掺镧 PbWO₄ 闪烁晶体的缺陷研究*

汤学峰 顾 牡 童宏勇 梁 玲 姚明珍 陈玲燕

(玻耳固体物理研究所,同济大学,上海 200092)

廖晶莹 沈炳浮 曲向东 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)

徐炜新 王景成

(上海金属功能材料重点实验室,上海 200940) (1999年12月5日收到 2000年3月10日收到修改稿)

利用正电子湮没寿命谱(PAT)和 X 射线电子能谱(XPS)研究了掺镧所引起的 PbWO₄ 晶体缺陷的变化.结果 表明 掺镧后 ,PbWO₄ 晶体中的正电子捕获中心铅空位(V_{Pb})浓度增加 ,并进一步诱导低价氧浓度的增加.讨论了 掺 La 的作用机制 ,认为掺 La 将抑制晶体中的氧空位 增加铅空位浓度.

关键词:掺镧钨酸铅晶体,正电子湮没寿命谱,X射线电子能谱,缺陷 PACC:6170,7870B

1 引 言

作为一种新型闪烁晶体,钨酸铅(PbWO₄)因其 高密度、短辐照长度和快发光衰减时间1]等特点, 被正在建造的欧洲核子研究中心(CERN)大型强子 对撞机(LHC)选为电磁量能器材料^{2]}.由于LHC 的实验背景辐照水平剂量预计 γ 为 10 Mrad, 中子 为 10¹³—10¹⁴中子/平方厘米·年^[3],对 PbWO4 晶体 的抗辐照损伤能力提出了很高的要求 ,而目前所生 长的纯 $PbWO_4$ 晶体难以达到要求. $PbWO_4$ 晶体以 PbO和WO3为生长原料,由于在生长过程中PbO 较 WO₃ 容易挥发^[4], PbWO₄ 晶体中存在一定的铅 空位(V_{Pb})和氧空位(V_O). Nikl 等^{5]}认为作为 Pb 空位的电荷补偿 "PbWO4 晶体中应存在 Pb³⁺和 O⁻ 缺陷,并把可表征 PbWO4 透光性能和抗辐照损伤 性能的 350 nm 和 420 nm 的吸收带分别归因于这两 种缺陷.近年来的研究表明^{6--8]}:通过掺入 La³⁺等 三价离子可以提高 PbWO4 晶体的透射率和抗辐照 损伤性能.因此,以La³⁺为代表的三价离子在Pb-WO4 晶体中的作用机制成为近年来研究的热点. Baccaro 等^{7]}研究掺镧 PbWO4 晶体 TSL 谱后认为 La³⁺将占据 Pb²⁺的亚格位,引入的过量正电荷使

Pb³⁺和 O⁻浓度得到抑制,因而有利于提高 PbWO₄ 晶体的透射率和抗辐照损伤能力.但这一解释未考 虑到掺 La 对铅空位浓度及由此引起的晶体缺陷的 变化.因此,要了解 La³⁺在 PbWO₄ 晶体中的具体作 用机制,还需要从微观角度研究掺 La 所引起 Pb-WO₄ 晶体缺陷的变化.本文利用正电子湮没寿命谱 和 X 射线电子能谱研究了掺 La 引起 PbWO₄ 晶体 中缺陷的变化,得出掺 La 引起 PbWO₄ 晶体铅空位 浓度及其诱导低价氧浓度增加的实验结论.

2 样品准备

本文实验所用的 PbWO₄ 晶体由上海硅酸盐研 究所提供,其生长方法是 Modified Bridgman 法,所 有晶体均两面抛光.用于透射谱测试的样品尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,用于正电子湮没寿命谱和 XPS 测试的样品尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$. 掺 La 样品中的 La 量为 200 ppm.

3 实验测试与结果

3.1 透射谱测量

透射谱由 UV-365 型紫外—可见光—红外透射光谱

^{*}国家自然科学基金(批准号:19774043),上海市教委重点学科发展基金和上海市高等学校科学技术发展基金资助的课题.

仪测得 ,入射光波长范围为 190 nm—860 nm. 由测试结果(图 1)可以看出 ,在测试范围内 ,掺镧 Pb-WO₄ 晶体的透射率明显好于未掺杂晶体.





