

+ 3 价离子掺杂钨酸铅晶体发光性能和 微观缺陷的研究*

梁 玲¹⁾ 顾 牡¹⁾ 段 勇¹⁾ 马晓辉¹⁾ 刘峰松¹⁾ 吴湘惠¹⁾ 邱隆清¹⁾ 陈铭南¹⁾
廖晶莹²⁾ 沈定中²⁾ 张 昕²⁾ 宫 波²⁾ 薛炫萍²⁾ 徐炜新³⁾ 王景成³⁾

¹⁾ 玻耳固体物理研究所, 同济大学, 上海 200092)

²⁾ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

³⁾ 上海金属功能材料重点实验室, 上海 200940)

(2002 年 11 月 28 日收到 2003 年 4 月 29 日收到修改稿)

通过透射光谱、x 射线激发发射光谱(XSL)的测试,研究了 Bridgman 法生长的几种不同 +3 价离子掺杂钨酸铅晶体的发光性能,并利用正电子湮没寿命谱(PAT)和 x 光电子能谱(XPS)的实验手段,对不同钨酸铅晶体的微观缺陷进行研究.实验表明,不同的 +3 价离子掺杂,对钨酸铅晶体发光性能的改善不同,并使得晶体中正电子俘获中心和低价氧的浓度发生不同变化.其中掺镧晶体的正电子俘获中心和低价氧浓度均上升,而掺钇和掺铋晶体的正电子俘获中心和低价氧浓度均下降,掺铈晶体则出现了正电子俘获中心浓度上升、低价氧浓度下降的情况.提出 +3 价离子在钨酸铅晶体中的掺杂作用机理并不相同,晶体中 La^{3+} 将替代 Pb^{2+} 的格位, Y^{3+} 和 Bi^{3+} 将占据铅空位,而铈可以以 Sb^{3+} 替代 Pb^{2+} 格位和 Sb^{5+} 替代 W^{6+} 格位的两种形式存在.

关键词:钨酸铅晶体, +3 价离子掺杂,正电子湮没寿命谱, x 光电子能谱

PACC: 6170, 7870B

1. 引 言

钨酸铅(PbWO_4 , PWO)作为一种新型闪烁晶体,被欧洲核子研究中心(CERN)选为正在建造的大型强子对撞机(LHC)的电磁量能器(ECAL)材料^[1]以来,世界各国的专家学者对其进行了大量研究,其中比较突出的问题表现在多年来所获得的 PWO 晶体其发光及抗辐照损伤性能往往还不能满足实际需要.近年来的研究表明^[2],通过掺杂可以提高 PWO 晶体的发光和抗辐照损伤性能.1997 年 Kobayashi 等^[2]提出掺入三价稀土离子 La^{3+} 能够提高 PWO 晶体近紫外区的光学透过率及辐照硬度,从而使 +3 价离子的掺杂研究引起了广泛关注.在 PWO 晶体的掺杂实验中,对 +3 价离子掺杂的研究是最多的,已经生长并且性能得到研究的就有 Gd^{3+} ^[3-5], Nd^{3+} ^[6],

Ce^{3+} ^[7], Sc^{3+} ^[4,8], La^{3+} ^[2,4,9-13], Sb^{3+} ^[14,15], Y^{3+} ^[4,8,11,13,15] 等离子掺杂的 PWO 晶体.

已有的大量研究主要集中在,不同的晶体生长单位,采用不同的晶体生长方法长出不同的 +3 价离子掺杂 PWO 晶体,并进行了发光、抗辐照损伤性能等方面的测试.这些研究结果有助于我们了解 +3 价离子掺杂对 PWO 晶体性能的影响,但从某种程度上讲,也反映出对于 +3 价离子掺杂 PWO 晶体鲜有具有可比性的系统研究. CMS 合作组已经注意到这个问题,在 CMS 报告(2000/002)中给出了对采用 Czochralski 方法生长的 Lu^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Sc^{3+} 这三种三价离子掺杂 PWO 晶体系统研究的报告^[16].同时,在对 +3 价离子掺杂 PWO 晶体的研究中人们也逐渐发现,虽然大部分 +3 价离子掺杂,能够优化 PWO 晶体的光学性能,提高 PWO 晶体的生长质量,但是不同的 +3 价掺杂离子,它们的掺杂作用机制可能并不相同,这需要进一步的研究.

* 国家自然科学基金(批准号:19774043)教育部高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划(批准号:JRS-2002-123)高等学校博士学科点专项科研基金、上海市教育委员会重点学科研究项目、曙光计划(批准号:02SG19)和青年教师项目(批准号:01QN18)资助的课题.

