

# PbWO<sub>4</sub> 晶体光学性能的结构效应

宫波, 沈定中, 任国浩, 张海斌, 陈晓峰, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 本文针对人工合成 PbWO<sub>4</sub> 晶体的结构特征, 测试了晶体沿[100]与[001]方向的光学透射谱、发射光谱以及发光效率, 详细地讨论了 PbWO<sub>4</sub> 晶体显著的各向异性效应, 并分析了其特点及起因。

**关键词:** PbWO<sub>4</sub> 晶体; 结构; 光学性能; 各向异性效应

中图分类号: O785

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2001)04-0364-05

## Structural Effect on Optical Properties of PbWO<sub>4</sub> Crystal

GONG Bo, SHEN Ding-zhong, REN Guo-hao, ZHANG Hai-bin, CHEN Xiao-feng, YIN Zhi-wen

(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 9 April 2001, accepted 26 August 2001)

**Abstract:** The transmittance spectra, radioluminescence spectra and luminescence efficiency were measured along [100] and [001] directions of PbWO<sub>4</sub> crystal. It was found that optical anisotropy effect exists in this crystal. The origin and peculiarities of anisotropy effect were discussed based on structure of PbWO<sub>4</sub> crystal.

**Key words:** PbWO<sub>4</sub> crystal; structure; optical properties; anisotropy effect

## 1 引言

自从1994年西欧核子研究中心(CERN)选用PbWO<sub>4</sub>晶体作为大型强子对撞机(LHC)上精密电磁量能器(CMS)的探测材料后, PbWO<sub>4</sub>晶体的研究工作进入了一个崭新的阶段。这以后的一段时期里, PbWO<sub>4</sub>晶体的研究在广度和深度方面都取得了令人瞩目的进展。但研究工作的焦点主要集中在晶体的制备、发光性能与机制、辐射损伤机理以及各种离子掺杂效应方面<sup>[1-9]</sup>。迄今为止, 有关晶体结构与晶体光学性能之间关系的研究报道很少, 对这方面的工作也未深入展开。我们的研究工作表明, 不但晶体的制备与其结构关系密切, 而且晶体的光学性能与结构更是紧密相关。晶体的结构特征不仅关系到晶体制备工艺条件的选择与优化, 而且也严重影响了晶体的基本光学性能。

本文测定了PbWO<sub>4</sub>晶体的光学透射谱、发射光谱以及发光效率, 观察到晶体光学性能具有显著的各向异性效应, 同时对影响晶体光学性能的结构因素进行了研究和讨论。

收稿日期: 2001-04-09; 修订日期: 2001-08-26

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(No. 59732040)

作者简介: 宫波(1972-), 男, 山东省人, 博士研究生。

## 2 人工合成 $\text{PbWO}_4$ 晶体的结构特征

$\text{PbWO}_4$  晶体的结构现已被证实的有白钨矿 (Scheelite), 斜钨铅矿 (Raspite) 以及高压状态下的晶体结构 3 种。但基本公认的事实是, 正常状态下人工合成的  $\text{PbWO}_4$  晶体的结构为白钨矿型。属体心四方结构, 空间群  $C_{4h}^6-141/a$ , 晶胞参数  $a=b=0.5456(2)\text{nm}$ ,  $c=1.2020(2)\text{nm}$ ,  $z=4$ 。图 1 给出了沿  $b$  轴方向相邻排列的 3 个  $\text{PbWO}_4$  晶胞。从图中可以看出, 整个晶体的结构可以看作沿  $c$  轴规律排布的 Pb 与 W 通过共用  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体上的 O 而形成的三维网络结构。不同的  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体之间不直接相连, 而是通过  $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{O}^{2-}$  的作用结合在一起。Pb<sup>2+</sup> 则与邻近  $\text{WO}_4^{2-}$  上的 8 个 O 相互连接, 构成不规则的  $\text{PbO}_8$  多面体。文献<sup>[7]</sup>表明,  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体实际上沿  $c$  轴发生畸变, 具有  $D_{2d}$  对称性。

