO 的缺陷结构迄今未见深入而系统的研究, 亦即确定与组份缺失对应的电荷补

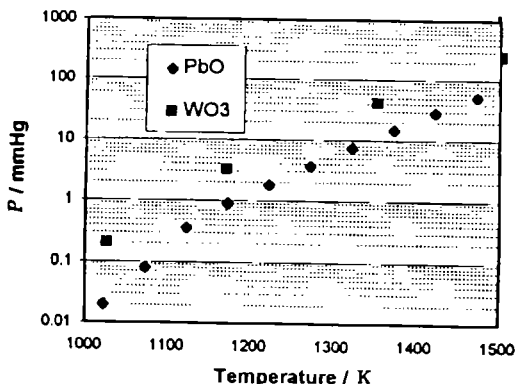


图 6 WO_3 和 PbO 蒸汽压随温度的变化 (PWO 的熔点为 1123°C)

Fig.6 Temperature dependence of vapour pressure of PbO and WO_3 (Melting point of PWO: 1123°C)

非化学计量配比作为高浓度的本征缺陷会对晶体的物理和化学性质产生影响. 仍以典型的非化学计量化合物 LiNbO_3 为例, Li 组份的缺失一方面直接影响晶体的部分性质如基本光吸收边、居里温度和二次谐波产生的相匹配温度等^[39], 同时它还对晶体中某些外来杂质的取代行为有重大影响^[40]. 估计类似的效应也可能存在于 PWO 晶体中. 一个显示化学计量配比影响的明显例子是: 一根提拉法生长的 19cm 长 PWO 晶体, 沿生长方向选点测量其绿光和红光发光强度的变化, 观察到二者发光强弱的逆转, 见图 5^[4], 它起因于晶体生长过程中组份不等量挥发造成晶体组份的持续变化. 在 PWO 熔点 (1123°C) 附近, PbO 和 WO_3 的蒸汽压相差很大, 图 6 为根据文献^[41]、^[42] 的数据作出的 PbO 和 WO_3 蒸汽压的

偿机制. 在缺铅情况下 ($[Pb]/[W]<1$), 可能的补偿机制有: Pb 空位 V_{Pb} 以氧空位 V_O 为补偿或 V_{Pb} 以 Pb^{3+} 和 $1/2V_O$ 为补偿; 而在缺钨情况下 ($[Pb]/[W]>1$), 情况也许更复杂, 对于 W 空位 V_W 的电荷补偿除 V_O 、 Pb^{3+} 外, 也可能出现 Pb_W^{4+} (铅以 Pb^{4+} 进入 W 位). Nikelski^[43] 在讨论 $PbMoO_4$ 缺陷结构时曾提出出现 Pb_{Mo} (Mo 位 Pb) 的可能性. 另外, Neiman 认为在氧化条件下, Pb^{4+} 离子半径为 0.76\AA , 是可能进入 Mo 位的 (Mo^{6+} 离子半径为 0.65\AA). 相似地, 在 PWO 中 Pb^{4+} 进入 W 位也将是可能的 (W^{6+} 离子半径为 0.64\AA). 但是所有这些都还有待实验的证实和缺陷化学计算, 包括计算机模拟.

