

白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体的 光吸收边及其起因*

张明荣 李倍俊 胡关钦 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所中试基地, 上海 201800)

摘 要 比较了一些白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体(如未掺杂的 CaWO_4 、 PbWO_4 、 CaMoO_4 、 Pb-MoO_4 晶体)的透射光谱,发现这些晶体的光吸收边的相对位置用普遍认同的观点,即白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体的光吸收边起源于具有 T_d 对称性的 $\text{W}(\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ 基团内的电子从 t_1 轨道向 $2e$ 轨道的转移激发,不能给出圆满阐释,而应代之以新的观点。作者认为这类晶体的光吸收边可能起因于 D_3 对称的 $\text{W}(\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ 基团内的电子从 $1a_2$ 轨道向 $2b_1$ 轨道的转移激发,并借助于离子极化的模型对这些未掺杂晶体以及分别掺 La 、 Mo 和 Nb 的 PbWO_4 晶体的光吸收边的相对位置进行了定性解释。

关键词 白钨矿结构, 钨酸盐晶体, 钼酸盐晶体, 掺杂 PbWO_4 晶体, 光吸收边。

1 引 言

白钨矿结构(空间群为 $C_{4h}^2 - I4_1/a$)的钨、钼酸盐晶体具有较高的密度,对高能粒子和高能射线有较高的阻止本领,作为核辐射探测材料受到人们的重视。已有文献表明,具有此类结构的 CaWO_4 (简称 CWO)、 PbWO_4 (简称 PWO)、 $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ 、 CaMoO_4 (简称 CMO)和 PbMoO_4 (简称 PMO)晶体等大多是较好的闪烁体或 X射线发光体^[1~3],其中 PWO 晶体已被确定为即将建造的大型强子对撞机(LHC)的精密电磁量能器(ECAL)的首选闪烁晶体。

透光率作为闪烁晶体的一项参数,是不应被忽视的。闪烁晶体应具有较高的透光率,尤其要求在其自身发光的波长范围内应有较高的透光率,因为这一波长范围内的透光率的高低直接影响其光输出的大小。对于自身光输出就较低的晶体,透光率便成为一项十分重要的参数。

尽管 PWO 已被确定为 LHC-ECAL的首选闪烁晶体,实际上其闪烁性能并非全优,如光输出较低便是其闪烁性能中的一个弱项。虽然采用雪崩二极管(APD)可以对此不足加以适当的弥补,但是实际生长的大尺寸 PWO 晶体的光输出往往仍然偏低,不能实际应用。其中一个重要的原因是实际生长的晶体在 450 nm 以下(PWO 晶体的发射光谱范围为 350 nm~ 550 nm)的透光率较低。

* 国家自然科学基金资助课题 (No. 59732040)。

收稿日期: 1997-10-05; 收到修改稿日期: 1997-11-21

为提高 PWO 晶体的透光率, 提高其光输出, 研究其光透射边沿或光吸收边的变化特性和内在本质是必要的。为此, 本文比较了同为白钨矿结构的 CWO、PWO、CMO 和 PMO 等晶体以及分别掺 La^{3+} 、 Nb^{5+} 和 Mo^{6+} 的 PWO 晶体的透射光谱, 发现它们的光吸收边的相对位置用普遍认同的 XO_4^{2-} ($\text{X} = \text{W}^{6+}$ 、 Mo^{6+}) 基团在 T_d 对称性下的 MO 轨道能级无法给出圆满阐释。为此, 作者应用群论和晶体场理论对白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体的光吸收的起因进行了分析研究

2 实验与结果

未掺杂的 PWO 晶体体系采用纯度不低于 99.99% 的 PbO 和 WO_3 粉末为原料。掺杂的 PWO 晶体则再添加纯度为 99.99% 的相应氧化物 (Nb_2O_5 、 La_2O_3 和 MoO_3) 粉末, 按一定的重量百分比称量, 经混合均匀后装入 Pt 坩埚, 在改进的下降炉内以适当的工艺条件沿 a 轴生长而成。PMO 晶体是用提拉法沿 a 轴生长的, 所用的原料 (PbO 和 MoO_3 粉末), 其纯度也不低于

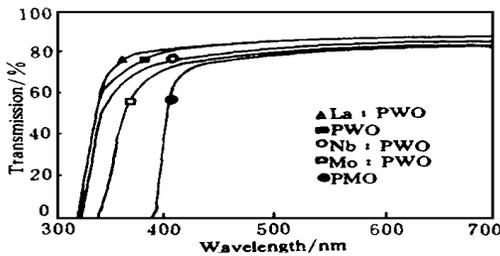


Fig. 1 Transmission spectra of undoped PMO, PWO and CWO crystals and the PWO crystals doped with calcium, lanthanum, niobium and molybdenum respectively

