

La 在 La: PWO 闪烁晶体中的作用机制探讨

张明荣 胡关钦 李培俊 徐 力 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要 根据掺 La 的 PWO 晶体 (La: PWO 晶体) 的透射光谱和发射光谱随 La 浓度的变化特性及其电子顺磁共振 (EPR) 谱, 作者认为, 掺 La 使晶体产生了新的以 $(La_{Pb})_{2/3}(V_{Pb})_{1/3}WO_4$ 为主的缺陷, La: PWO 晶体的透光性能的改善主要是由于 Pb 空位 (V_{Pb}) 的增加, 而发光性能的降低则主要是 (La_{Pb}) 和 (V_{Pb}) 的共同作用。

关键词 钨酸铅晶体, La 掺杂, 点缺陷, 闪烁性能

1 引 言

尽管钨酸铅 ($PbWO_4$, 简称 PWO) 晶体已被欧洲核子研究中心确定为即将建造的大型强子对撞机 (LHC) 的电磁量能器 (ECAL) 的首选闪烁晶体, 但是目前生长的 PWO 晶体距 LHC-ECAL 的设计要求还存在一定的差距^[1], 如抗辐照能力还不够强以及存在慢衰减发光分量 (绿发光), 亟待解决。

通过掺杂来提高 PWO 晶体的闪烁性能, 不失为一条有效的途径。最近, 我们采用改进的 Bridgman 法以 99.99% 纯度的 La_2O_3 、 PbO 和 WO_3 为原料生长出一系列不同 La 浓度的 La: PWO 晶体, 发现掺 La 可提高 PWO 晶体的抗辐照能力和抑制慢分量的产生, 限于篇幅将另作报道。本文侧重于 La 的作用机制的探讨。

2 实验与结果

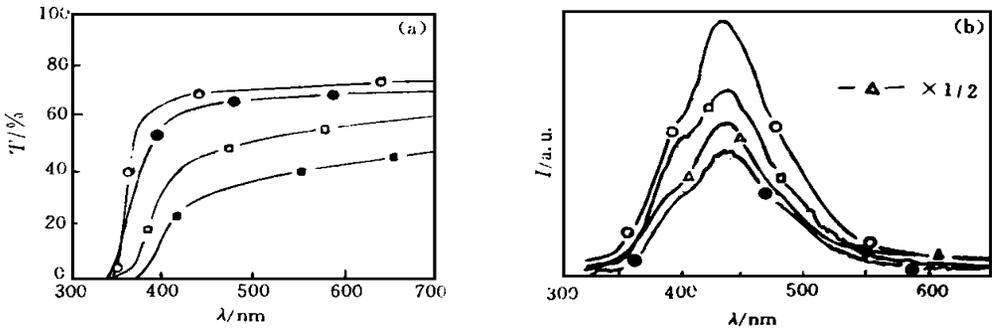
生长出的晶体被切割成 $20 \times 20 \times 50 \text{ mm}^3$ 的长方体, 经研磨与抛光后供实验与测试用。透射光谱采用日本产的 UV-260 型紫外-可见分光光度计测定, 狭缝宽度为 2 nm; 发射光谱采用组装的 X 射线激发发光装置测定, X 射线管 (W 靶) 的工作电压和电流分别为 80 kV 和 4 mA; 晶体的电子顺磁共振 (EPR) 谱采用德国 Bruker 公司产的 ER-200D-SRC 型顺磁共振仪测定, 采用双共振腔和 X 波段微波源, 磁场强度为 2270 G, 扫场范围为 5000 G, 调制频率为 100 kHz, 调制幅度为 2000 G, 增益为 5.0×10^4 。

图 1 是掺 La 晶体和未掺 La 晶体的透射光谱和 X 射线激发发射光谱。从图中可见: (1) 掺 La 晶体比未掺 La 晶体具有更短的透射截止波长和更高的透光率, 且高掺 La 量的晶体优于低掺 La 量的晶体; (2) 掺 La 晶体和未掺 La 晶体的发射光谱很相近, 发光都以蓝光为主, 绿光很少, 表明 La 的引入并没有改变 PWO 晶体的发光机制; (3) 掺 La 晶体的发光强度弱于未掺杂晶体, 且掺 La 量越大发光越弱, 表明 La 的引入对 PWO 的发光有猝灭作用, 而且随着掺 La 量的增加猝灭作用增强。

在室温时对 La: PWO 晶体进行 EPR 谱测定, 未发现样品有 EPR 信号。

3 讨 论

La^{3+} 进入 PWO 晶格后将主要占据 Pb^{2+} 格位。根据 La: PWO 晶体无 EPR 信号的实

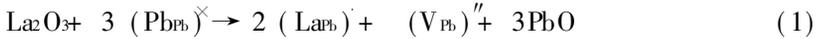


a ○ 2.0 × 10⁻¹ mol% La; ● 1.7 × 10⁻² mol% La; □ 2.8 × 10⁻³ mol% La; ◻ undoping
 b ○ 1.3 × 10⁻² mol% La; □ 2.8 × 10⁻² mol% La; ● 2.0 × 10⁻¹ mol% La; △ undoping

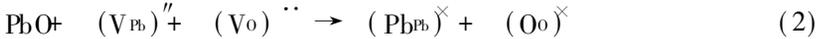
图 1 掺 La 和未掺 La 的 PW O 晶体的透射光谱 (a) (l = 5 cm) 和 X 射线激发发射光谱 (b)

Fig. 1 Transmittance spectra (a) and X-ray excited emission spectra (b) of undoped and La doped PbW O₄ crystals.