5 杂质效应

掺杂常常能有效地改进闪烁晶体的性能, 如 NaI 和 CsI 掺 Tl , 氧化物晶体掺 $Ce^{[44]}$ 和 $Bi_4Ge_3O_{12}$ 掺 $Eu^{[45]}$ 等等. 在一些情况下, 掺杂甚至是必不可少的. 因此, 虽然对 PWO 的集中研究只是近年来的事, 但却已进行了多项掺杂试验, 种类包括 Nb 、 Fe 、 Eu 、 Bi 、 Yb 、 Nd 、 Mg 、 Cd 、 Na 等不同价态和可变价态的离子, 主要研究工作集中于前苏联国家. 但这些工作存在二个问题: 掺杂晶体是在工厂生长的, 很多掺杂晶体 (除掺 Bi 外) 都含有一定数量的 $Nb_2O_5^{[19]}$; 二是基本上未考虑掺杂晶体的组份情况. 这就使所得到的结果有一定局限性. PWO 的掺杂始于 $Nb:PWO^{[19,46]}$, 掺 Nb 的想法可能是其他二价钨酸盐晶体经验的延伸. Korzhik 认为, Nb 取代 W 而形成的 NbO_3+F^+ 心与 WO_3+F^+ 心发光性质相似, 因此能改进生长过程中因 W 组份缺失而造成的不均匀性^[46]. 提拉法 PWO 晶体在接近于空气的气氛中生长^[4], PbO 和 WO_3 蒸汽压的差异造成晶体中的组份偏离 (缺 W), 而 Nb_2O_5 极低的挥发率和 Nb^{5+} 相对小的离子半径使它容易进入 W 位. 因此, 掺 Nb 能改进提拉法 PWO 的纵向均匀性, 同时, 掺 $Nb(0.01\%)$ 也能稍稍改进 PWO 的辐照硬度^[4], 这种改进可能与掺 Nb 可以消除未掺杂晶体 $350nm$ 处的吸收带有关^[19,47]. 掺 Nb 对提高 LY 未出现明显的效果. 而 X 射线同步辐射激发下的时间分辨谱表明 $Nb:PWO$ 的发光强度低于未掺杂样品, 这可能与掺 Nb 引起具有慢衰减常数的绿色发光成分的减少有关^[49]. 但是, 对于掺 Nb 引起的效应仍有些不清楚之处; 例如 Pb^{3+} 问题. 关于钨酸盐中存在 Pb^{3+} 离子, 早就引起注意^[49], 并被认为它是引起 $PbMoO_4$ 中 $435nm$ 吸收带的原因^[50]. 相似的, Pb^{3+} 也被认为是 PWO 中 $430nm$ 吸收带和 $650nm$ 红光带的起因^[20]. 有三篇文章讨论过掺 Nb 和 Pb^{3+} 的关系, 它们来自同一合作群体的不同作者, 但观点并不一致: Lecoq 认为掺 Nb 可阻止 PWO 中形成 Pb^{3+} 相关缺陷, 并使红光带消失^[4]; Korzhik 也认为掺 Nb 可消除红光, 但对 $430nm$ 吸收带无作用, 意味着 Pb^{3+} 仍可存在于晶体中^[19]; 而 Dafinei 则认为掺 Nb 能使 Pb^{3+} 过剩, 并对光产额有害^[51]. 这一情况恰恰反映了非化学计量化合物中杂质效应的复杂性, 必须同时考虑晶体本身的组份情况. 如果试从缺陷化学角度加以考虑: 在 PWO 缺 W 情况下, Nb 容易进入 W 位; 而在富 W 情况下, 晶体中已有高浓度的 V_{Pb} 和 V_O 或 Pb^{3+} , Nb 若进入 W 位能量上是不利的. 相反, 如设想 Nb^{5+} 进入 Pb 位则对电荷平衡有利, 且离子半径 $r_{Nb^{5+}}=0.70\text{\AA}$, 而 $r_{Pb^{2+}}$ 为 1.20\AA , 似乎并非不可能. 除此之外, 还应考虑氧组份的作用, 这将在第七节中另作讨论.

文献 [19] 和 [52] 报道了 PWO 掺入 $+1$ 、 $+2$ 和 $+3$ 价金属离子的研究结果. $+3$ 价或可变价态 $+2 \leftrightarrow +3$ 杂质 (如 Eu 或 Yb) 的影响与 Pb^{3+} 相似, 同样引起 $430nm$ 带, 并因在空气中退火而增加; Eu 掺入还导致 LY 下降, 甚至低浓度也能抑制绿光成分, 可能是由于 Eu 的 $f \rightarrow d$ 跃迁与 PWO 的激发谱相重合; $+1$ 价杂质, 如 Na 导致红光带出现^[19], 其作用可能与缺 Pb 的效果相似; $+2$ 价杂质, 如 Mg^{2+} 也是个有争议的题目, 一种认为通过等价离子掺杂改变 PWO 中激子激发机制, 从而提高 $LY^{[48]}$, 但另一种认为 Mg^{2+} 的掺入弥补了 Pb 的缺失, 也就使相应的 V_O 浓度降低, 导致 (WO_3+F) 减少, 从而使绿光分量降低, 造成发

光谱蓝移^[19].

对于进一步的杂质效应研究, 首先要求掺杂晶体有更纯的“本底”, 例如使用超纯原料或再结晶料, 其次应同时考虑晶体的非化学计量配比, 包括氧组份的影响. 此外, 最近的研究表明, PWO 中的 Mo 杂质可能是造成超慢发光分量的原因^[53].