99.99%。各样品的透光厚度均为 2 mm, 并都经过研磨和抛光, 其透射光谱采用日本 Shimadzu 公司生产的 UV-26 型紫外-可见分光光度计测定, 狭缝宽度为 2 nm。图 1 为未掺杂的 PWO 晶体和未掺杂的 PMO 晶体, 以及掺 La 的 PWO 晶体 (简记为 La:PWO)、掺 Nb 的 PWO (简记为 Nb:PWO) 晶体和掺 Mo 的 PWO 晶体 (简记为 Mo:PWO) 的透射光谱。光吸收边即本征光吸收的起始波长位置, 它在透射光谱中表现为透光率开始陡然下降时的波长位置。表 1 列出了从图 1 得出的有关晶体的光吸收边以及文献报道的某些也具有白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体的光吸收边

Table 1. Optical absorption edges (OAEs) of some undoped and doped scheelite-structured tungstate and molybdate crystals

crystals	CWO	PWO	CMO	PMO	La:PWO	Nb:PWO	Mo:PWO
OAEs/nm	~ 300 ^[4]	~ 320	~ 340 ^[5]	~ 410	318	~ 360	~ 375
doping concentration /mol%					0.1	0.15	0.1

3 讨 论

白钨矿结构晶体 (MeXO_4) 属体心四方单胞, 空间群为 $C_{4h}^2 - I_4/a$, 晶体结构如图 2(a) 所示。在该类结构中 X 是 O^{2-} 四配位的, XO_4^{2-} 四面体呈孤岛状分布于晶体中, Me ($\text{Me} = \text{Ca}$ 、 Pb 等) 是 O^{2-} 八配位的, 且 8 个 O^{2-} 分别来自于八个 XO_4^{2-} 四面体基团, 各离子的配位情况示于图 2(b)。

白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体的光吸收和光发射, 普遍地认为是缘于 $\text{W}(\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ 基团内的电子转移^[6-8], 即由 O 的 $2p$ 轨道向 W 的 $5d$ 空轨道 (Mo 的 $4d$ 空轨道) 转移。能级模型

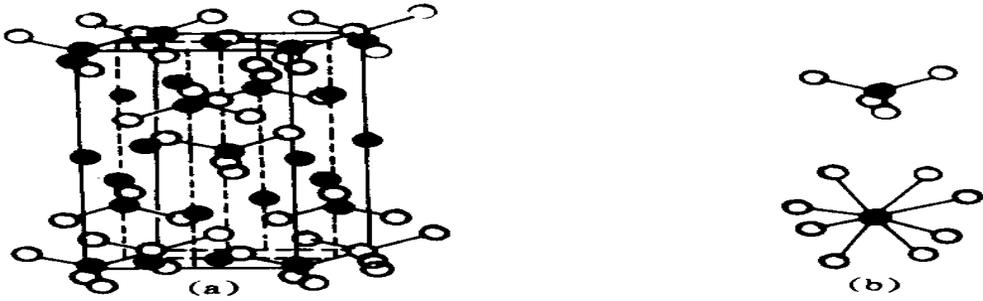


Fig. 2 Schematic diagrams of (a) the crystallographic unit cell and (b) the ionic coordination in scheelite-structured crystal MeXO_4

则是 Kebabcioğlu 等^[9]由 SCCC (self-consistent charge and configuration) 方法计算得到的 $\text{W}(\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ 的分子轨道能级, 示于图 3(a), 其中已填充的最高轨道 t_1 主要由 O 的 $2p$ 轨道构成, 未填充的空