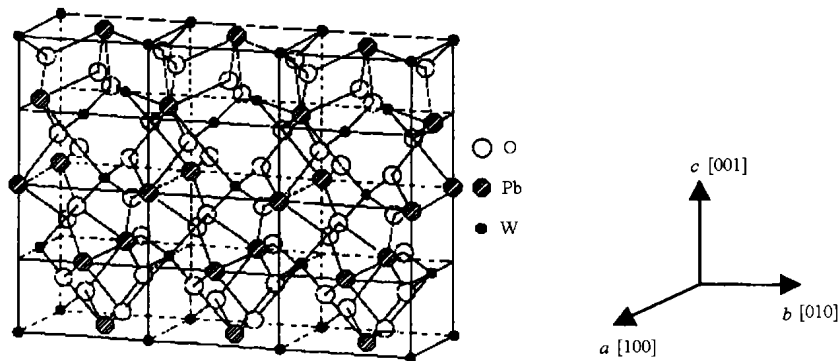


Fig. 1 Structural diagram of scheelite-structured  $\text{PbWO}_4$  crystal

## 3 样品的制备与晶体光学性能的测试

### 3.1 样品制备

实验所用  $\text{PbWO}_4$  晶体采用 Bridgman 法生长。通常晶体的光学质量会随晶体生长长度的增加而有所下降。为排除非结构因素对晶体质量的影响, 测试样品的取样选在靠近籽晶端的一侧。用 X 射线定向仪精确定出晶体的 (100) 面 (或 (010) 面) 与 (001) 面后, 对样品的六个面进行光学抛光, 制备样品的尺寸为  $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 25\text{mm}$  (图 2)。

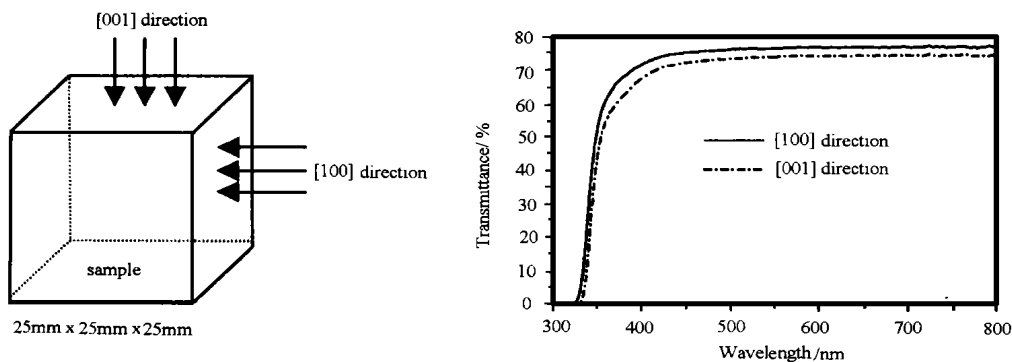


Fig. 2 Sample and transmittance spectra of  $\text{PbWO}_4$  crystal along [100] and [001] directions

### 3.2 光学透射谱

采用日本岛津生产的 UV-2501 型紫外-可见分光光度计,对  $\text{PbWO}_4$  晶体样品沿  $[100]$  与  $[001]$  通光方向上的透过率进行测试。测量波段范围为 300—800nm。分光光度计的步长为 2nm,狭缝宽度为 5nm。测试结果见图 2。

### 3.3 发射光谱

沿样品的  $[100]$  与  $[001]$  方向,测试了晶体的发射光谱。测试条件为:用 F30III-2 型 X 射线源激发,用 44W 平面光栅单色仪测得信号。X 射线管的工作电压与电流分别为 80kV, 5mA。记录仪的扫描速度为 60mm/min,测试结果见图 3。

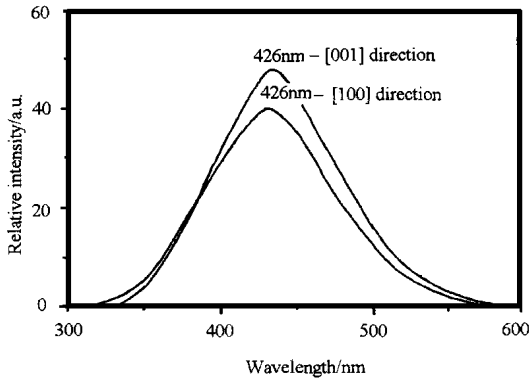


Fig. 3 Radioluminescence spectra of  $\text{PbWO}_4$  along  $[100]$  and  $[001]$  directions excited by X-ray

### 3.4 发光效率

为了能够定量地描述晶体沿  $[100]$  与  $[001]$  方向发光效率上的差异,我们测量了晶体在这两个方向上的光输出。结果列于表 1。

Table 1 Luminescence efficiency of  $\text{PbWO}_4$  crystal along  $[100]$  and  $[001]$  directions