6 辐照损伤

LHC 装置是一台超高能、高流强的质子-质子对撞机, 亮度高达 $10^{34}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 数量级, 这意味着所使用的探测装置将经受大剂量辐照, 而电磁量能器正好处于电磁级联簇射能量沉积的最大区域, 预计辐射水平可达 10Mrad 和 $10^{13} \sim 10^{14}$ 快中子/ $\text{cm}^2\cdot\text{年}$, 并运行十年^[1,54]. 显然, 对闪烁晶体的辐照硬度要求极高. 闪烁晶体的辐照损伤可能会产生多种效应: 辐照感应光吸收系数增加(色心形成)、辐照改变闪烁发光机制和辐照感生荧光等. 对 PWO 晶体已进行的辐照研究包括 γ 射线、中子、电子束和质子束等, 关于 PWO 的中子和质子束辐照研究见文献^[55]、^[56]和^[57], 这里重点讨论 γ 射线的辐照效应, 不包括束流测试 (beam test).

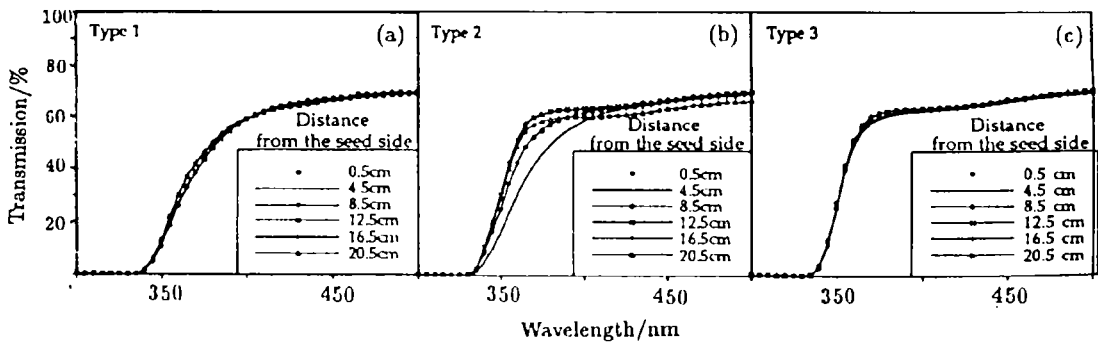


图 8 PWO 晶体在 500nm 以下横向透射谱的三种类型

Fig.8 The 3 behaviors of transversal transmission below 500 nm observed on PbWO_4 crystals

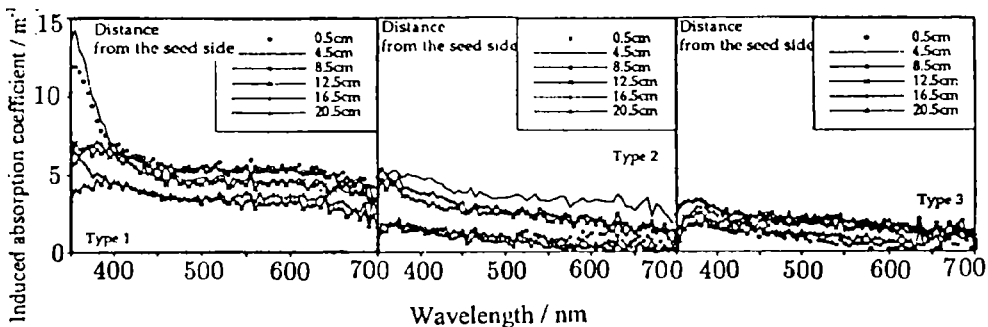


图 9 具有不同类型透射谱的 PWO 晶体的辐照损伤效应

Fig.9 Radiation damage effect on PWO crystals having different transmission behaviors

PWO 晶体经不同剂量的 γ 射线辐照后 (直至 1Mrad), 未发现发射光谱形状出现有意义的改变, 这意味着闪烁机制未因辐照而影响. (辐照仅导致光吸收系数的增加, 也可表示为光衰减长度的减少^[58]). 不同的样品间差异很大, 一些样品光吸收系数显著增加, 导致 LY 下

