

# 钨酸铅晶体中的偶极缺陷<sup>\*</sup>

冯锡淇<sup>1)</sup> 邓棠波<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

<sup>2)</sup> (香港浸会大学物理系, 香港)

(2002 年 12 月 3 日收到, 2002 年 12 月 30 日收到修改稿)

在用阻抗谱研究  $\text{PbWO}_4$  (PWO) 晶体的介电特性时发现, 掺  $\text{La}^{3+}$  的 PWO 晶体中存在典型的介电弛豫现象, 它被归因于  $\text{La}^{3+}$  进入  $\text{Pb}$  位并与铅空位  $V_{\text{Pb}}$  缔合成偶极缺陷. 这一结果不仅清楚地证明了 PWO 晶体中铅空位的存在, 而且表明阻抗谱测试可以成为 PWO 晶体微结构研究的有力工具. 以阻抗谱测试为主要工具, 结合光吸收谱(包括红外谱)和 x 射线光电子能谱, 阐明了在异价掺杂离子 ( $3+$ 、 $4+$ 、 $5+$  以及  $3+$  和  $5+$  双掺) 掺杂的 PWO 晶体中偶极缺陷的形成、类型和转化规律及其与晶体性能的关系, 以及退火对偶极缺陷演变过程的影响. 所得的结果还与 PWO 晶体缺陷的计算机模拟结果进行了比较.

关键词: 钨酸铅, 偶极缺陷, 异价掺杂, 退火效应

PACC: 7740, 7850E

## 1. 引言

钨酸铅 ( $\text{PbWO}_4$ , 简称 PWO) 晶体作为新一代重闪烁晶体的代表, 将在强子对撞机 LHC 和其他一些大型的高能物理装置中得到广泛应用<sup>[1]</sup>. 由于对撞机 LHC 具有极高的背景辐射水平, 因此 PWO 晶体的辐照损伤以及相关的色心问题成为广受关注的研究热点.

与绝大多数的闪烁晶体不同, 在生成态 (as-grown) 的 PWO 中存在一个本征吸收带, 峰值约 350 nm, 它是导致 PWO 辐照损伤的主要原因<sup>[2]</sup>. 很多研究者认为, 这一本征色心与晶体中存在的铅空位  $V_{\text{Pb}}$  有密切关系. PWO 是一种非化学计量配比的化合物, 生长过程中  $\text{PbO}$  的严重挥发是提出 PWO 缺铅模型的主要依据. 实际上,  $\text{WO}_3$  在高温状态下也有很高的蒸汽压. 因此, 在早期研究中对于 PWO 中是否存在铅空位颇有争议. 1997 年, Kobayashi 发现, 掺入  $\text{La}^{3+}$  离子可以显著改进 PWO 在短波区的透过率和辐照硬度, 亦即消除 350 nm 本征吸收带, 从而增强了辐照硬度. 而对该效应的解释也是建立在生成态的 PWO 中存在大量铅空位基础之上的. 此后不久, 我们在用阻抗谱技术研究  $\text{La}:\text{PWO}$  的介电特性

时观察到该晶体中存在着典型的介电弛豫现象, 它起因于  $\text{La}^{3+}$  进入  $\text{Pb}$  位, 并与铅空位形成偶极缔合缺陷 [ $2(\text{La}_{\text{Pb}}^{3+}) - V_{\text{Pb}}''$ ], 束缚铅空位, 使之失去活性<sup>[3]</sup>. 该文发表后, 很快被引用. Kobayashi 认为, 这是 PWO 晶体中存在铅空位的相当清楚的证据<sup>[4]</sup>. Bacaro 等认为, 这一结果强有力地支持了存在铅空位的假设, 并对 PWO 中电荷补偿的微观机制带来了新的认识<sup>[5]</sup>. 更重要的是, 这一结果表明 PWO 的缺陷结构及其电荷补偿机制, 能够用异价离子掺杂的方式有效地加以改变, 进而影响乃至控制晶体的性能. 同时, 此类掺杂可能在 PWO 中引入各种偶极缺陷, 这就使阻抗谱测试成为 PWO 微结构研究的有力工具, 获取有关掺杂、退火以及辐照效应的相关信息. 本文采用阻抗谱测试并结合光吸收谱和 x 射线光电子能谱 (XPS) 等方法研究了不同价态的各类杂质离子掺杂、退火以及紫外光辐照条件下 PWO 中的缺陷类型, 它们的产生、演变、湮没的规律, 为监控相应的晶体性能变化提供内在依据.

## 2. 实验

本项研究中的 PWO 晶体是以改进的坩埚下降法生长的. 高纯  $\text{PbO}$  和  $\text{WO}_3$  原料按化学计量配比进

行合成, 掺杂剂以氧化物的形式进入配料. 其中 Th: PWO 和 Zr: PWO 晶体是由日本 Furukawa 公司以提拉法生长的. 本项研究中所使用的晶体, 掺杂、浓度、样品尺寸和取向等情况均列于表 1.

表 1 研究所用 PWO 晶体样品一览表

样品	掺杂浓度(熔体)/ $10^{-6}$	样品尺寸/ $\text{mm}^3$	电极面取向
PWO (未掺杂)		$8 \times 8 \times 1$	$\perp c$ 轴
La: PWO	$\text{La}^{3+}: 150\ 400\ 500$	$12 \times 12 \times 1$	$\perp c$ 轴
Y: PWO	$\text{Y}^{3+}: 150\ 400$	$12 \times 12 \times 1$	$\perp c$ 轴
Gd: PWO	$\text{Gd}^{3+}: 200$	$13 \times 13 \times 0.9$	$\perp c$ 轴
Th: PWO	$\text{Th}^{4+}: 135$	$10 \times 10 \times 1$	$\perp c$ 轴
Zr: PWO	$\text{Zr}^{4+}: 135$	$\approx 8 \times 8 \times 3$ (光学测试用) $10 \times 10 \times 1$	$\perp c$ 轴
Sb: PWO*	底部: 11 顶部: 86	$\approx 12 \times 12 \times 1$ $8 \times 8 \times 3$ 六面抛光 (光学测试用)	$\perp c$ 轴
Nb: PWO	$\text{Nb}^{5+}: 100$	$10 \times 10 \times 1$	$\perp c$ 轴
Nb, Y: PWO	$\text{Nb}^{5+}: 100 + \text{Y}^{3+}: 120$	$10 \times 10 \times 1$	$\perp c$ 轴

\* 介电测试从不同部位选择测量. 晶体中的 Sb 浓度是用 Varian Spectra AA-10 由原子吸收光谱法直接测得, 实验共使用三个长 Sb: PWO 晶体, 结果基本相同.