实验事实, 我们认为, La³⁺ 占据 Pb²⁺ 格位后所导致的电荷失衡主要通过下述缺陷反应来补偿:



即两个 La³⁺ 分别取代占据两个 Pb²⁺ 格位, 同时再赶走一个 Pb²⁺ 而留下一个 Pb 空位, 而富余的 PbO 可抑制 PW O 晶体内的 Schottky 缺陷的产生:



也就是说, 掺 La 使 PW O 晶体产生了新的点缺陷 (La_{Pb})[·], 并同时形成 Pb 空位 (V_{Pb})^{′′} 以保持局域内的电荷平衡. 采用铅空位的观点, 可解释 J. A. Groenink 等^[2] 观察到的 Y³⁺ 掺杂使 PW O 晶体的导电率增加的实验现象. 我们认为, 正是 (La_{Pb})_{1/3} (V_{Pb})_{1/3} W O₄ 为主的点缺陷使掺 La 晶体的表现不同于未掺 La 晶体.

PW O 晶体的光吸收主要与 WO₄²⁻ 基团有关, 其光吸收边 (absorption edge) 的产生缘于 WO₄²⁻ 基团内 O 的 2p 电子到 W 的 5d 空轨道的电荷转移激发, 吸收边的位置由 O 的 2p 轨道与 W 的 5d 轨道的能量差 (即带隙 E_g) 决定. 在透射光谱中透光率开始陡然下降时的波长位置即为光吸收边的位置. E_g 的大小受 O²⁻ 被极化程度 (变形程度) 的影响. 在 PW O 晶体中 O²⁻ 是二 Pb²⁺ - W⁶⁺ 三配位的, Pb²⁺ 是 O²⁻ 八配位的, W⁶⁺ 是 O²⁻ 四配位的, 由于 La³⁺ 和 Pb²⁺ 的极化能力相近, La³⁺ 进入晶体占据 Pb²⁺ 格位后, 不会使其相连的八个 WO₄²⁻ 基团的 E_g 出现大的变化, 但是与其补偿缺陷 (V_{Pb})^{′′} 相连八个 WO₄²⁻ 基团的 E_g 却会增大 (La_{Pb})[·] 和 (V_{Pb})^{′′} 相连的 WO₄²⁻ 基团部分相同), 因此 La³⁺ 的引入会使 PW O 晶体的光吸收紫移, 从而提高截止边缘的透光率. 也就是说, La: PW O 晶体的透光性能的改善主要是 (V_{Pb})^{′′} 的作用. 此外, (V_o)[·] 的减少与 WO₄²⁻ 浓度的增大, 也可能使晶体在截止透射边附近的透光率提高.

通常, PW O 晶体的蓝光发射被归结为 WO₄²⁻ 基团内 O 的 2p 电子到 W 的 5d 空轨道的电荷转移退激发所致^[3] 而绿发射则被认为与 Schottky 缺陷有关^[2,4]. M. V. Korzhik

等^[5]进一步认为, Pb^{2+} 对 WO_4^{2-} 发光有敏化作用. 由于 La^{3+} 不容易被激发, 它对 WO_4^{2-} 发光无敏化作用, 相反还因其导致了更多的 $(V_{Pb})''$ 的产生而削弱了向 WO_4^{2-} 基团的能量转移, 同时由于 Pb^{2+} 亚点阵中空位的存在, 离子迁移更容易进行, 激发能量以无辐射方式被损失掉. $(La_{Pb})'$ 和 $(V_{Pb})''$ 的这两种作用都使 PWO 晶体发光强度降低, 光输出减小, 而且随着掺 La 量的增加两种作用进一步加强, 因而 PWO 晶体发光强度更低, 光输出更小, 甚至被完全猝灭. 也就是说, La : PWO 晶体的发光性能的降低主要是 $(La_{Pb})'$ 和 $(V_{Pb})''$ 的共同作用.

致谢 感谢徐宏祥、樊红和陆丽雅为晶体所做的加工, 感谢李敏、张佳尧和苏伟堂在晶体生长过程中所做的工作; 感谢谢幼玉和沈定中在透射光谱和发射光谱测定中所提供的方便.

参 考 文 献

- [1] CERN 4th ECAL Week, Crystal Session, Nov., 1996, Geneva.
- [2] Groenink J A, Binsma H. J. Solid State Chem., 1979, **29** 227.
- [3] Loo W Van. Phys. Stat. Sol (a)., 1975, **27** 565; 1975, **28** 227.
- [4] Groenink J A, Blasse G. J Sol. Stat. Chem., 1980, **32** 9.
- [5] Korzhik M V, Pavlenko V B, Timoschenko T N *et al.*, Phys. Stat. Sol (a)., 1996, **154** 779.

MECHANISM OF THE EFFECT OF La DOPING ON $PbWO_4$ SINGLE CRYSTAL

Zhang Mingrong Hu Guanqin Li Peijun Xu Li Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract

From the results of EPR measurement, i. e. no signal in $PbWO_4$ crystals doped with Lanthanum (La : PWO), a conclusion that no EPR center exists in La : PWO crystals was made. The role of La doping was thought as to increase the concentration of Pb^{2+} vacancy $(V_{Pb})''$ that could improve the optical transmittance of the crystals. And the degradation of luminescent intensities with increasing La concentration may be due to the nonradiative energy transfer of La^{3+} ions at Pb^{2+} sites and Pb^{2+} vacancy.

Key words $PbWO_4$ crystal, La doping, point defect, scintillation properties