† E-mail: lmuguk@online.sh.cn liangling1014@sohu.com

对 +3 价离子掺杂作用机制的认识最初是基于补偿 PWO 晶体中存在的阳离子空位. 由于晶体生长过程中 PbO 比 WO_3 更容易挥发, PWO 晶体中存在铅空位(V_{Pb})与氧空位(V_O)两种最为基本的点缺陷^[17]的观点已被普遍接受. 其中 V_{Pb} 诱导的 Pb^{3+} 与 O^- 空穴及其相关缺陷是晶体 350nm 和 420nm 吸收带的根源^[18], 而 +3 价离子占据 Pb 格位引入正电中心可替代 Pb^{3+} 与 O^- 空穴对 V_{Pb} 进行电荷补偿, 进而能够抑制 350nm 和 420nm 吸收带、提高晶体的抗辐射性能. 这一观点似乎得到一些实验的证实. 韩宝国等研究^[12]掺入 La^{3+} , Sb^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 等 +3 价离子 PWO 晶体的介电谱时发现, 晶体中存在典型的介电弛豫峰, 并认为该峰是由 $(\chi(M^{3+}) - V_{Pb}^{''})$ [$M = La, Sb, Y, Gd$] 型偶极缺陷引起的. 而最近 Li^[13] 对 La^{3+} 和 Y^{3+} 掺杂 PWO 晶体的介电谱进行了深入研究, 发现除了典型的介电弛豫峰外还存在另外一个弱弛豫峰, 而该弱弛豫峰与晶体中的氧间隙离子相对应, 并根据 La^{3+} 和 Y^{3+} 掺杂后晶体电导率分别出现增加和减少的两种情况, 认为晶体中不同的 +3 价离子可能占据不同的晶格位置, La^{3+} 取代的是 Pb^{2+} , 而 Y^{3+} 则占据氧间隙位置.

由此看来, +3 价离子掺杂的作用机理确实并不相同. 我们认为了解 +3 价掺杂离子在 PWO 晶体中的占位情况是研究 PWO 晶体掺杂作用机理等需要解决的首要问题, 它对于改善 PWO 晶体的发光和抗辐射性能具有十分重要的意义. 我们有针对性地选取四种不同的 +3 价离子掺杂 PWO 晶体, 对上述问题进行实验探索.

2. 实 验

利用透射光谱、x 射线激发发射光谱(XSL)、正电子湮没寿命谱(PAT)和 x 光电子能谱(XPS)的测试手段, 对 +3 价离子掺杂 PWO 晶体的发光性能和微观缺陷进行了具体研究.

实验所用的 PWO 晶体由中国科学院上海硅酸盐研究所提供. 采用纯度为 99.99% 的 PbO 和 WO_3 粉末, 按照 $PbO:WO_3 = 1:1$ 的摩尔比配制原料生长, 生长方法是改进的布里奇曼(Modified Bridgman)法. 掺杂晶体样品中掺杂离子均以三价氧化物的形式引入, 其中 La, Y, Bi, Sb 的含量分别为 200 ppm, 120 ppm, 400 ppm 和 1000 ppm, 四种掺杂离子的掺杂含量, 主要是考虑了不同掺杂剂具有不同的分凝系数.

用于 XSL, PAT 和 XPS 测试的样品尺寸均为 10mm × 10mm × 2mm, 用于透射光谱测试的样品尺寸为 10mm × 10mm × 20mm. 所有晶体均六面抛光, 晶体的完整性良好, 生长中严格控制了其中的缺陷和杂质含量.

3. 结果与讨论

3.1. 主要实验结果

3.1.1. 透射光谱测量

采用日本岛津生产的 UV-365 型 UV-VIS-IR 分光光度计测得晶体的光学透过率. 透射光谱的测量范围为 300—800nm, 扫描速度为慢速(180nm/min), 仪器分辨率达到 0.1nm.