样品表面进行细磨, 以溅射铂层作为电极, 阻抗谱的测试是在多台设备上分别完成, 包括 HP4284a LCR 阻抗计, HP4192a 阻抗分析仪、Solartron 1260 阻抗谱仪和 Solartron Dielectric Interface 组成的阻抗分析系统. 测量频率从 1 Hz—1 MHz, 共 269 个频率点, 对掺 La, Y, Gd, Nb 和 Y + Nb 样品的测量温度从 40℃至 400℃, 个别样品达到 650℃; 对 Th: PWO 和 Zr: PWO 则从 140℃到 300℃亦已足够. 在高温区内, 为了防止样品氧化, 样品室内应充以惰性气体. 而对于未掺杂和掺 Sb 样品, 其介电弛豫现象都与色心有关(表现为很低的激活能), 温度范围一般在 10—440 K 之间, 在进行低温测量时样品室内保持  $10^{-5}$  Pa 真空度. 对 PWO 晶体的紫外辐照的光源为一 500 W 高压汞灯, 它可以有效地在 PWO 中产生色心. 但在紫外辐照前, 样品被置于暗处在 200℃处理 2 h 以消除本底色心. 晶体的光吸收谱是在 Cary UV-100 型分光光度计上测量, 而红外光谱仪为 Nicolet FTIR-550 型, 可在 4000—400  $\text{cm}^{-1}$  波段内进行扫描. 为了验证 PWO 中间隙氧离子的存在, 还测量了一些样品的 XPS, 它是在 ESCALA Mc- II 型能谱仪上完成的, 样品真空度达  $10^{-11}$  Pa,  $x$  射线源为 Mg- $K\alpha$  辐射,  $h\nu = 1253.6$  eV, 采用表面沾染碳作为能量定标. 对 Th: PWO 和 Zr: PWO 还进行了热释光测量, 样品在测量前以上述紫外光源辐照 5 min, 在 FJ-427A 热释光仪

上完成测试.

3. 结果和讨论

在对阻抗谱、光学和 XPS 测试所获得的大量实验数据进行整理和分析之后, 已取得的主要结果可归纳为五个方面.

3.1.  $\text{RE}^{3+}:\text{PWO}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$ ) 晶体中的间隙氧离子  $\text{O}_i^{2-}$

与  $\text{La}^{3+}$  相似, PWO 晶体中掺入  $\text{Y}^{3+}$  或  $\text{Gd}^{3+}$  离子同样可以消除 PWO 中的本征缺陷, 从而大大改进其闪烁性能<sup>[6]</sup>. 图 1 显示两个掺杂浓度分别为  $150 \times 10^{-6}$  和  $400 \times 10^{-6}$  的 Y: PWO 的介电损耗谱, 显示典型的介电弛豫特性, 与 La: PWO 十分相似<sup>[3]</sup>. 而图 2 则为退火对 Y: PWO ( $400 \times 10^{-6}$ ) 介电损耗谱的影响. 该样品先是在空气中 750℃下退火 2 h, 见图 2 (a), 介电谱未见变化. 然后在 750℃下作较长时间退火处理 (12 h), 在原有弛豫峰的低能一侧出现了一个新的弛豫峰, 我们称之为  $\beta$  弛豫, 并把原有的称之为  $\alpha$  弛豫. 当对该样品继续进行退火处理,  $\beta$  峰强度持续增加, 而  $\alpha$  峰强度相对降低. 两者之间似乎存在互补关系. 而同一样品在 Ar 气氛中退火, 或纯 PWO 晶体在空气或氧中退火均观察不到  $\beta$  峰. 类似的现象也已在 La: PWO 中观察到, 其  $\alpha$  峰和  $\beta$  峰的强度也存在“此消彼长”的互补关系. 显然这一现象应与 PWO 中的氧组分有关.

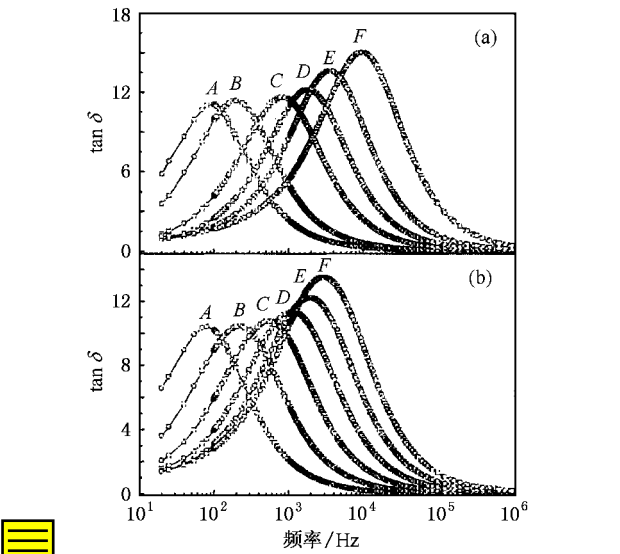


图 1 两个 Y 掺杂 PWO 晶体在 140, 170, 200, 230, 260 和 300℃(曲线 A 至曲线 F) 的介电损耗谱 (a) 掺杂浓度为  $150 \times 10^{-6}$  (b) 掺杂浓度为  $400 \times 10^{-6}$