降 50%；而另一些则变化甚少。前者随着辐照剂量的增加，损伤有饱和的趋势。辐照停止后，逐渐自行恢复，恢复时间亦因样品而异，从 7 天到 50 天不等（室温）^[53]。对辐照损伤严重的样品能观察到 420nm 和 600nm 附近二个宽的吸收带^[4]。此外，损伤样品也显示出具有“热漂白”而快速恢复的能力^[53]。其他一些研究者，也得到了与文献 [4]、[53] 类似的结果。

在研究辐照损伤与 PWO 固有性质的关系时，Auffray 等根据对 100 根大尺寸晶体测试的统计结果提出^[47]：在 500nm 以内，PWO 的光学透射谱可分为三类：I 型的透射边在 350nm 到 400nm 平滑地增加，意味着在 350nm 附近存在一本征吸收带，见图 8(a)，III 型的透射边斜率在 350nm 附近十分陡峭，不存在 350nm 吸收带，如图 8(c)，而 II 型透射边的行为随晶体生长轴上的位置而变化，即介于 (a) 和 (c) 之间。上文提到的 430nm 吸收带与透射边类型无关。测试结果表明，辐照硬度 RH 与透射边类型关系密切，I 型晶体辐照后损伤严重，III 型晶体则辐照效应很弱，而 II 型晶体的辐照损伤沿晶体生长轴方向是梯度分布的，见图 9。不过所谓 350nm 带，只是根据透射曲线所作的定性估计，迄今未见以吸收谱形式表示的特征吸收带。所以 I 型和 III 型的差别，似乎也可以看作为吸收边的移动。类似的移动也存在于三种不同组份的 PWO 晶体中（化学计量、富 Pb、富 W）^[20]，如图 10 所示。同时，Korzlik 也认为 350nm 吸收带可能与 V_{Pb} 有关^[19]。但是，关于三种类型透射边（或吸收边）的起因目前很难下结论，只有期待今后对 I 型和 III 型更系统地比较和表征。

与上述看法不同，Klassen 认为大剂量辐照能在 PWO 中产生新的结构缺陷（点缺陷及其复合缺陷）^[6]。根据之一，Shmurak 观察到大剂量 γ 射线辐照（1~10Mrad）引起 PWO 激发光谱有意义的改变，如图 11 所示，特别是这种改变与晶体组份变化所引起的作用相似^[32]。此外，这一看法似乎还得到红外谱测量结果的支持。Bazhenov 研究了大剂量（射线辐照 10^7 rad）对红外反射谱的影响^[59]，观察到 PWO 经辐照后，与 WO_4 四面体离子运动对应的声子模未受扰动，而出现了一些新的低能局域模，分别在 130、85 和 60cm^{-1} ，如图 12 所示。这被认为是由辐照引起的 Pb 离子的移动，造成局部对称性的破坏，导致产生新的振动模。上述结果对 PWO 的辐照硬度是至关重要的，因为这意味着大剂量辐照可能影响闪烁机制。但仍有一些问题不清楚，如上述效应是否对所有的 PWO 晶体均存在，抑或只是个别晶体？以及它的恢复特性等等。因此，更详尽的研究是必要的。

至于杂质与辐照损伤的关系，迄今为止，除掺 Nb 存在一定的作用外，其他不同价态的杂质包括变价稀土 Eu、Yb 等，并未显示明确的对应关系，对 PWO 中微量杂质的定量分析 GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy) 也证实了这一点^[58]。这是否间接表明与非化学计量配比有关的缺陷（包括氧亚点阵）可能对 PWO 的辐照硬度比杂质有更大的影响？朱人元认为 PWO 晶体本身是抗辐照的，或者说能够做到抗辐照，已有一些样品显示良好的抗辐照

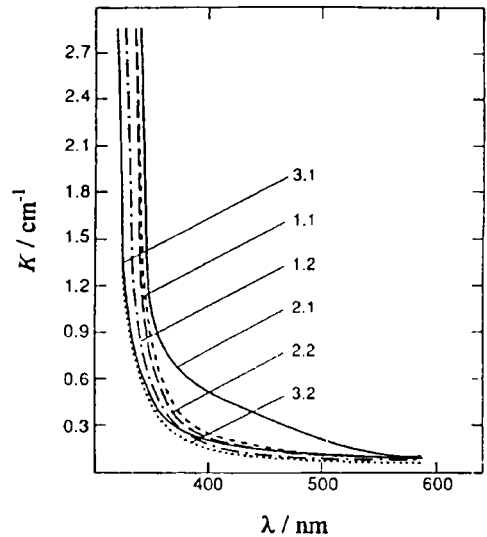


图 10 从三种不同熔体中生长的 PWO 晶体的吸收谱

Fig.10 Absorption spectra for crystals grown from a stoichiometric mixture (1.1;1.2), from a mixture with lead excess (2.1;2.2) and from a mixture with tungsten excess (3.1;3.2). Subindex 1 refers to crystals obtained through first crystallization and subindex 2, to crystals obtained after a repeated crystallization, $T=300\text{K}$