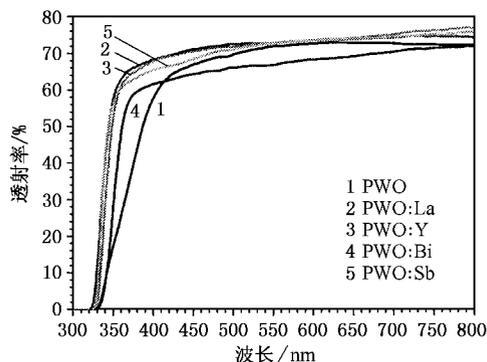


图 1 +3 价掺杂 PWO 晶体透射光谱

由透射光谱图(图 1 所示)可以看出, 掺入 La^{3+} , Y^{3+} , Sb^{3+} 样品的透射光谱明显优于未掺杂晶体, PWO 晶体的透射率得到改善. 在一定程度上可以消除紫外到蓝光区的吸收, 晶体在 350—420nm 波段范围内的透过率提高显著, 晶体透过曲线的截止波长向短波方向移动且形状陡立. 比较而言, La^{3+} 掺杂与 Y^{3+} 掺杂 PWO 晶体的透射光谱基本一致, 掺镧略好于掺铋样品, 而掺铋样品在 365—480nm 波段内的透射性能略差于掺镧和掺铋晶体.

Bi^{3+} 掺杂晶体的透射曲线形状明显不同于前面提到的这三种掺杂晶体, 吸收边附近的透射率有一定程度的改善, 350nm 吸收带得到一定程度的抑制, 而波长大于 415nm 的透过率却低于未掺杂晶体.

3.1.2. XSL 测量

XSL 实验采用中国科学院上海硅酸盐研究所研制的 x 射线激发荧光光谱仪测定, 该装置主要由 F30 III-2 型 x 射线激发源和光谱的分光检测两个部

分构成。x射线管为W靶,它的工作电压和电流分别为80kV和4mA。仪器的分光部分采用国产的44W平面光栅单色仪,仪器分辨率达到0.3nm。探测器采用R456型侧窗式光电倍增管,工作电压为1kV,记录仪的扫描速度为6cm/min,测量的波长范围为200—700nm。测量时晶体用Teflon包裹,仅露出一个出光面对准单色仪的入光孔。

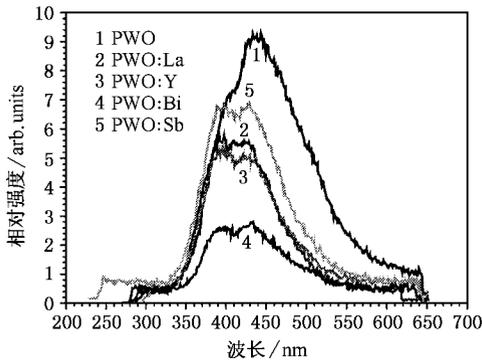


图2 +3价掺杂PWO发射光谱

PWO晶体的发射光谱如图2所示,未掺杂PWO晶体的发射谱主峰为445nm,次主峰在405nm左右;发光强度最高。不同掺杂PWO晶体发光强度出现不同程度的降低,同时掺杂引起晶体光谱谱形和发光峰位发生变化,出现了明显的双峰结构谱形,发射谱主峰普遍蓝移,快慢成分比得到提高,晶体的发光性能得到改善。

其中 La^{3+} 掺杂与 Y^{3+} 掺杂PWO晶体的发射谱谱形基本一致,只是掺镧晶体的发射峰在390nm和415nm处,掺钇晶体的发射谱峰约为395nm和425nm并且发光强度略低于掺镧晶体。掺铽样品与 La^{3+} 掺杂和 Y^{3+} 掺杂的发射谱谱形相近,发射光谱峰位在385nm和435nm处,但发光强度明显高于掺镧、掺钇晶体,仅次于未掺杂PWO晶体。掺铋样品的发射光谱强度很低,在395nm和430nm附近出现发光峰,发光主要为蓝光带。

3.1.3. PAT测量

PAT实验在美国EG&G Ortec公司的快-快符合系统上进行,用 ^{60}Co 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214ps(71.5%),301ps(28.5%)。正电子源是将 $^{22}\text{NaCl}$ 水溶液滴在 $1.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 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390ps(12.2%)和1600ps(0.3%)的两种源成分,

其影响在具体实验的数据处理中予以扣除。

正电子湮没寿命谱能够提供十分有用的有关物质相结构的信息,是研究材料中缺陷变化的有效手段^[19]。当材料中存在正离子空位缺陷时由于带有等效负电荷,便能够吸引正电子,使正电子不再自由扩散,而是被束缚在缺陷中湮没,这就是所谓正电子俘获现象。缺陷中平均电子密度较低,于是正电子寿命就较长。测量的正电子寿命能反映材料中缺陷的大小和种类^[20]。另一方面,若缺陷浓度越高,则正电子被俘获的概率越大,相应地长寿命成分在寿命谱中所占的相对强度也越大,于是长寿命成分的相对强度能反映缺陷的浓度。