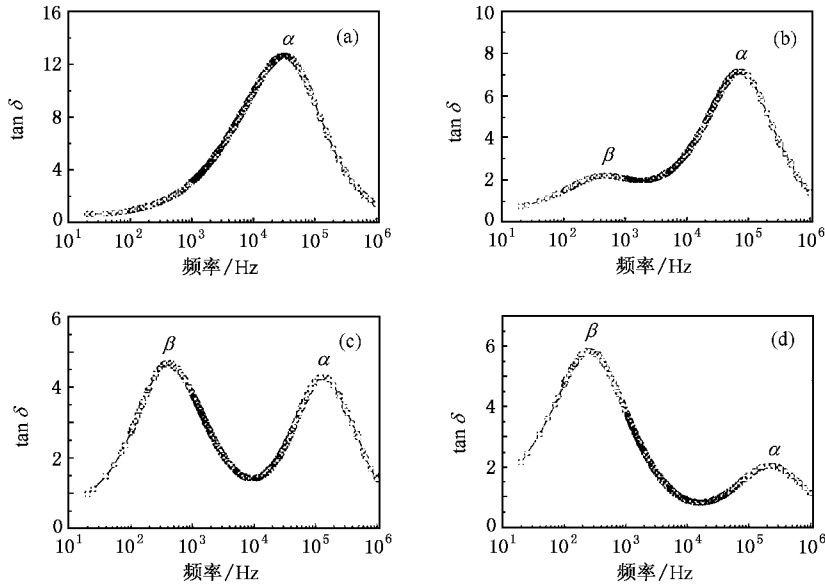


图2 空气中退火处理对 Y:PW( $400 \times 10^{-6}$ )介电损耗谱的影响 (a)750℃,2 h (b)750℃,12 h, (c)850℃,12 h (d)950℃,2 h

$\text{RE}^{3+}$  掺杂引入的电荷不平衡,可能有多种电荷补偿机制.

(1) $\text{RE}^{3+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$ ,以铅空位  $V_{\text{Pb}}$  作为电荷补偿体

$\text{RE}_2\text{O}_3 + \text{PWO} \longrightarrow 2(\text{RE}_{\text{Pb}}^{3+}) + V_{\text{Pb}}'' + 3\text{PbO}$ . (1)  
在 PWO 中形成  $2(\text{RE}_{\text{Pb}}^{3+}) - V_{\text{Pb}}''$  偶极缺陷,这正如引言中述及的 La:PWO 的情形.样品在空气中退火后,晶体中氧组成发生变化,导致下述反应.

(2) $\text{RE}^{3+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$ ,以间隙氧离子  $\text{O}_i^{2-}$  作为电荷补偿体

$\text{RE}_2\text{O}_3 + \text{PWO} \longrightarrow 2(\text{RE}_{\text{Pb}}^{3+}) + \text{O}_i'' + 3\text{PbO}$ . (2)  
亦即在晶体中出现新的偶极缺陷  $[2(\text{RE}_{\text{Pb}}^{3+}) - \text{O}_i'']$ . 根据我们的计算机模拟结果,反应式(1)的反应能低于反应式(2),是最有利的取代方式,但两者相差不大(分别为 -6.51 和 -2.73 eV).因此,在一定条件下(2)式反应仍能发生<sup>[7]</sup>.模拟计算还表明<sup>[8]</sup>,在较高温度下,PWO 中的氧 Frenkel 缺陷将会发生:  $\text{O}_0^* + \text{PWO} \rightarrow V_{\text{O}}^{2+} + \text{O}_i^{2-}$ .从而使  $\text{O}_i^{2-}$  成为  $V_{\text{Pb}}$  之外另一个相竞争的电荷补偿者,造成上述两种偶极缺陷之间的转化.

为了进一步验证  $\text{O}_i^{2-}$  的存在,测量了 Gd:PWO 的 XPS.该样品在空气中加热至 650℃,逐步降温并测量了其降温损耗谱(图 3),清楚地显示  $\beta$  峰的出现.因为在升温过程中只存在  $\alpha$  峰<sup>[9]</sup>.图 4 为同一样品在退火前后的 XPS( $\text{O}1s$ ).其中峰 1 是 PWO 组分

中的  $\text{O}1s$  峰,峰值 530 eV,而峰 2 和峰 3 在两种样品中的峰值相同,它们分别是由表面吸附水和吸附氧产生的.退火和未退火样品的主要区别是峰  $\alpha$  (531 eV),它只存在于已退火的样品中.在对 PWO 中可能存在氧的形态进行分析后认为,峰 2 可能是间隙氧离子或俘获空穴的氧离子如  $\text{O}^-$  心引起的.但正如已大量报道的 ESR 谱研究结果所表明,PWO 中不存在室温稳定的  $\text{O}^-$  心.因此,可以肯定峰  $\alpha$  是由间隙氧离子  $\text{O}_i^{2-}$  产生的.应该指出, $\text{O}_i^{2-}$  不仅在 RE:PWO 中发挥作用,而且即使在纯 PWO 中,它在退火过程中对于色心的转化和湮没<sup>[10]</sup>以及发光过程<sup>[11]</sup>也都起到十分关键的作用.

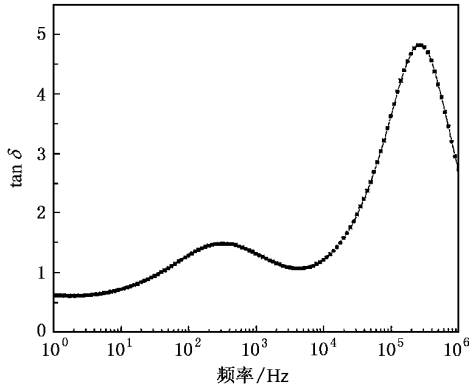


图3 测试过程中样品升温(相当于在空气中退火)对 Gd:PWO 介电损耗谱的影响,在降温过程中测得的结果(400℃)