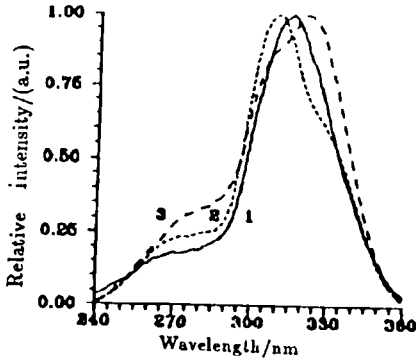


图 11 γ 射线辐照 PWO 的激发谱
Fig.11 LES of gamma irradiated PbWO_4
1-Before irradiation, 2- 1 Mrad dose,
3- 10 Mrad dose

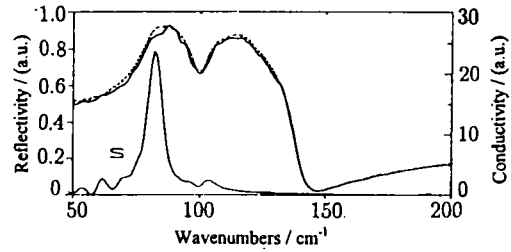


图 12 γ 射线辐照对 PWO 发射谱的影响, $E \perp C$, 300K. 虚线和实线分别表示辐照 (10^7 rad) 前后的发射谱. 实线表示辐照前后光学传导率之差, 显示辐照感生局域声子模

Fig.12 Influence of gamma rays irradiation on the reflectance spectrum of the PbWO_4 single crystal for $E \perp C$ at $T=300\text{K}$: dashed and solid lines are the reflectance spectra before and after 10^7 rad gamma- irradiation respectively. Solid line S is the difference of optical conductivity before and after gamma-irradiation and demonstrates the irradiation induced local phonon modes

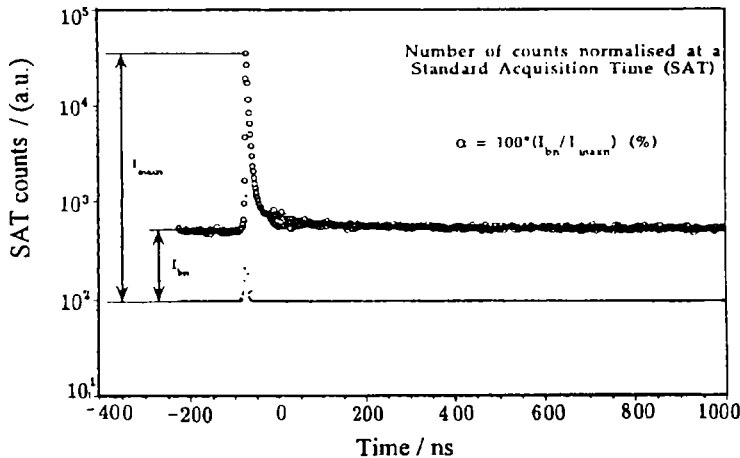


图 13 以 α 参数表示 PWO 闪烁衰减过程中的超慢分量
Fig.13 Parametrization of the superslow component in the scintillation decay of PbWO_4

性能; 包括 γ 射线辐照^[58] 和 64MeV 质子束辐照^[56]. Baryshecky 也认为 PWO 晶体本身的特点使它具有抗辐照能力^[2]. 最近一项研究结果对改进 PWO 的辐照硬度颇有启迪: Auffray 在对一根以 Bridgeman 法生长的 21cm 长晶体进行的测试时发现, 该晶体经 500Gy ($5 \times 10^4 \text{ rad}$) γ 射线辐照后, LY 的下降仅约 15%, 恢复也较快; 同时, 该样品存在较大比例的超慢发光分量, α 系数高达 55%^[60] (α 系数: 超慢发光分量与总发光强度之比^[21], 见图 13) 另外, 还应指出, PWO 的热释光 (TSL) 测量表明, 低温 (220~350K) TSL 强度大致与 α 系数成正比

[61], 这可能意味着在具有高的超慢发光分量的 PWO 晶体中存在着高浓度的陷阱中心. 在对超慢发光分量的研究中, 已经观察到它与退火处理有密切的关系. 上述结果也许暗示了氧组份对 PWO 辐照硬度的影响.