轨道 $2e$ 和 $4t_2$ 主要由 W 的 $5d$ 空轨道 (Mo 的 $4d$ 空轨道) 构成。图中表明, $\text{W}(\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ 基团的基态组态为

$$(1t_2)^6 (1a_1)^2 (1e)^4 (2t_2)^6 (2a_1)^2 (3t_2)^6 (t_1)^6,$$

第一激发组态为

$$(1t_2)^6 (1a_1)^2 (1e)^4 (2t_2)^6 (2a_1)^2 (3t_2)^6 (t_1)^5 (2e)^1,$$

第二激发组态为

$$(1t_2)^6 (1a_1)^2 (1e)^4 (2t_2)^6 (2a_1)^2 (3t_2)^6 (t_1)^5 (4t_2)^1.$$

电子在 $(t_1)^6$ 和 $(t_1)^5 (2e)^1$ 之间的转移即产生通常的光吸收和光发射 [考虑轨道电子之间的相互作用后, 图 3(a) 所示的各能级将进一步分裂^[8], 但因无碍于本文所要论述的问题而不再深入讨论], 这已为许多学者所认同。对单个此类晶体而言, 此模型可较好地解释有关的现象, 但是若用来阐释同为白钨矿结构的各钨、钼酸盐晶体光吸收边的相对位置时却遇到了困难, 如不能解释为什么 PWO 晶体的吸收边波长比 PMO 晶体的短, 而比 CWO 晶体的长。

由于第一激发组态与第二激发组态之间的能量差即 $2e$ 与 $4t_2$ 轨道能量之差, 也即为分裂能 Δ 的大小直接影响着晶体的光学吸收边位置。 Δ 越大则吸收边所处的波长越短, 反之亦然。晶体中由于离子之间存在相互作用, Δ 的大小不仅与 $\text{W}(\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ 基团内中心离子 W^{6+} (Mo^{6+}) 有关, 而且与跟 O^{2-} 相连接的 Me^{2+} 有关。 Δ 的变化情况可采用离子极化的观点进行定性推断。

阳离子的极化力大小可以用 $z^*/r_{\text{ph}}^{[10]}$ 来近似量度, 其中 z^* 为有效核电荷数, r_{ph} 为物理半径 (考虑阴离子配位数), 表 2 列出了一些阳离子的极化力数据, 尽管数据定量上存在一定的误差 (缘于 z^*), 但可定性地说明问题。对于 CWO 晶体和 PWO 晶体而言, 有相同的 WO_4^{2-} 基团, 所不同的只是与 WO_4^{2-} 基团中的 O^{2-} 键联的 +2 价阳离子, 前者为极化力较弱的 Ca^{2+} 而后者为极化力较强的 Pb^{2+} , 因此对 W^{6+} 中心离子而言, O^{2-} 配体在 CWO 晶体中形成的静

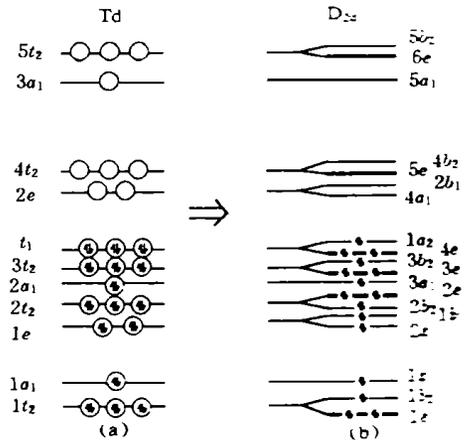


Fig. 3 Scheme of MO levels of $\text{W}(\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ group [(a): T_d symmetry; (b) D_{2d} symmetry] in scheelite-structured tungstate and molybdate crystals

电场较在 PWO 晶体中形成的静电场强,从而使 W^{6+} 在 $CaWO_4$ 晶体中的 $5d$ 轨道分裂能 Δ 较在 PWO 晶体中的大,即 CWO 晶体中的 $2e$ 轨道能级较 PWO 晶体中的 $2e$ 轨道能级低,于是将电子从 t_1 轨道激发到 $2e$ 轨道所需要能量对 CWO 晶体较小而对 PWO 晶体较大,也就是说, CWO 晶体的吸收边波长应较 PWO 晶体的长,这与实验结果相悖。而对 PWO 晶体和 PMO 晶体而言,所不同的只是 XO_4^{2-} 基团的中心离子不同,前者为极化力较强的 W^{6+} ,后者为极化力较弱的 Mo^{6+} 。显然,在 O^{2-} 配体静电场作用下 W^{6+} 的 $5d$ 轨道较 Mo^{6+} 的 $4d$ 轨道分裂更甚,因此 PWO 晶体的吸收边波长应比 PMO 晶体的更长,这同样也与实验结果相反。表明采用与 T_d 相关的 MO 能级图来解释白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体的光学吸收边是行不通的。

Table 2 Polarization of some cations z^*/r_{ph}

	Ca^{2+}	Pb^{2+}	La^{3+}	W^{6+}	Mo^{6+}	Nd^{5+}
z^*/e	3.2	4.8	4.2	8.1	6.9	6.2
r_{ph}	1.26	1.43	1.300	0.56	0.55	0.62
z^*/r_{ph}	8.1	16	13.6	117	86.8	62