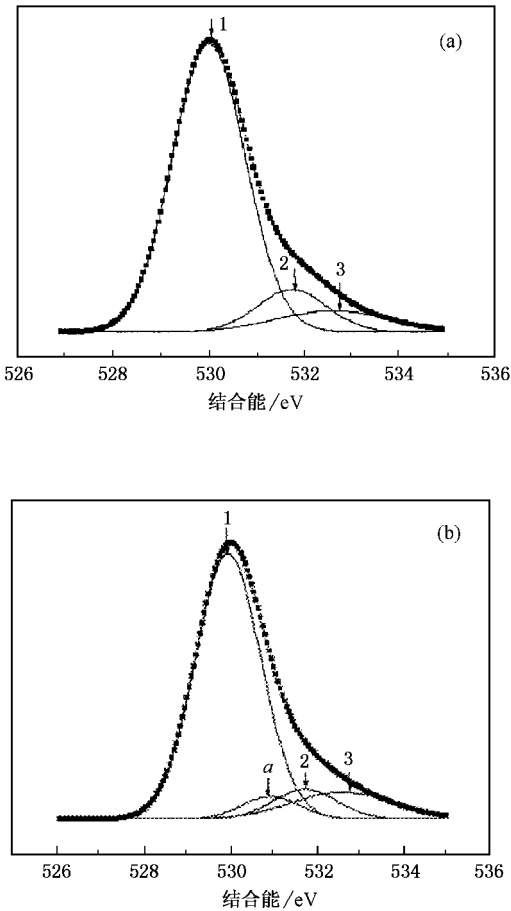


图4 Gd:PWO晶体中O<sub>1s</sub>峰的XPS (a)生长态(b)退火样品

3.2. 四价离子  $M^{4+}$  在 PWO 中的掺杂机制

如上所述,处于 Pb 位的  $RE^{3+}$  离子能与  $V_{Pb}$  形成偶极缺陷,从而使  $V_{Pb}$  失去活性,不再参与色心形成过程.相应地,不难推测,处于 Pb 位的四价离子  $M^{4+}$ ,也应能与  $V_{Pb}$  结合形成类似的偶极缺陷  $[(M_{Pb}^{4+})^{\cdot}-V_{Pb}^{\prime\prime}]$ ,从而使  $V_{Pb}$  失去活性,导致本征色心吸收带消失,并增强辐照硬度,其效果甚至可能更好<sup>[12]</sup>.为此,我们开展了 Th:PWO 和 Zr:PWO 晶体的研究.图 5(a)为 Th:PWO 和 Zr:PWO 的介电损耗谱.在 Th:PWO 也已观察到典型的介电弛豫特性,与 La:PWO 相似.而图 5(b)为 Th:PWO 介电损耗谱与温度的关系,由此测得该介电弛豫过程的激活能为  $E = 0.49 \pm 0.02$  eV,与 RE:PWO 相当.但是 Zr:PWO 不具有类似的介电响应,这可能表明  $Th^{4+}$  和  $Zr^{4+}$  在 PWO 中具有不同的掺杂机制.一般而言,  $M^{4+}$  在 PWO 中较有利的掺杂机制应为  $M^{4+}$  取代  $Pb^{2+}$ ,以  $V_{Pb}$  为电荷补偿,

$MO_2 + PWO \rightarrow (M_{Pb}^{4+})^{\cdot} + V_{Pb}^{\prime\prime} + 2PbO$ , (3)

以 Th:PWO 为例,图 4 的结果显示该晶体中已形成  $[(Th_{Pb}^{4+})^{\cdot}-V_{Pb}^{\prime\prime}]$  偶极缺陷,而在 Zr:PWO 中将不会出现类似的  $[(Zr_{Pb}^{4+})^{\cdot}-V_{Pb}^{\prime\prime}]$  偶极缺陷.主要原因可能是  $Zr^{4+}$  的离子半径太小( $Zr^{4+}$ ,  $Th^{4+}$  和  $Pb^{2+}$  的离子半径分别为 0.081, 0.099 和 0.120 nm),使它难以进入 Pb 位,更可能以间隙离子的形式进入 PWO 点阵,并与远程的  $V_{Pb}$  实现电荷平衡,因此不能对改进短波区的透过率作出贡献.

光吸收和热释光测试结果也与阻抗谱测试的结果一致.图 6 为 Th:PWO 和 Zr:PWO 的光吸收谱. Th:PWO 的光吸收谱曲线在光吸收边附近十分陡峭,而在 Zr:PWO 中仍存在 310 nm 附近的本征色心吸收带.而且两者在紫外光辐照后的热释光谱也明显不同.后者仍存在与纯 PWO 晶体相似的数个热释光峰,而前者在室温至 300℃ 之间的热释光均消失.这两项测试结果都意味着 Th:PWO 具有很好的辐照硬度.

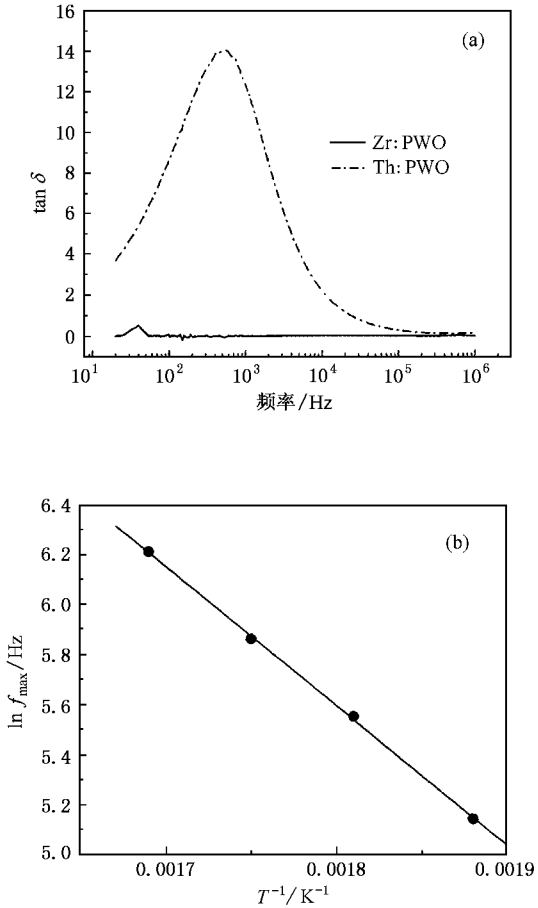


图5 Th:PWO 和 Zr:PWO 的介电损耗谱(a)以及 Th:PWO 介电损耗谱与温度的关系(b)