7 PWO 的氧组份

在第四节中仅仅讨论了 PWO 中的 $[\text{W}]/[\text{Pb}]$ 比. 其实, 对应的氧组份同样存在组份偏离, 亦即 $[\text{O}]/[\text{W}]+[\text{Pb}]$ 的变化. 以 PbMoO_4 为例, 关于它的非化学计量配比和缺陷结构已进行了广泛的研究. PbMoO_4 晶体生长和退火过程中的氧分压对它的电学和光学性质有显著影响 [43]. 虽然 PWO 尚未见类似的系统研究, 但大量实验结果显示, PWO 的光学性质与氧组份同样有密切的关系. 例如对 PbMoO_4 , 人们知道只有在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 无氧压下才能生长出无色透明的晶体 [62], 相似地对于 PWO, 在 Ar 气氛下能够生长出无色晶体, 而在含氧气氛中长出的晶体呈淡黄色 [63]; 不仅如此, 晶体生长后的退火处理, 不同气氛会对 PWO 产生很大的影响. 殷之文等对 PWO 晶体的退火研究表明, 退火不仅能有效改进 PWO 的加工性能, 而且能明显改变闪烁性能, 如 LY 和发射光谱 [64]. 相似地, 由于切割、研磨或抛光引起的闪烁性能的退化可以通过在空气中退火 ($>650^\circ\text{C}$, 几小时) 而得以恢复, 而且退火效果强烈依赖于环境气氛中的氧分压: 氧分压减少导致晶体中出现某些暗线或暗斑; 反之, 增加氧含量则晶体重归透明 [6]. 这一现象可用晶体中氧的扩散加以解释: 低氧分压或真空, 晶体中的氧向外扩散, 导致氧化铅或氧化钨偏析, 在缺陷或位错处淀积; 氧分压增加则暗线或暗斑消失 [6]. 在离子电导率的测量中还发现, PWO 中氧的迁移率是高度各向异性的, 垂直于四方轴方向的迁移率是平行该轴方向的十倍 [6]. 这种强烈的各向异性对 PWO 晶体生长和退火过程的影响是不可忽视的. Korzhik 也观察到 PWO 在空气中退火 (800K, 72h) 导致短波段光吸收明显增加, 这反映出 Pb^{3+} 浓度的增加 [20] (也有看法认为氧退火感生的 430nm 吸收带是由于局域于氧离子位置上的空穴所产生的 [65]). 而真空退火不仅能消除 430nm 吸收带, 也能抑制 350nm 吸收带 [66]. 此外, 研究结果也证实, 退火处理对衰减常数和辐照硬度也有很大影响 [67]. 但这方面的工作无论是实验细节和作用机制都有很多不清楚的地方. 但是无疑氧组份在其中起重要作用. PWO 中的氧组份之所以扮演一个活跃的角色, 归根结底, 可能与 PWO 晶体本身的特点有关: 一是 PWO 的非化学计量配比的倾向, 氧离子作为电荷补偿者直接参与电荷平衡过程; 其次, PWO 组份中的 Pb 和 W 离子都具有可变价态性质, 再加以氧离子在晶体中的高扩散速率, 因此环境气氛可以直接影响 PWO 的电荷平衡机制. 以缺 Pb 组份的 PWO 晶体为例, Pb 空位 V_{Pb} 能以氧空位 V_{O} 作电荷补偿: $\text{Pb}_{1-x}^{2+}(V_{\text{Pb}})_x''\text{W}^{6+}\text{O}_{4-x}^{2-}(V_{\text{O}})_x$.

对这种补偿机制或可称为氧空位模型.

如果在氧分压高的环境下进行热处理, 氧空位难以形成. 由于 Pb 的可变价性, 则可以有另一种电荷补偿机制: Pb 空位以形成新的 Pb^{3+} 作为电荷补偿: $\text{Pb}_{1-x}^{2+}(V_{\text{Pb}})_x''\text{Pb}_{2x/3}^{3+}\text{W}^{6+}\text{O}_4^{2-}$.