表1给出了PWO晶体正电子湮没寿命谱的实验结果。表中 κ 为缺陷对正电子的俘获率,由 $\kappa = I_2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})$ 求得。 $\tau_1 = \frac{1}{\lambda_f + \kappa}$,其中 λ_f 为正电子在PWO晶体中的自由湮没率,与缺陷无关。 τ_2 反映了正电子在PWO晶体缺陷中的湮没寿命, I_2 为缺陷寿命所占成分。

表1 正电子湮没寿命测试结果

样品	χ^2	τ_1/ps	τ_2/ps	$I_1/\%$	$I_2/\%$	κ/ps^{-1}
PWO	1.091	176	368	75.0	25.0	0.074
PWO:La	1.084	170	353	62.7	37.3	0.113
PWO:Y	1.125	195	402	76.3	23.7	0.063
PWO:Bi	1.052	193	383	76.4	23.6	0.061
PWO:Sb	1.108	167	360	61.7	38.3	0.122

由表1可以看出,相对于未掺杂PWO晶体而言,掺镧样品 κ 变大, τ_2 变小,且 I_2 变大,意味着缺陷对正电子的俘获能力增强,缺陷态寿命变短,反映缺陷浓度的长寿命成分的相对强度有所增加,即暗示 La^{3+} 掺杂PWO晶体中的负电中心浓度增加。同样可以了解其他+3价离子掺杂PWO晶体中负电中心浓度的变化情况。

掺铽样品和掺镧样品的 κ 变大, τ_2 变小,且 I_2 变大,暗示掺镧、掺铽PWO晶体中的负电中心浓度增加。掺钇样品和掺铋样品的 κ 变小, τ_2 变大,且 I_2 变小,暗示掺钇、掺铋PWO晶体中的负电中心浓度减少。

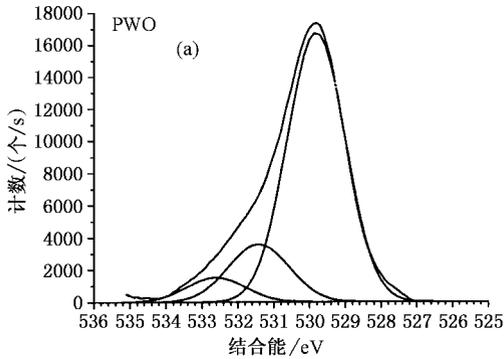
3.1.4. XPS测试

XPS实验在英国VG公司MICROLAB MKII多功能表面分析仪上进行,采用15kV,300W Mg $K\alpha$ x射线源(1253.6eV),分析室真空度达 1.33×10^{-7} Pa。测试结果采用 C_{1s} (峰位284.6eV)定标,对PWO样品的

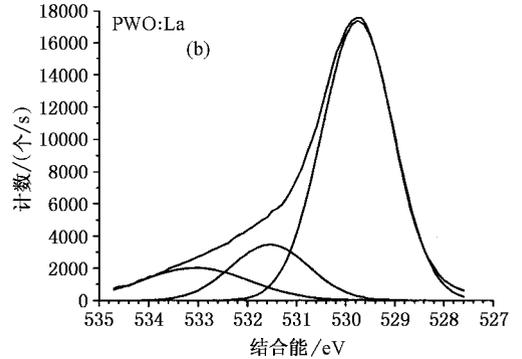
O_{1s} 束缚能谱进行记录,并用 ORIGIN 软件对该能谱进行三高斯解谱.

由局域电荷补偿机理,PWO 晶体中负电中心的存在可能使其邻近的氧离子显示出低价态,即可能

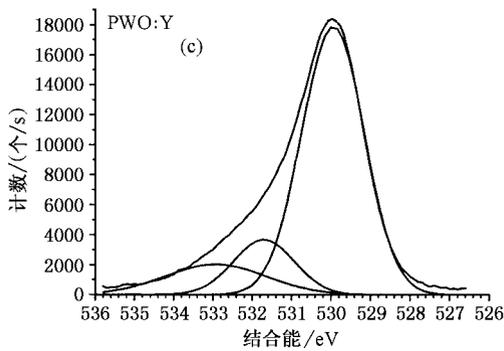
存在低价氧 $[O^{x-}(-2 < x < 0)]^{[21]}$.因此研究 PWO 晶体中氧元素价态的变化,有助于了解晶体中缺陷态浓度的变化.通过 XPS 的测量可以获得 PWO 晶体中氧价态变化的信息.