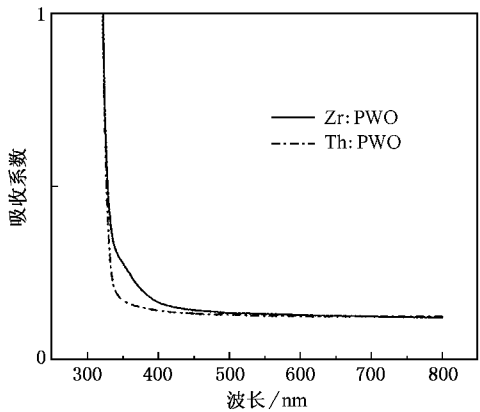
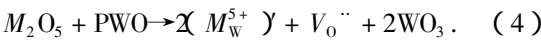


图 6 Th:PWO 和 Zr:PWO 的光吸收谱

3.3.Sb 离子掺杂 PWO 晶体的特点

Sb 离子具有 +3 和 +5 两种价态,因此它的掺杂效应是很有意思的.虽然已报道了相当多的研究结果,但对它的掺杂机制仍不甚明了. Sb:PWO 晶体在光学和介电两方面都显示出独特的性质.由于 Sb 在 PWO 中的分凝系数约为 0.6<sup>[13]</sup>,它在长晶体中的分布很不均匀, Sb 离子浓度自籽晶部分向顶部逐渐增加,并由此造成不同区域晶体性质的差异.图 7 显示一根 18 cm 长的 Sb:PWO 晶体中光吸收谱随晶体位置的变化.在低浓度区的光吸收谱与纯晶体相似,存在 350 nm 本征吸收带,它沿着晶体生长的方向逐渐降低;而在高浓度区,350 nm 本征带消失,一个新的 420 nm 吸收带出现并逐点增强.而介电谱的测量结果表明,在整个晶体中均未观察到如 RE:PWO 中的介电弛豫峰.不过,在高浓度区,亦即出现 420 nm 带的区域,观察到一个新的低温(约 200 K)介电弛豫峰,示于图 8.在三个测量的 Sb:PWO 晶体中均观察到这一现象,该弛豫过程的激活能仅为  $E = 30 \pm 0.2$  meV.

$Sb^{3+}$  和  $Sb^{5+}$  的离子半径分别为 0.245 和 0.062 nm,估计 Sb 离子很难以  $Sb^{3+}$  的形式进入 Pb 位或 W 位( $W^{6+}$  的离子半径为 0.062 nm).在低浓度区,  $Sb^{5+}$  似应进入间隙位置,不与  $V_{Pb}$  构成偶极缺陷.虽然,尚不清楚  $Sb_i^{5+}$  以何种方式实现电荷补偿,但是一定浓度  $Sb_i^{5+}$  的存在必然会抑制该区域中的  $V_{Pb}$  形成本征色心(空穴心).而在高浓度区,由于  $Sb^{5+}$  和  $W^{6+}$  无论是离子半径或电负性都十分相近,因此  $Sb^{5+}$  取代  $W^{6+}$  并以氧空位  $V_O$  作为电荷补偿可能是能量上最为有利的形式<sup>[6]</sup>,



纯 PWO 辐照诱导 420 nm 吸收带被认为是由  $V_F^0$  心产生的.亦即  $(O_2)^{\cdot-} - V_{Pb} - (O_2)^{\cdot-}$  双空穴心,其中  $(O_2)^{\cdot-}$  为氧分子离子,可看作为 PWO 点阵中两个相邻的氧离子  $O^{2-}$  共同俘获一个空穴<sup>[14]</sup>.按上述取代机制,  $Sb^{5+}$  取代  $W^{6+}$  构成  $[SbO_4]$ ,而其中相邻的两个  $O^{2-}$  俘获一个空穴形成类似的  $(O_2)^{\cdot-}$  心,亦即  $[SbO_4] - (O_2)^{\cdot-}$  并产生 420 nm 吸收带.如上所述,在高浓度区的低温介电弛豫过程的激活能仅约 30 meV.一般而言,具有如此低的激活能的弛豫过程可归结为自由电荷(如电子或空穴)的局部运动.因此,在 Sb:PWO 中的 420 nm 带可能起源于 Sb-O 四面体中四个等能量氧离子位置间空穴的跳跃.

此外,类似的介电和光学性质也已在 Nb:PWO 中观察到,进一步的研究仍在进行中.

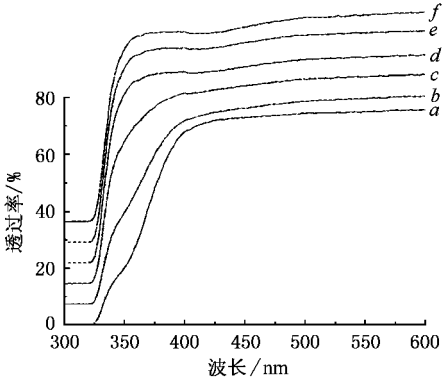


图 7 一个 18 cm 长的 Sb:PWO 晶体的透射率曲线及其随测量点位置的变化.测量点 a 距籽晶 3 cm,自 a 点至 f 点逐点测量,间距均为 3 cm

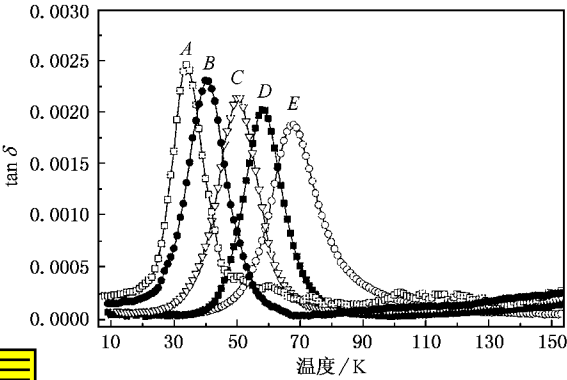


图 8 Sb:PWO 晶体中(高浓度区,即同时出现 420 nm 吸收带的部位)介电损耗谱随温度的变化.测试频率为 A 10 kHz, B 50 kHz, C 100 kHz, D 200 kHz, E 1 MHz

3.4. 辐照诱导产生的偶极缺陷

紫外光照射能够在 PWO 晶体中诱导产生色心

吸收带<sup>[13]</sup>. 同样, 紫外辐照也能诱导产生介电响应. 图 9 显示一个未掺杂 PWO 的介电损耗谱. 以紫外光分别照射 5 和 15 min, 显示典型的介电弛豫特性, 它们均近似地符合 Debye 方程, 经测定其激活能约为 0.3 eV. 而同一晶体的紫外辐照诱导色心谱可以由三个 Gauss 吸收带拟合, 峰值分别为 350, 410 和 530 nm<sup>[15]</sup>. 显然这是一种与色心有密切关联的偶极缺陷.