Direction	$[100]$	$[001]$
Luminescence efficiency (p. e/M eV)	22.6	25.6

## 4 结果与讨论

晶体光学性能的测试结果表明,  $\text{PbWO}_4$  晶体的光学性能具有显著的各向异性效应。晶体沿  $[100]$  方向的透过率要明显高于  $[001]$  方向,尤其在短波部分(图 2)。通常透过率高的方向,其发光效率也应该比较高。但对  $\text{PbWO}_4$  晶体而言,  $[001]$  方向的发光效率却要比  $[100]$  方向高 10%。晶体的 X 射线激发发射谱也充分证实了这一点(图 3)。发光强度  $[001]$  方向显著高于  $[100]$  方向。下面,我们将结合晶体的结构特征与晶体光学特性来具体讨论造成上述现象的原因。

晶体的性质取决于晶体的结构。更确切地讲是决定于组成晶体结构的原子在空间的分布。 $\text{PbWO}_4$  晶体为体心四方结构,单轴晶,负光性,为光性非均质体。当光射入  $\text{PbWO}_4$  晶体时,一般(平行于光轴— $c$  轴的入射光例外)要分成两束折射率不等的偏光:常光( $o$  光)与非常

光(*e* 光)。对 *o* 光来讲, 其振动方向是永远与光轴垂直, 各方向折射率不变。但对 *e* 光而言, 其振动方向包括在光轴和光波传播方向所构成的平面内, 其折射率也要随振动方向不同而改变。对负光性晶体 PbWO<sub>4</sub> 而言, *o* 光的折射率 *N<sub>o</sub>* 始终比 *e* 光的折射率 *N<sub>e</sub>* 要大。因此, 当光沿不同方向通过 PbWO<sub>4</sub> 晶体时, 其折射率在空间的分布必然是不同的。根据文献<sup>[8]</sup> 报道, 按照公式:

$$T_s = (1 + R)^2 + R^2(1 - R)^2 + \dots$$

$$= (1 - R) / (1 + R)$$

$$R = (N - N_{air})^2 / (N + N_{air})^2$$

(*T<sub>s</sub>* 为理想透过率数值, *N* 为晶体折射率, *N<sub>air</sub>* 为空气的折射率)

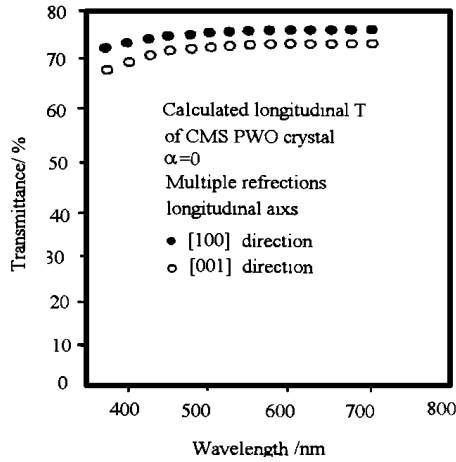


Fig. 4 Theoretical transmittance curve of PbWO<sub>4</sub>

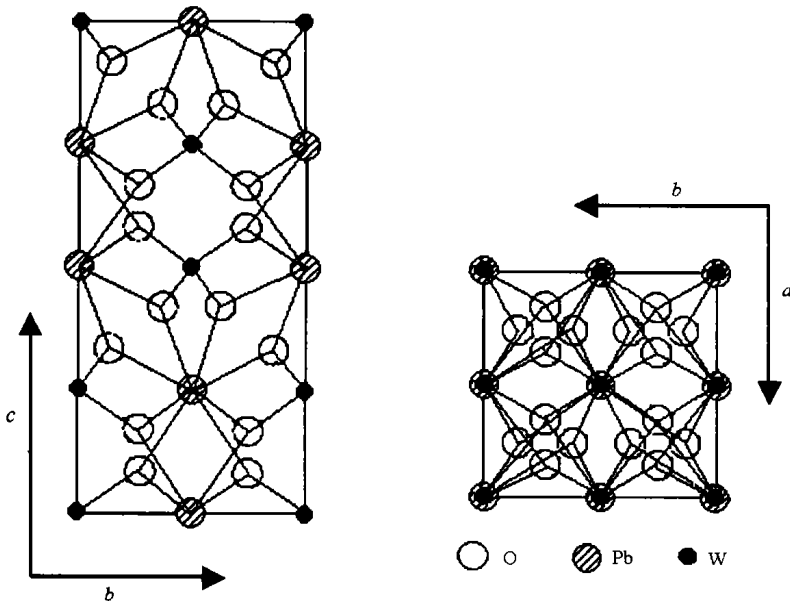


Fig. 5 Structural projections of PbWO<sub>4</sub> crystal along [ 100] (a) and [ 001] (b) directions