式中 Pb^{3+} 为处于正常点阵位置上的三价 Pb 离子, 可称为 Pb^{3+} 模型. 在此情形下氧亚点阵保持不变. 显然, 作为结果, 晶体的电学和光学性质将产生相应的变化. 由此可见, PWO 中的氧组份在缺陷研究中也是不容忽视的重要因素.

自 Kröger 首次报道 PWO 的发光现象以来已有近半个世纪, 但较多的集中研究却只是最近几年的事. 这些研究清楚的表明 PWO 发光性质的结构敏感性, 以及由于它结构和组份的特点而引起的丰富的缺陷现象. 然而, 这些工作的绝大多数是由从事闪烁材料研究的人员完成的, 真正涉及缺陷物理和缺陷化学的研究工作尚不多见. 一些与缺陷有关的重要问题如结构相变、超慢分量、退火效应和辐照损伤机理等远未清楚. 因此更深入细致的研究

是十分必要的.

参 考 文 献

- 1 Lecoq P. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands, 1996. 52.
- 2 Baryshevsky V G, et al. Nucl. Instr. and Meth., 1992, A322: 231.
- 3 Derenzo S E, et al. Trans. Nucl. Sci., 1990, 37: 203.
- 4 P. Lecoq, et al. Nucl. Instr. and Meth. 1995, A365: 291.
- 5 冯端. 物理学报, 1979, 28: 141.
- 6 Klassen N V, et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. Netherlands. 1996. 475.
- 7 冯锡洪, 袁晖. 无机材料学报, 1996, 11 (3): 385.
- 8 Kröger F A. Some aspects of the luminescence of solid. Elsevier, 1948.
- 9 Blasse G, Brill A. Philips Res. Rep., 1969, 24: 275.
- 10 Van Loo W. Phys. Stat. Sol., 1975, (a)27: 565.
- 11 Van Loo W. Phys. Stat. Sol., 1975 (a)28: 225.
- 12 Groenink J A, Blasse G. J. Sol. St. Chem., 1980, 39: 9.
- 13 Grasser R, et al. A renewed investigation of the luminescence of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$. Int. Conf. ICL'93. Storrs. USA Aug. 9-13, 1993.
- 14 Belsky A N. Chem. Phys. Lett., 1995, 243: 552.
- 15 Mikhailin N V. Nucl. Instr. and Meth., 1987, 261: 107.
- 16 Belsky A N, et al. Physica Scripta., 1990, 41: 530.
- 17 Grasser R, et al. Phys. Stat. Sol., 1975, (b)69: 359.
- 18 Nedel'ko S G, et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 263.
- 19 Korzhik M V, et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 241.
- 20 Korzhik M V, et al. Phys. Stat. Sol., 1996, (a)154: 779.
- 21 Nikl M, et al. CMS ECAL Meeting, Nov. 8, 1995. CERN, Geneve.
- 22 Nikl M, et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 257.
- 23 Nikl M, et al. Phys. Stat. Sol., 1996, (b)195: 311.
- 24 Blakemore J S. Semiconductor Statistics, Dover Publ. Inc.1987. Chapter 5.
- 25 Blakemore J S. Semiconductor Statistics, Dover Publ. Inc.1987. Chapter 7.
- 26 Alov D L, et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 267.
- 27 Fujita T, et al. Acta Cryst., 1977, B23: 162.
- 28 Kulakov A B, et al. SCIN95, Delft, Netherlands, Aug. 29 - Sep. 2, 1995.
- 29 Pashkovski M V. "Effect of structure defects on the physical properties". Visha Skola, 1978.
- 30 Reut E G. Akad. Izv. Nauk SSSR. Ser. fizich., 1985, 49: 2032.
- 31 Denes P. Int. Workshop. PHYSCI94, eds. P. Rodnyi and C. Van Eijk, St. Petersburg, 1994. 118.