按照白钨矿型结构  $C_{4h}^6$  空间群的群论分析, PWO 晶体仅有四个产生红外吸收峰的点阵振动模, 它们分别对应于 O-W-O 伸缩振动的  $\nu_3 A_u + \nu_3 E_u$ , 在 900—750  $\text{cm}^{-1}$  波段和对应于 W-O 弯曲振动模的  $\nu_2 A_u + \nu_4 A_u + \nu_4 E_u$ , 在 420—250  $\text{cm}^{-1}$  波段<sup>[16, 17]</sup>. 为了进一步确定上述色心偶极缺陷的性质, 测量了同一样品的红外吸收谱(见图 10). 其中图 10(b)是图 10(a)中部分区域的放大(1000—400  $\text{cm}^{-1}$ ), 它显示

了 PWO 中 W-O 点阵振动谱. 图 10(c)显示紫外辐照后红外谱产生变化, 图 10(d)显示辐照时间增加后变化更甚. 这表明 W-O 四面体因辐照而产生一定程度的畸变, 暗示四面体离子相对位置的变化. 但现有的试验结果尚不足以肯定上述变化对应于前面提到的紫外辐照诱导产生的三种色心中的哪一类色心. 同样, 3.3 节中, 由 Sb-O 四面体俘获一个空穴所产生的 420 nm 吸收带, 不同于在纯 PWO 中辐照诱导产生的 420 nm 吸收带. 一是两者产生的原因不同, 而且两者所对应的介电弛豫过程的激活能相差达 10 倍! 并且各自发生在不同的温度范围, 前者约为 200 K, 而后者则是室温稳定的. 因此, 对于紫外辐照诱导介电弛豫特性的起因和偶极缺陷的结构有待更进一步的研究. 但是, 它无疑为最终建立 PWO 晶体色心模型提供了重要的依据.

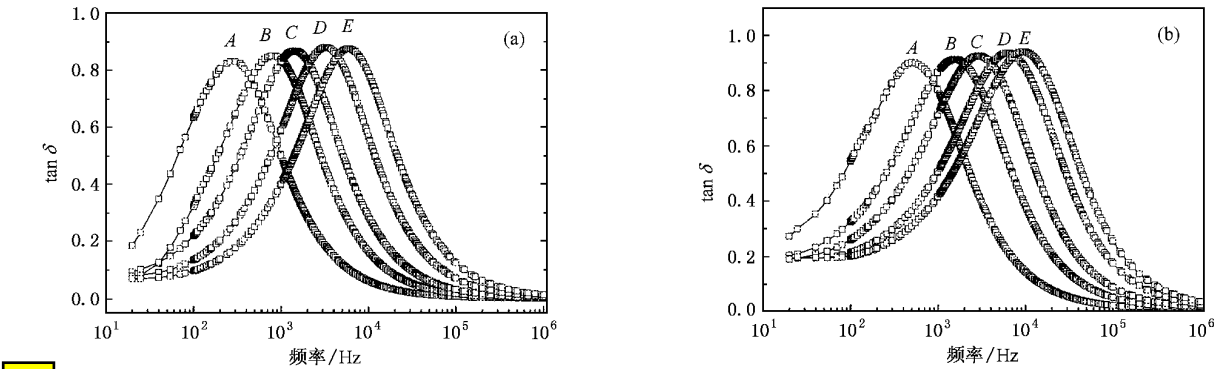


图 9 经紫外辐照后未掺杂 PWO 晶体的介电损耗谱 (a)紫外辐照 5 min (b)紫外辐照 15 min

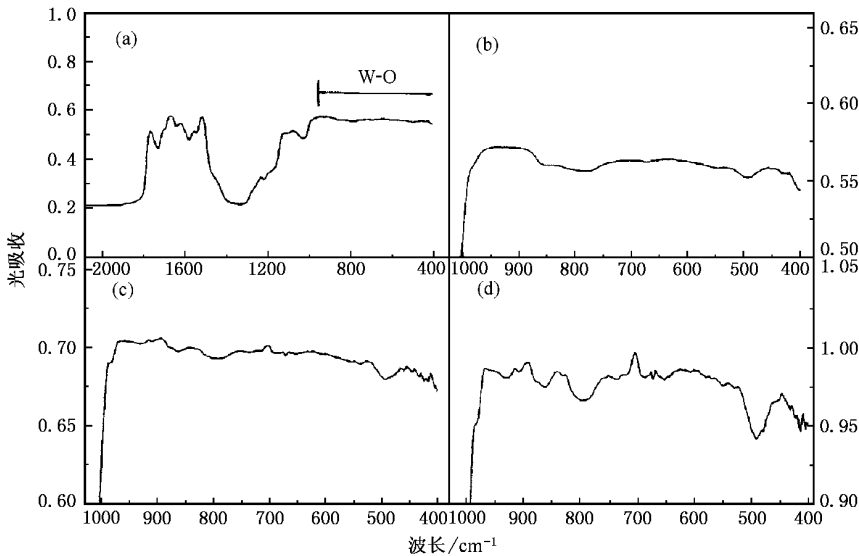


图 10 PWO 晶体的红外吸收谱 (a)生成态晶体 (b)为(a)中 1000—400  $\text{cm}^{-1}$  波段区域的放大 (c)紫外辐照 5 min (d)紫外辐照 15 min