Note Effective nuclear charges z^* (unit e) are obtained by using Slater's rule, and physical radii r_{ph} are from R. D. Shannon's paper, *Acta Crystallography*, 1976, **A32**: 751

实际上,白钨矿结构中的 $W(Mo)O_4^{2-}$ 基团并非规则的正四面体结构,而是沿 c 轴稍微压缩了的畸变四面体,严格地讲,对称性应为 D_{2d} 点群而非 T_d 点群。尽管 $W(Mo)O_4^{2-}$ 四面体畸变较小,但却改变了电子跃迁的选律和数目。若考虑 $W(Mo)O_4^{2-}$ 基团的实际对称性 D_{2d} , 则图 3(a) 所示的某些简并轨道将进一步分裂^[7], 示于图 3(b)。此时 $W(Mo)O_4^{2-}$ 的基态组态为

$$(1e)^4(1b_2)^2(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^2(2e)^4(3a_1)^2(3e)^4(3b_2)^2(4e)^4(1a_2)^2,$$

第一激发组态为

$$(1e)^4(1b_2)^2(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^2(2e)^4(3a_1)^2(3e)^4(3b_2)^2(4e)^4(1a_2)^1(4a_2)^1,$$

第二激发组态为

$$(1e)^4(1b_2)^2(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^2(2e)^4(3a_1)^2(3e)^4(3b_2)^2(4e)^4(1a_2)^1(2b_1)^1.$$

利用群论知识,很容易推断,电子从基态组态向第一激发组态的跃迁是电偶极禁戒的,而向第二激发组态的跃迁是电偶极容许的,换言之,此类晶体的光吸收边位置是由 $1a_2$ 轨道与 $2b_1$ 轨道之间的能量差决定的,对应于电子从基态组态向第二激发组态的跃迁。

采用在 D_{2d} 对称性下的 MO 轨道能级图可较好地解释白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体光吸收边的相对位置。由于 Ca^{2+} 的极化力较 Pb^{2+} 的极化力弱, WO_4^{2-} 基团的 $2b_1$ 轨道能级在 CWO 晶体中较在 PWO 晶体中高,所以 CWO 晶体的光吸收边波长较 PWO 晶体的短,这与实验测定的结果一致。对于 PWO 晶体和 PMO 晶体,由于 W^{6+} 的极化力较 Mo^{6+} 的极化力强, $2b_1$ 轨道能级在 PWO 晶体中较在 PMO 晶体中高,所以 PWO 晶体的光吸收边波长较 PMO 晶体的短,与实验结果相符。同理,也可说明 CMO 晶体的光吸收边波长较 PMO 晶体的短。

掺杂的 PWO 晶体的光吸收边也可给出与实验结果相洽的解释。Mo: PWO 晶体的光吸收边介于 PWO 晶体与 PMO 晶体的光吸收边之间,容易理解,不再赘述。对 La: PWO 晶体和 Nb: PWO 晶体的光吸收边位置的阐释除考虑取代离子的极化力外,还应考虑派生的点缺陷的作用。极化力较 Pb^{2+} 弱的 La^{3+} 取代 Pb^{2+} 后将使晶体的光吸收边稍稍紫移,紫移的主要原因是 La^{3+} 的非等价取代所派生出的无极化能力的 Pb^{2+} 空位 (V_{ph}) 的作用^[11]。 Nb^{5+} 的极化力弱于 W^{6+} , 所以 Nb: PWO 晶体的光吸收边波长较 PWO 晶体的长。

弄清了白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体光吸收边的真正起因, 可以通过掺杂的办法来缩短 PWO 晶体的光吸收边, 提高其近紫外区的透光率。具体的方法有两种: 1) 掺入极化力较 Pb^{2+} 弱且取代占据 Pb^{2+} 格位的金属阳离子, 如 Ln^{3+} 等; 2) 掺入极化力较 W^{6+} 强且取代占据 W^{6+} 格位的金属阳离子, 如 Re^{7+} 等。

结 论 1) $PbWO_4$ 晶体的光吸收边位于 320 nm 附近, $PbMoO_4$ 晶体的光吸收边位于 410 nm 附近, La 掺杂使 $PbWO_4$ 晶体的光吸收边向短波长方向移动, 而 Nb、Mo 掺杂 $PbWO_4$ 晶体的光吸收边向长波长方向移动。