3.2 正电子湮没寿命谱测量

正电子湮没寿命谱是研究材料中缺陷变化的有 效手段.实验在 Ortec 快-快符合系统上进行.用⁶⁰Co 源对谱仪的分辨率进行定标,采用双高斯拟合得到 其分辨函数为 226.28(87.1%),355.79(12.9%); 正电子源是将²² NaCl 水溶液滴在 1.1 mg/cm² 的 Mylar 膜上并覆盖同样的膜构成,考虑到源效应的 影响,实验中通过标准 Si 片正电子湮没寿命谱的测 量,获得寿命谱中含有寿命和强度分别为 390 ps (6.1%)和 1600 ps(1.2%)的两种源成分,其影响在 具体实验的数据处理中予以扣除.

表 1 给出了 PbWO₄ 晶体正电子湮没寿命谱的 实验结果.表中 κ 为缺陷对正电子的捕获率 ,由式 κ = $I_2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})$ 求得. $\tau_1 = \frac{1}{\lambda_f + \kappa}$,其中 λ_f 为正电

表1 正电子湮没寿命测试结果

样品	τ_1/ps	τ_2/ps	<i>I</i> ₁ /%	<i>I</i> ₂ /%	$\kappa/{ m ps}^{-1}$	χ^2
未掺杂 PbWO4	183.0 ± 1.6	363.6 ± 14.8	82.2 ± 1.2	17.8 ± 1.2	0.048	1.135
掺镧 PbWO ₄	171.2 ± 1.8	345.6 ± 16.7	66.5 ± 1.1	33.5 ± 1.1	0.099	1.281

子在 PbWO₄ 晶体中的自由湮没率 ,与缺陷无关. τ_2 反映了正电子在 PbWO₄ 晶体缺陷中的湮没寿命 , I_2 为缺陷寿命所占成分. PbWO₄ 晶体中存在 V_{Pb} 和 V_O 为主的缺陷 ,由于 V_{Pb} 显局部负电性 ,而正电子 较易在负电中心湮没 ,因此 τ_2 将主要反映 V_{Pb} 的变 化. 由表 1 可以看出 ,相对于未掺杂晶体 ,掺 La 后 τ_2 变小 ,且 I_2 增大 ,意味着正电子的捕获中心浓度 增加 ,即暗示 V_{Pb} 浓度增加.

3.3 XPS 测试

由于铅空位的存在可使晶格中的邻近氧离子显 示出低价态,如-1价^[4],因此研究 PbWO₄ 晶体中 氧无素价态的变化,有助于了解晶体中铅空位浓度 的变化.通过 XPS 的测量可以获得 PbWO₄ 晶体中 氧价态变化的信息.实验在 VG MK II 谱仪上进行, 采用 300 W Mg K_{α} X 射线源,采用 C_{1s}定标,分析室 真空度为 $10^{-9}\tau$.

对 PbWO₄ 样品的 O_{1s}束缚能谱进行测量,并对 能谱进行三高斯解谱(图 2,图 3).

由解谱结果(表 2)可以看出,两种 PbWO₄ 晶体 O_{1s}谱的三个峰位(Peak 1 ,Peak 2 ,Peak 3)比较接 近.Peak 3 高能峰可能是样品表面吸附氧,这与文 献中吸附氧峰位532.6 eV相近^[9].Peak 1低能峰







图 3 掺镧 PbWO4 晶体 XPS 测试结果

表 2 XPS 二局斯解谐结果										
样品	峰位/eV			强度/%						
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	$I_{ m peak \ 1}$	$I_{\text{peak 2}}$	$I_{ m peak 3}$				
未掺杂 PbWO ₄	529.1	530.85	532.27	70.18	20.38	7.45				
掺镧 PbWO ₄	529.81	530.93	532.58	54.26	31.57	11.44				

表 2 XPS 三高斯解谱结果

含量较高,可以认为这是 PbWO₄ 晶体规则 WO₄²⁻中 O²⁻的O_{1s}光电子束缚能峰.而 Peak 2 束缚能峰略高 于 Peak 1,从 XPS 化学位移来看,出现了略被氧化 的氧.由表 2 可以看出掺镧晶体中的低价氧含量相 对于未掺杂晶体有明显的提高.