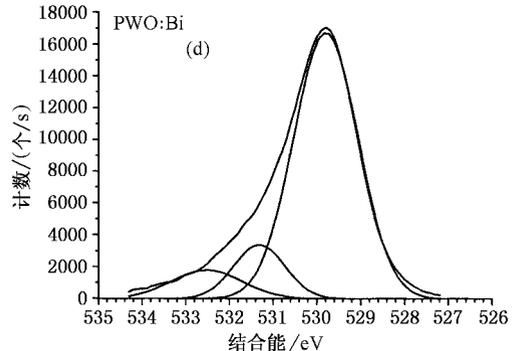
(a) 未掺杂 PWO



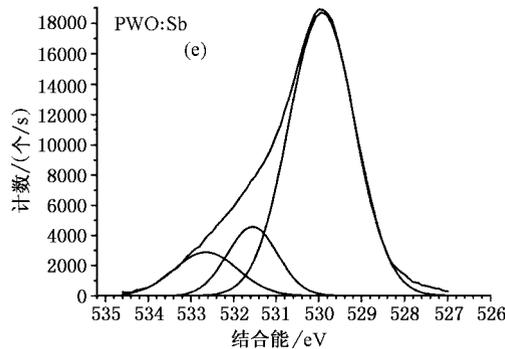
(b) PWO:La



(c) PWO:Y



(d) PWO:Bi



(e) PWO:Sb

图3 PWO 样品 O_{1s} 的 XPS 解谱结果

解谱结果(图3所示)得到的 PWO 晶体 O_{1s} 光电子能谱中含有三个峰位.文献调研得到表面吸附氧峰位为 $532.6\text{eV}^{[22]}$,因此 Peak 3 高能峰是样品表面吸附氧;Peak1 低能峰含量较高,可以认为是 PWO 晶

体规则 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 根团中氧的 O_{1s} 光电子束缚能峰; Peak 2 束缚能峰略高于 Peak 1,可以认为它是略被氧化的氧,即低价氧.

表 2 PWO 样品 O_{1s} 的 XPS 谱解谱结果比较

样品	结合能峰位/eV			峰面积百分比/%		
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	I_1	I_2	I_3
PWO	529.8	531.4	532.6	75.8	17.2	7.0
PWO:La	529.7	531.3	532.9	67.6	19.1	13.2
PWO:Y	530.0	531.7	532.9	72.2	14.5	13.3
PWO:Bi	529.8	531.3	532.5	78.1	12.6	9.3
PWO:Sb	529.9	531.6	532.7	75.0	13.8	11.1

由表 2 可以看出 :PWO 晶体 O_{1s} 谱的三个峰位 (Peak 1 ,Peak 2 ,Peak 3) 比较接近 ,位于 530eV 附近 ;掺镧样品中的低价氧含量相对于未掺杂晶体略有升高 ,而掺钇、掺铋、掺铋样品中的低价氧含量相对于未掺杂晶体均略有降低。

3.2. 实验结果分析

实验室常规生长的 PWO 晶体 ,由于熔体化学计量比的偏离 ,在生成态的 PWO 晶体中 ,存在一定数量的 V_{Pb} 和 V_O ,并且 $V_{Pb} > V_O$ [17] .部分 V_{Pb} 和 V_O 能够相互补偿 ,多余的 V_{Pb} 将导致晶体中负电荷的富集 ,正电子湮没实验结果中正电子俘获中心浓度的变化信息将主要反映晶体中 V_{Pb} 的变化信息 .为了维持晶体的电荷平衡 ,晶体中除存在 V_{Pb} - V_O 空位对外 , V_{Pb} 的存在可能会诱导低价氧 [O^{x-} ($-2 < x < 0$)] 的出现 , O_{1s} 的 XPS 测量结果可以直接获得 PWO 晶体中氧价态的变化信息 .比较 +3 价离子掺杂 PWO 晶体与未掺杂晶体的正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 XPS 分析结果 ,发现掺镧样品的 V_{Pb} 浓度上升 ,低价氧浓度上升 ;掺钇样品和掺铋样品的 V_{Pb} 浓度下降 ,低价氧浓度下降 ;掺铋样品的 V_{Pb} 浓度上升 ,低价氧浓度下降 .