2) 采用 $W(Mo)O_4^{2-}$ 基团在 T_d 对称性下的 MO 轨道能级难以解释白钨矿结构的钨、钼酸盐晶体的光吸收, 而应采用在 D_{2d} 对称性下的 MO 轨道能级来解释, 其光吸收边起源于 D_{2d} 对称的 $W(Mo)O_4^{2-}$ 基团内的电子从 $1a_2$ 轨道向 $2b_1$ 轨道的转移激发。

3) 从通过提高透光率来增加 PWO 晶体的光输出的角度, 应掺入极化力较 Pb^{2+} 弱且取代占据 Pb^{2+} 格位的金属阳离子, 或掺入极化力较 W^{6+} 强且取代占据 W^{6+} 格位的金属阳离子。

感谢沈炳孚先生提供 $PbMoO_4$ 晶体, 感谢徐宏祥先生、樊红女士和陆丽雅女士对样品进行加工, 感谢谢幼玉教授在透射光谱的测定中提供便利。

参 考 文 献

- [1] V. G. Baryshevsky, A. A. Fyodorov, M. V. Korzhik *et al.*, NaBi(WO₄)₂ scintillators: optical spectroscopy and radiation hardness. *Heavy scintillators for Scientific and Industrial Applications, Proceeding of the "Crystal 2000" International workshop*, 1992, Edited by F. De Notaristefani, P. Lecog, M. Schneegan, Chamonix, France Editions Frontieres, 375~ 379
- [2] M. Minowa, K. Itakura, S. Moriyama *et al.*, Measurement of the property of cooled lead molybdate as a scintillator. *Nucl. Instrum. Methods*, 1992, **A320**(3): 500~ 503
- [3] J.-P. Peigneux, PbWO₄-a challenging crystal for new calorimetry. *Nucl. Instrum. Methods.*, 1994, **A351**(1): 197~ 200
- [4] R. G. Peterson, R. C. Powell, Energy transfer in rare earth-doped CaWO₄ after red edge excitation. *J. Lumin.*, 1978, **16**(3): 285~ 300
- [5] Cz. Koepke, A. Lempicki, Excited state absorption in CaMoO₄. *J. Lumin.*, 1991, **47**(4): 189~ 191
- [6] J. A. Groenink, G. Blasse, Some new observations on the luminescence of PbMoO₄ and PbWO₄. *J. Solid State Chem.*, 1980, **32**(1): 9~ 20
- [7] R. Grasser, A. Scharmann, Luminescence in CaWO₄ and CaWO₄:Pb crystals. *J. Lumin.*, 1976, **12**/**13**: 473~ 478
- [8] Cz. Koepke, A. J. Wojtowicz, A. Lempicki, Excited-state absorption in eximer-pumped CaWO₄ crystals. *J. Lumin.*, 1993, **54**(5): 345~ 355
- [9] R. Kebacioglu, A. Muller, SCPC MO calculations on the ions WX_4^{2+} , MoX_4^{2+} and VX_4^{3+} (X= O, S, Se). *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **8**(1): 59~ 62
- [10] 温元凯, 邵俊, 离子极化导论. 合肥: 安徽教育出版社, 1985
- [11] 张明荣, 胡关钦, 李培俊等, La 在 La: PWO 闪烁晶体中的作用机制探讨. *发光学报*, 1997, **4**(8): 320~ 322

Optical Absorption Edges and their Origin of Scheelite-Structured Tungstate and Molybdate Crystals

Zhang Mingrong Li Peijun Hu Guanqin Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(Received 5 October 1997; revised 21 November 1997)

Abstract The transmission spectra and optical absorption edges (OAEs) of some scheelite-structured crystals, such as undoped CaWO_4 , PbWO_4 , CaMoO_4 and PbMoO_4 crystals, were comparatively studied. It was found that the relative location of their OAEs can not be explained from a widely-adopted viewpoint that the OAEs originate from electron transfer from t_1 orbital to $2e$ orbital of $\text{W}(\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ group with T_d symmetry. But it can be explained with the electron transfer from $1a_2$ orbital to $2b_1$ orbital within the $\text{W}(\text{Mo})\text{O}_4^{2-}$ group with D_{2d} symmetry. The OAEs of the above-mentioned crystals and the PbWO_4 crystals doped with lanthanum, niobium and molybdenum respectively were interpreted briefly from the present viewpoint and the ion-polarization model.

Key words scheelite structure, tungstate crystal, molybdate crystal, doped tungstate crystal, optical absorption edge.