3.5. Y<sup>3+</sup> 和 Nb<sup>5+</sup> 复合掺杂对 PWO 性能的影响

三价离子掺杂可以显著改进 PWO 性能,其中 Y<sup>3+</sup> 是经常被应用的. 它可大大改进 350—400 nm 波段的透过率<sup>[18]</sup>, 并获得更短的衰减常数<sup>[19]</sup>. 而 Nb<sup>5+</sup> 在 PWO 研究的早期就已被使用, 它能适度改进短波区透过率, 并抑制由缺陷引起的红色发光<sup>[20]</sup>. 因此, 很早就有人研究 Y<sup>3+</sup> 和 Nb<sup>5+</sup> 或 La<sup>3+</sup> 和 Nb<sup>5+</sup> 双掺 PWO 晶体, 以期获得更理想的闪烁晶体<sup>[21]</sup>. 按理, RE<sup>3+</sup> 进入 Pb 位, 而 Nb<sup>5+</sup> 进入 W 位, 并具有各自的电荷补偿体, V<sub>Pb</sub> 和 V<sub>O</sub> 互不干扰. 但是, 迄今为止的结果是双掺晶体并未显示预期的性能改进<sup>[18-21]</sup>. 为了找出其中的原因, 我们测量了 Y:PWO, Nb:PWO 和 Y, Nb 双掺 PWO 晶体的介电损耗谱, 结果示于图 11. 在 Y:PWO 和 Nb, Y:PWO 均观察到介电弛豫峰, 而 Nb:PWO 在所测量的温度范围内(室温以上)未观察到介电弛豫峰, 与 Sb:PWO 相类似.

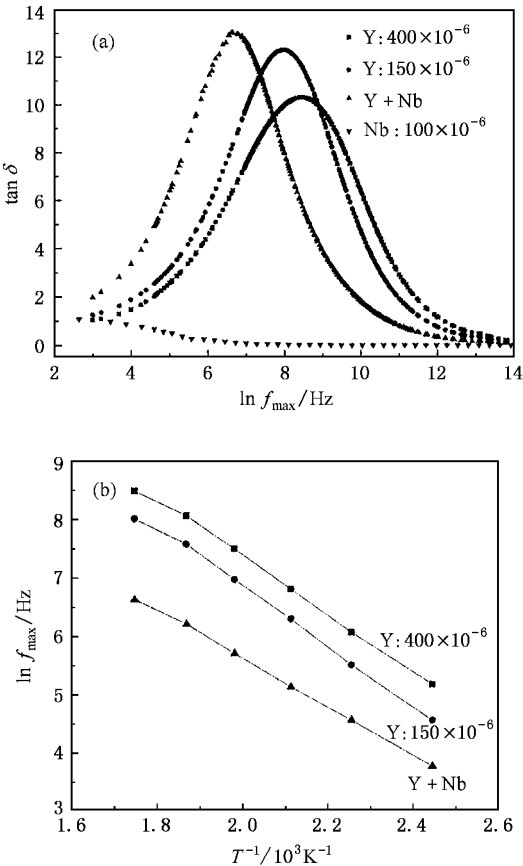


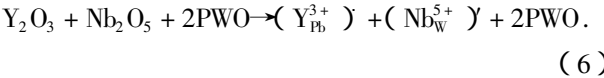
图 11 Y:PWO, Nb:PWO 和 Y, Nb:PWO 双掺 PWO 的介电损耗谱 (a) 及  $\ln f_{\max}-1/T$  图 (b)

介电弛豫峰值对应的频率记作  $f_{\max}$ , 根据 Y:PWO 和 Y, Nb:PWO 的介电弛豫谱的温度关系, 对

$f_{\max}$  作为  $1/T$  的函数, 可作出三条直线, 设  $f_{\max}$  可用下式表达:

$$f_{\max} = 1/\tau = \nu \exp(-E/k_B T), \quad (5)$$

式中  $\tau$  为弛豫时间,  $E$  为弛豫过程的激活能,  $\nu$  为频率因子, 而  $k_B$  为玻尔兹曼常数. 对两个 Y:PWO 激活能  $E = 0.43$  和  $0.46$  eV, 两者相当接近. 而 Y, Nb:PWO 的激活能  $E = 0.36$  eV, 比单掺 Y 的样品低得多. 对此的解释是在双掺晶体中可能出现了一种新的电荷补偿机制,



在双掺晶体中有可能出现新的偶极缺陷  $[(\text{Y}_{\text{Pb}}^{3+})^- (\text{Nb}_{\text{W}}^{5+})^-]$ , 它将使 Y<sup>3+</sup> 和 Nb<sup>5+</sup> 的掺杂作用相互抵消, 因此, PWO 晶体将不会出现预期的质量改进.

4. 结 论

1) Y:PWO 和 Gd:PWO 显示与 La:PWO 相似的介电弛豫特性, 它们皆起源于 PWO 中形成了  $[(\text{RE}_{\text{Pb}}^{3+})^- V_{\text{Pb}}'']$  偶极缔合缺陷. 而 RE:PWO 在空气中退火后, 将出现一种新的介电弛豫现象, 它归因于 PWO 中形成的偶极缺陷—— $[(\text{RE}_{\text{Pb}}^{3+})^- \text{O}_i^{2-}]$ . 借助 Gd:PWO 样品的 XPS, 证实了退火样品中确实存在间隙氧离子  $\text{O}_i^{2-}$ . 这一结果也与计算机模拟的结果相一致.

2) 介电谱测量证实了  $\text{Th}^{4+}$ :PWO 中存在  $[(\text{Th}_{\text{Pb}}^{4+})^- V_{\text{Pb}}'']$  偶极缺陷, 从而改进了晶体性能. 然而, 由于  $\text{Zr}^{4+}$  离子半径太小, 它可能进入间隙位置, 并被远程的  $V_{\text{Pb}}$  所补偿, 不形成类似的偶极缺陷, 因而未能改进晶体性能.

3) Sb 离子在 PWO 中的分布极不均匀, 并显示独特的光学和介电性质. 在低浓度区 Sb 离子进入点阵作为间隙离子; 而在高浓度区, 它以  $\text{Sb}^{5+}$  进入 W 位, 并产生 420 nm 吸收带, 同时呈现低温介电弛豫峰, 其激活能仅为  $30 \pm 2$  meV. 而上述 420 nm 吸收带则被认为是对应于 Sb-O 四面体中各等效氧离子之间的空穴跃动.