四种掺杂离子中 ,镧和钇的价态稳定在 +3 价 ,而铋和铋则存在 +3 价和 +5 价两种价态 .其中 ,镧和钇分别位于元素周期表第六周期和第五周期的 III B 主族 ,外层电子构型分别为 [$Xe5d^1 6s^2$] 和 [$Kr4d^1 5s^2$] .变价元素铋和铋分别位于元素周期表第六周期和第五周期的 V A 主族 ,外层电子构型为 [$Xe6s^2 6p^3$] 和 [$Kr5s^2 5p^3$] ,作为氮族元素的铋和铋主要氧化数为 +3 和 +5 ,原子容易失去 3 个 p 电子或是失去 3 个 p 电子再加上 2 个 s 电子 .Bi 原子的 4f 和 5d 能级均被填满 ,6s 电子具有较强的穿透能力 ,所以 4f 和 5d 电子对 6s 电子的屏蔽作用相对较小 ,6s 电子成为“惰性电子对”不易参加成键 ,所以 Bi 常

因失去 3 个 p 电子显 +3 价 ,形成 +3 氧化态的倾向也最大 .另外明显的“惰性电子对”效应使得氧化态为 +5 的 Bi 非常不稳定 ,容易得电子而还原成 +3 价 .而铋元素具有 Sb_2O_3 , Sb_2O_5 和 Sb_2O_4 三种氧化物 [23] ,其中本身是一种混合氧化物的 Sb_2O_4 (通常看作铋酸之铋酸盐 ,其中一个原子为 +3 价 ,另一个为 +5 价 ,可在空气中将 Sb_2O_3 或 Sb_2O_5 加热制得) 是三种氧化物中最为稳定的 .事实上 Sb 的三氧化物主要是以 Sb_4 为基础的 Sb_4O_6 形式存在的分子结晶 ,高于 843K 时会转化为含有一个长链的大分子 [24] ,所以在掺铋 PWO 晶体的生长过程中 ,以三氧化物形式引入的掺杂物 ,将受热分解形成相对稳定的混合氧化物 Sb_2O_4 ,铋原子将具有 +3 和 +5 两种价态 .所以同是可变价元素的铋和铋 ,在生成态的 PWO 晶体中 ,铋将以 +3 价形式出现 ,而铋可能出现 +3 和 +5 两种价态 .

表 3 掺杂离子的离子半径和元素电负性

元素	Pb^{2+}	W^{6+}	La^{3+}	Y^{3+}	Bi^{3+}	Bi^{5+}	Sb^{3+}	Sb^{5+}
离子半径/nm	0.12	0.06	0.10	0.10	0.11	0.07	0.09	0.06
电负性	1.80	1.70	1.11	1.20	2.02		1.90	

如表 3 [25] 所示 ,考虑到 La^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} 和 Pb^{2+} 以及 Sb^{5+} 和 W^{6+} 的价态、电负性和离子半径的关系 ,那么三价掺杂离子在 PWO 晶体中是替代 Pb^{2+} 格位 ,还是因为价态、离子半径和电负性的差异 ,更多的是占据晶体生长过程中因铅挥发形成的 V_{Pb} 呢 ? 对于掺铋 PWO 晶体 ,是否还存在 Sb^{5+} 替代 W^{6+} 格位的可能呢 ? 若以 PWO 晶体中的主要缺陷类型为依据 ,再佐以正电子湮没实验和 O_{1s} 的 XPS 实验结果分析 ,可以对不同掺杂 PWO 晶体的微观缺陷进行研究 .

La^{3+} 对 V_{Pb} 的占据导致晶体中 V_{Pb} 浓度减少 ,与正电子湮没实验得到的结果不符 ,再来考虑 La^{3+} 替代正常的 Pb^{2+} 格位的情况 , La^{3+} 替代 Pb^{2+} 格位会产生正电荷过剩 ,这将导致 V_{Pb} 增加 ,而 V_{Pb} 浓度的增加使其诱导的低价氧也将增多 ,所以根据掺镧 PWO 晶体的正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 XPS 分析结果 ,可以认为掺镧 PWO 晶体中 La^{3+} 将替代 Pb^{2+} 的格位 ,而不是 La^{3+} 占据铅空位 V_{Pb} .

而掺钇和掺铋 PWO 晶体的正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 XPS 分析结果与之相反 ,所以可以认为这两种掺杂晶体中 , Y^{3+} 和 Bi^{3+} 将占据 V_{Pb} ,而不是替

代 Pb^{2+} 的格位.