4 讨 论

通过正电子湮没的实验结果可以看出,掺镧后 正电子的捕获中心浓度增大,即意味着负电性空位 增加,暗示 Pb 空位浓度增大.O_{1s}的 XPS 测试结果 显示掺镧后受 V_{Pb}诱导的低价氧浓度增加,也进一 步表明了掺镧后 PbWO₄ 晶体中 Pb 空位浓度增加.

由透射谱的测试结果可以看出,掺镧样品的光 吸收明显低于未掺杂样品.掺 La 后晶体中的 Pb 空 位浓度增加,并诱导低价氧缺陷浓度增加.因此 Nikl 等^[5]解释 PbWO₄ 晶体吸收带的观点难以解释 我们的实验结果.廖晶莹等^[10]发现富氧气氛退火有 利于 PbWO₄ 晶体透射性能和抗辐照损伤能力,说 明了氧空位对 PbWO₄ 晶体的透射性能和辐照损伤 性能的影响.我们注意到,La 以 La₂O₃ 的形式掺入 晶体生长原料 :PbO+WO₃ 中,La₂O₃ 的氧含量大于 PbO 的氧含量 相当于在晶体生长过程中加入过量 的 O 使晶体中的 V_{O} 得到抑制.因此我们认为 Pb-WO₄ 晶体的透射性能和辐照损伤与 V_{O} 有密切的 关系.

- [1] R. Y. Zhu ,D. A. Ma et al., Nucl. Instr. and Meth., A376 (1996), 319.
- [2] Compact Muon Solenoid Technical Proposal ,CERN/LHCC 94-38 ,LHCC/P1 ,1994.
- [3] Xi-qi Feng , Zhi-wen Yin , Journal of Inorganic Materials , 12 (1997) 449(in Chinese] 冯锡淇、殷之文, 无机材料学报, 12 (1997) 449].
- [4] B. M. Epelbaum ,K. Inaba et al. ,Journal of Crystal Growth , 178 (1997) A26.
- [5] M. Nikl, K. Nitsch *et al.*, Journal of Applied Physics, 82 (1997) 5758.
- [6] M. Kobayashi ,Y. Usuki et al. ,Nucl. Instr. and Meth. ,A399 (1998) 261.
- [7] M. Kobayashi ,Y. Usuki et al. ,Nucl. Instr. and Meth. ,A404 (1998),149.
- [8] S. Baccaro , P. Bohacek et al. , Phys. Stat. Sol. (a) 160 (1997), R5.
- [9] Yongjie Cui, Xiao-yun Yang, Chao-wang Liu, Journal of Instrumental Analysis 15(1996),17(in Chinese] 崔涌杰、杨晓 云、刘朝旺, 分析测试学报,15(1996),17(in Chinese)].
- [10] Jing-ying Liao ,Bing-fu Shen *et al*. *Journal of Inorganic Materials*, 14(1997),352(in Chinese)]廖晶莹、沈炳孚等,无机材 料学报,14(1997),352].

A STUDY ON La-DOPED PbWO₄ SCINTILLATING CRYSTAL*

TANG XUE-FENG GU MU TONG HONG-YONG LIANG LING YAO MING-ZHEN CHEN LING-YAN

(Department of Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

LIAO JING-YING SHEN BIN-FU QU XIANG-DONG YIN ZHI-WEN

(Laboratory of Functional Inorganic Materials , Chinese Academy of Sciences ,

Shanghai 200050, China)

XU WEI-XIN WANG JING-CHENG

(Shanghai Key Laboratory of Metal-Functional Materials ,Shanghai 200940 ,China)
 (Received 5 December 1999 ;revised manuscript received 10 March 2000)

ABSTRACT

The changes of defects in PbWO₄ crystal caused by La dopant have been studied by means of positron annihilation lifetime and X-ray photoelectron spectrum (XPS). The results show that La dopant enhance the concentration of lead vacancy (V_{Pb}) which can be described as the positron capture center in PbWO₄ crystal and lead vacancy will furthermore introduce low-valent oxygen center. We discuss the mechanism of La doped in PbWO₄ and consider that oxygen vacancy is restrained by doping of La while lead vacancy density is increased by La dopant.

 $\label{eq:Keywords:La-doped PbWO_4 crystal, Positron annihilation lifetime spectrum, X-ray photoelectron spectrum, defects PACC: 6170, 7870B$

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China Grant No. 19774043) Science & Technology Development Foundation of Shanghai Colleges and Universities Key Subject Development Foundation of Shanghai Educational Commission.