4) 紫外光辐照既能在 PWO 晶体中诱导产生色心吸收带, 也能产生介电弛豫峰, 该弛豫过程的激活能为  $0.30 \pm 0.01$  eV, 这是一种与色心相关的偶极缺陷. 红外谱测试也表明, 紫外辐照也导致 W-O 四面体产生一定程度的畸变. 无疑, 上述结果对 PWO 色心模型的建立提供了重要的启迪. 但现有的实验结

果尚不足以阐明紫外辐照诱导介电弛豫峰与某一特定色心之间的关系 ,做更深入的研究是必要的 .

5 )PWO 中的  $Y^{3+}$  和  $Nb^{5+}$  具有不同的掺杂机制 ,并以不同的方式改进晶体的性能 .但是  $Y^{3+}$  和  $Nb^{5+}$  双掺却并不显示两种优点的叠加 .介电谱测量表明 ,在 Y ,Nb :PWO 中可能形成  $(Y_{Pb}^{3+})(Nb_W^{5+})$  偶极缺陷 ,使两者掺杂作用相互抵消 .

6 )本项研究表明 ,阻抗谱测试是 PWO 晶体微结构研究的有力工具 ,特别是当它与光吸收谱(包括

红外谱  $\lambda$  XPS、乃至 EXAFS 相结合 ,有可能对阐明 PWO 中的掺杂机制和退火机理作出重要贡献 .

加拿大 Siman Fraser 大学的 Z. G. Ye 教授有启发的讨论 ,并为我们的部分测试工作提供了极好的阻抗谱设备 ;KEK 的 M. Kobayashi 教授和日本 Furukawa 公司的 Y. Usuki 博士为我们提供了 Th :PWO 和 Zr :PWO 晶体 ;中国科学院上海硅酸盐研究所的胡关钦教授、廖晶莹教授也提供了多种样品 ,在此一并致谢 !

[ 1 ] Lecoq P 1996 *Proc . Int . Cont . On Inorganic Scintilltors and Their Applications* Dorenbos P , Van Fijk C W ed ( Netherlands :Delft University Press ) p 52

[ 2 ] Feng X Q *et al* 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 1822 ( in Chinese ) [ 冯锡淇等 1999 物理学报 **48** 1822 ]

[ 3 ] Han B G , Feng X Q *et al* 1998 *J . Appl . Phys .* **84** 2831

[ 4 ] Kobayashi M , Usuki Y *et al* 1998 *Proc . Int . Workshop on Tungstate Crystals* Baccaro S , Borgia B , Dafinei I *et al* ed ( Roma :University Degli Studi La Sapienza ) p 161

[ 5 ] Baccaro S , Boháček P *et al* 1998 *Proc . Int . Workshop on Tungstate Crystals* Baccaro S , Borgia B , Dafinei I *et al* ed ( Roma :University Degli Studi La Sapienza ) p 127

[ 6 ] Liu B *et al* 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 1627 ( in Chinese ) [ 刘 波等 2001 物理学报 **50** 1627 ]

[ 7 ] Lin Q S ,Feng X Q 2003 *J . Phys . :Condens . Matt .* **15** 1963

[ 8 ] Lin Q S ,Feng X Q *et al* 2001 *Phys . Rev . B* **63** 134105

[ 9 ] Huang H W ,Ye Z G *et al* 2002 *Jpn . J . Appl . Phys .* **41** 713

[ 10 ] Zhu W L ,Feng X Q *et al* 2002 *Physica B : Condens . Matt .* **324** 53

[ 11 ] Shi C S , Wei Y G *et al* 2000 *Chem . Phys . Lett .* **28** 1

[ 12 ] Kobayashia M , Usuki Y *et al* 2001 *Nucl . Instr . Meth . A* **465** 428

[ 13 ] Liu X C , Hu G Q *et al* 1999 *Chin . Phys . Lett .* **16** 761

[ 14 ] Lin Q S ,Feng X Q *et al* 2000 *Sol . Sta . Commun .* **118** 221

[ 15 ] Feng X Q *et al* 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 315 ( in Chinese ) [ 冯锡淇等 2002 物理学报 **51** 315 ]

[ 16 ] Tarte P , Liegeois-Duyckaerts M 1972 *Spectrochim . Acta* Part A **28** 2029

[ 17 ] Stencel J M , Silberman E *et al* 1976 *Phys . Rev . B* **14** 5435

[ 18 ] Annenkov A , Auffray E *et al* 1999 *Nucl . Instr . Meth . A* **426** 486

[ 19 ] Nikl M , Boháček P *et al* 2000 *J . Appl . Phys .* **87** 4243

[ 20 ] Lecoq P , Dafinei I *et al* 1995 *Nucl . Instr . Meth . A* **365** 291

[ 21 ] Kobayashi M , Usuki Y *et al* 1999 *Nucl . Instr . Meth . A* **434** 412



# Dipolar defect complexes in single-crystal $\text{PbWO}_4$ \*

Feng Xi-Qi<sup>1)</sup> Tong B. Tang<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*

<sup>2)</sup> *Department of Physics, Hong Kong Baptist University, Hong Kong, China*

( Received 3 December 2002 ; revised manuscript received 30 December 2002 )

## Abstract

We have previously demonstrated the presence of the defects complex  $[2(\text{La}_{\text{Pb}}^{3+}) - V_{\text{Pb}}'']$  in La-doped lead tungstate (PWO). That earlier experimental technique was supplemented with x-ray photoelectron, visible absorption and infrared absorption spectroscopies in the present investigation on PWO crystals doped with 3+, 4+ or 5+ cations, or co-doped with 3+ and 5+ impurities. Useful information has been deduced on dopant lattice sites, dipolar defects complexes, their relation with materials properties, and their transformation during annealing. Some of the deductions have also been corroborated with computer simulation. The present work argues against the conception that impedance spectroscopy cannot provide definite conclusions on defect structures in ionic solids.

**Keywords :**  $\text{PbWO}_4$ , dipolar defects, aliovalent ion doping, annealing effect

**PACC :** 7740, 7850E

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59932002).