铈有可能以 Sb^{5+} 的形式取代晶体中的 W^{6+} 而占据其位置,即 Sb^{5+} 替代 W^{6+} 格位形成 Sb_W^{5+} . 而 Sb_W^{5+} 的存在可能使得晶体内部分 $(WO_4)^{2-}$ 根团被替换成 $(SbO_4)^{3-}$ ($SbO_3 + O^-$) $^{2-}$ ($SbO_3 + V_O$) $^-$ ($SbO_3 + F^+$) $^-$ ($SbO_3 + F^-$) $^-$ 的形式. 但分析发现,只有 $(SbO_3 + V_O)^-$ 相对于 $(WO_4)^{2-}$ 表现出正电性,可诱导 V_{Pb} 浓度上升 ($SbO_3 + V_O$) $^-$ 的局域正电性还可诱导低价氧浓度下降. 所以根据正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 XPS 分析结果,掺铈 PWO 晶体中 Sb^{5+} 可以替代 W^{6+} 格位并使得晶体内部分 $(WO_4)^{2-}$ 根团形成 $(SbO_3 + V_O)^-$. 若 Sb 以 Sb^{3+} 的形式同时存在于晶体中 Sb^{3+} 对 V_{Pb} 的占据会导致晶体中 V_{Pb} 的浓度减小,所以如果存在 Sb^{3+} 的话,它将替代正常的 Pb^{2+} 格位,而 Sb_{Pb}^{3+} 的相对正电性与 $(SbO_3 + V_O)^-$ 同样可诱导低价氧的浓度下降. 故可以认为晶体中有 Sb_{Pb}^{3+} 存在的可能.

利用正电子湮没寿命谱和 x 射线光电子能谱研究了 +3 价离子掺杂 PWO 晶体缺陷的变化. 实验结果表明不同的掺杂离子导致晶体中的正电子俘获中心浓度和低价氧浓度发生了不同变化. 所以对于不

同的三价稀土离子掺杂,需要从微观角度来研究掺杂离子引起晶体内部缺陷的变化及其在晶体中的不同作用机理.

4. 结 论

+3 价离子掺杂 PWO 晶体中,掺镧、掺钇、掺铈均能有效地改善 PWO 晶体的透射曲线和发光性能. 其中掺镧和掺钇对晶体透过率和 x 射线激发发射谱的改善效果比较接近. 而掺铈对透过率的改善仅局限在吸收边附近,同时晶体的发光效率较低.

利用正电子湮没寿命谱和 x 射线光电子能谱对不同掺杂的 PWO 晶体缺陷的变化进行了较为深入的研究. 实验结果表明掺镧样品的 V_{Pb} 浓度上升,低价氧浓度上升;掺钇样品和掺铈样品的 V_{Pb} 浓度下降,低价氧浓度下降;掺铈样品的 V_{Pb} 浓度上升,低价氧浓度下降. 根据这一实验结果和对 PWO 晶体中主要缺陷类型的分析,可以得出: +3 价离子在 PWO 晶体中的掺杂作用机理并不相同,晶体中 La^{3+} 将替代 Pb^{2+} 的格位, Y^{3+} 和 Bi^{3+} 将占据 V_{Pb} , 而铈可以以 Sb^{3+} 替代 Pb^{2+} 格位和 Sb^{5+} 替代 W^{6+} 格位的两种形式存在.