- 32 Shimurak S Z, *et al.* Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 253.
- 33 Shmyt'ko I M, *et al.* SCIN95, Delft, Netherlands, Aug. 29 - Sep. 2, 1995.
- 34 Naximov A A, *et al.* private communication.
- 35 Chang Luke L Y. *J. Amer. Cera. Soc.*, 1971, **54**: 357.
- 36 中科院上海硅酸盐研究所 PWO 组, PbWO₄ Crystal Seminar, Jiading, Shanghai Apr. 10-12, 1995.
- 37 Holmes R J, Smyth D M. *J. Appl. Phys.*, 1984, **55**: 3531.
- 38 Zhu R Y, *et al.* Result on PbWO₄ crystal R & D. CMS ECAL Meeting, CERN, Geneve. Jan, 30, 1996.
- 39 Rauber A. Current Topics in Materials Science (North - Holland, New York, 1978). Vol. 1, p. 481.
- 40 Feng X Q. *J. Korean Phys. Soc. (Proc. Suppl)*, 1994, **27**: s131.
- 41 Pascal P. Nouveau Traite De Chimie Minerale, Masson ET. Cic. Editeurs, Paris. TOM8, 1963. 581.
- 42 Pascal P. Nouveau Traite De Chimie Minerale, Masson ET. Cic. Editeurs, Paris. TOM14, 1959. 830.
- 43 Neiman A Ya, *et al.* *Phys. Stat. Sol.*, 1984, (a)**83**: 153.
- 44 Korzhik M V, Trower W P. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 2327.
- 45 Wei Z Y, *et al.* *Nucl. Instr. and Meth.*, 1990, **A297**: 163.
- 46 Korzhik M V, *et al.* *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Mat. Res. Soc. USA*, 1994, **348**: 285.
- 47 Auffray E, *et al.* Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 282.
- 48 Belsky A, *et al.* 20th Cystals Clear Collabrotin Meeting, CERN, Geneve, May, 10-11, 1995.
- 49 Bern G, *et al.* *Phys. Stat. Sol.*, 1970, **37**: 255.
- 50 Bollmann W. *Krist. and Tech.*, 1980, **15**: 367.
- 51 Dafinei I, *et al.* *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Mat. Res. Soc. USA*, 1994, **348**: 99.
- 52 Lecoq P, Korzhik M V, *et al.* The orgion of Eu induced defects in PWO crystals. to be published.
- 53 Zhu R Y, *et al.* *Nucl. Instr. and Meth.*, 1996, **A376**: 319.
- 54 Aurnio P A, Huhtinen M. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1993, **A336**: 98.
- 55 Baccaro S, *et al.* Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 289.
- 56 Chipaux R, Toson O. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95. Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 274.
- 57 Denes P, *et al.* 20th Cystals Clear Collabrotin Meeting. CERN, Geneve, May, 10-11, 1995.
- 58 Ma D A, Zhu R Y. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1993, **A333**: 422.
- 59 Bazhenov A V, *et al.* Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 296.
- 60 Auffray A. Studies of radiation damage of PWO. CMS ECAL Meeting, CERN, Geneve, Nov. 8, 1995.
- 61 Vedda A. TSL measurements on PWO crystals. 19th Cystals Clear Collabrotin Meeting, CERN, Geneve, Nov. 21-22, 1995.
- 62 Loiacono G M. *J. Cryst. Grow.*, 1974, **21**:1.
- 63 Oeder R. *J. Cryst. Grow.*, 1978, **43**: 537.
- 64 Yin Z W, Xue Z L. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. press. The Netherlands. 1996. 490.
- 65 Nikl M. Photoluminescence and Scintillation Properties of PWO Crystals. CMS ECAL Meeting, CERN, Geneve. Aug. 9, 1995.

- 66 Korzhik M V, *et al.* Current PWO results. CMS ECAL Meeting, CERN, Geneve, Nov. 8, 1995.
- 67 Lecoq P. PWO production and general comments. 20th Cystals Clear Collabrotin Meeting, CERN, Geneve, Feb. 28, 1996.
- 68 Mitsuru Ishii, *et al.* *Nucl. Instr. and Meth.*, 1996, **A376**: 203

Progresses on the Studies of Lattice Defects in PbWO_4 Scintillation Crystals

FENG Xiqi YIN Zhiwen

(*Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China*)

Abstract

An introduction of recent progresses on the studies of lattice defects in lead tungstate crystals is presented. These results demonstrate the importance of taking into consideration in influence of lattice defects on performance of PWO scintillators. The relation among nonstoichiometry, crystal structure / polymorphism, impurity effects, oxygen composition and properties of scintillators is briefly discussed on peculiarities of PWO crystals.

Key words PbWO_4 crystals, lattice defects, properties of scintillator