- [1] Lecoq P 1996 *The Lead Tungstate Calorimeter of the CMS Experiment at LHC* (Netherlands : Delft University Press) p52
- [2] Kobayashi M , Usuki Y , Ishii M *et al* 1997 *Nucl. Instr. Meth. A* **399** 261
- [3] Liu X R *et al* 1999 *J. Synthetic Crystals* **28**(2) 168 (in Chinese) [刘欣荣等 1999 人工晶体学报 **28**(2) 168]
- [4] Kobayashi M *et al* 1999 *Nucl. Instr. Meth. A* **434** 412
- [5] Baccaro S *et al* 2000 *Phys. Stat. Sol. (a)* **179** 445
- [6] Rosa J , Asatryan H R , Nikl M , 1996 *Phys. Stat. Sol. (a)* **158** 573
- [7] Nikl M *et al* 2001 *J. Cryst. Growth* **229** 312
- [8] Nikl M *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87**(9) 4243
- [9] Baccaro S *et al* 1997 *Phys. Stat. Sol. (a)* **160** R5
- [10] Kobayashi M *et al* 1998 *Nucl. Instr. Meth. A* **404** 149
- [11] Auffray E *et al* 1998 *Nucl. Instr. Meth. A* **402** 75
- [12] Baoguo Han *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **84**(5) 2831
- [13] Wengsheng Li *et al* 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 6893
- [14] Chen Y H , Shi C S , Hu G Q 1999 *Chinese Journal of Luminescence* **20** 330 (in Chinese) [陈永虎等 1999 发光学报 **20** 330]
- [15] Zhou D F *et al* 2000 *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **40** 173
- [16] Baccaro S *et al* 2000 *CMS NOTE* 2000/002
- [17] Feng X Q *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1282 (in Chinese) [冯锡淇等 1999 物理学报 **48** 1282]
- [18] Nikl M *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5758
- [19] Gu M *et al* 2000 *Nuclear Science and Techniques* **11** 105
- [20] Wang J C *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 216
- [21] Tang X F *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2007 (in Chinese) [汤学峰等 2000 物理学报 **49** 2007]
- [22] Yan H *et al* 1998 *Journal of Inorganic Materials* **13** 65 (in Chinese) [严辉等 1998 无机材料学报 **13** 65]
- [23] Chen S R *et al* 1994 *The Important Inorganic Chemical Reaction* (Shanghai : Science and Technology Press in Shanghai) p78 (in Chinese) [陈寿榕等 1994 重要无机化学反应 (上海 : 上海科学技术出版社) 第 78 页]
- [24] Wuhan University, Jilin University *et al* 1994 *Inorganic Chemistry* (Beijing : The Higher Education Press) p699 (in Chinese) [武汉大学、吉林大学等校 1994 无机化学 (北京 : 高等教育出版社) 第 699 页]
- [25] Liao L B 2000 *Crystal Chemistry and Crystallophysics* (Beijing : Geology Press) p31 (in Chinese) [廖立兵 2000 晶体化学及晶体物理学 (北京 : 地质出版社) 第 31 页]

The scintillation characteristics and point defects of PbWO_4 crystal by doping with trivalent ions *

Liang Ling¹⁾ Gu Mu¹⁾ Duan Yong¹⁾ Ma Xiao-Hui¹⁾ Liu Feng-Song¹⁾ Wu Xiang-Hui¹⁾
 Qiu Long-Qing¹⁾ Chen Ming-Nan¹⁾ Liao Jing-Ying²⁾ Shen Ding-Zhong²⁾ Zhang Xin²⁾
 Gong Bo²⁾ Xue Xuan-Ping²⁾ Xu Wei-Xin³⁾ Wang Jing-Cheng³⁾

¹⁾ *Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China*

²⁾ *Laboratory of Functional Inorganic Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*

³⁾ *Shanghai Key Laboratory of Metal-Functional Materials, Shanghai 200940, China*

(Received 28 November 2002 ; revised manuscript received 29 April 2003)

Abstract

The influence of doping with different trivalent ions (La^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}) on the properties of lead tungstate crystals (PWO) has been investigated. Transmission, emission, positron annihilation lifetime and x-ray photoelectron spectra of different trivalent ions doped and undoped PWO are reported. The scintillation characteristics of the La-doped, Y-doped, Bi-doped, Sb-doped PWO crystals are discussed by comparing with the result of undoped PWO crystal. All the trivalent ions but Bi^{3+} doping gave a significant improvement in luminescence property of PWO obviously. The defects in PWO crystals caused by trivalent-ion dopants have been studied by means of positron annihilation lifetime and x-ray photoelectron spectra. The results can be stated as follows : La dopant can increase the concentrations of both lead vacancy (V_{Pb}) and the low-valent oxygen ; Y and Bi dopant can decrease the concentrations of both V_{Pb} and low-valent oxygen ; and Sb dopant can increase the concentration of V_{Pb} but decrease the concentration of low-valent oxygen. We consider that the La ions will replace the lattice Pb^{2+} , the Y and Bi ions will occupy the lead vacancy ; and the Sb ions have two valence states (+ 3 and + 5), which will replace the lattice Pb^{2+} and W^{6+} ions, respectively.

Keywords : PbWO_4 crystal, trivalent-ion dopants, positron annihilation lifetime, x-ray photoelectron spectrum

PACC : 6170, 7870B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774043), the Foundation for Teaching and Scientific Research Program for University Excellent Young Teachers from the Chinese Ministry of Education (Grant No. JRS-2002-123), the Special Research for Ph. D. Program at Universities and Colleges, and the Foundation for the Shu-Guang Program (Grant No. 02SG19) and the Young Teachers from the Education Commission of Shanghai, China (Grant No. 01QN18).