我们计算了  $\text{PbWO}_4$  晶体  $[100]$  与  $[001]$  方向上的理论透过率曲线(图4)。因为折射率数据的缘故,对于晶体理论透过率的计算只能到  $380\text{nm}$  左右。由图4可以看出,  $[100]$  方向的理想透过率高于  $[001]$  方向。在短波部分,两个方向透过率间的差异有明显增加趋势。这与我们在实验中所测的结果(见图2)是一致的。由此可见,  $\text{PbWO}_4$  晶体沿不同通光方向透光性能的变化,正是由于晶体结构的各向异性所造成的晶体光学折射率在空间的分布不同所致。

$\text{PbWO}_4$  晶体发射光谱的各向异性是由其发光机制与晶体的结构特征所共同决定的。在图3中,我们明显地观察到  $[100]$  与  $[001]$  方向的发射峰峰位没有差异,均在  $426\text{nm}$ ,且都为蓝发光。分子轨道理论计算的结果<sup>[9]</sup>表明,  $\text{PbWO}_4$  晶体的蓝发射起源于孤立  $\text{WO}_4^{2-}$  基团。受激时电子从 O 的  $2p(\pi)$  轨道跃迁到 W 的  $5d(e)$  轨道,随后受激电子退激发回到 O 的  $2p(\pi)$  轨道而发出蓝光。可见,  $\text{PbWO}_4$  晶体蓝发射的强弱与晶体中 O 离子与 W 离子的空间排布有关。而且主要是与 O 离子有关。将  $\text{PbWO}_4$  晶体的晶胞沿  $[100]$  与  $[001]$  方向投影(见图5)。从图中可以看出,  $[001]$  方向的面网(图5b)相对  $[100]$  方向面网(图5a)有着更大的氧离子密度。即当 X 射线沿  $[001]$  方向入射到晶体中时,在该方向能够获得较高的受激电子密度,因此晶体在  $[001]$  方向上的发光效率自然也要比  $[100]$  方向高。尽管晶体在  $[100]$  方向有较高的透过率,但综合发射与透过的双重效应后,晶体在  $[001]$  方向的发光要比  $[100]$  方向强。

## 5 结 论

$\text{PbWO}_4$  晶体的光学性能具有显著的结构依赖性。晶体沿  $[100]$  与  $[001]$  通光方向上折射率的差异是造成这两个方向透过率明显不同的原因。理论透过率曲线的计算结果充分地证实了这一点。晶体发射光谱的强弱取决于  $[100]$  与  $[001]$  方向上 O 离子分布的面网密度,  $[001]$  方向上 O 离子的面网密度较大,因而在该方向上的受激电子密度就大,发光效率也就高,这是  $\text{PbWO}_4$  晶体的蓝发射机制所决定的。

## 参 考 文 献

- 1 Burachas S, et al. Lead Tungstate  $\text{PbWO}_4$  Crystal for High Energy Physics. *J. Crystal Growth*, 1999, **199**: 881—889
- 2 Tanji K, et al. Crystal Growth of  $\text{PbWO}_4$  by the Vertical Bridgman Method; Effect of Crucible Thickness and Melt Composition. *J. Crystal Growth*, 1999, **199**(204): 505—511
- 3 Zhu R Y, et al. A Study on the Radiation Hardness of Lead Tungstate Crystals. *IEEE, Trans. Nucl. Sci.*, 1998, **45**(3): 686—691
- 4 Kobayashi M, et al. Improvement in Transmittance and Decay Time of  $\text{PbWO}_4$  Scintillation Crystals by La-doping. *Incl. Instr. Meth.*, 1997, **A399**: 261—268
- 5 Woody C L, et al. A Study of the Optical and Radiation Damage Properties of Lead Tungstate Crystals. *IEEE, Trans. Nucl. Sci.*, 1996, **43**(3): 1585—1589
- 6 Nagornaya L, et al. Luminescence and Radiation Damage of the Single Crystals  $\text{PbWO}_4$ . *IEEE, Trans. Nucl. Sci.*, 1997, **44**(3): 866—869
- 7 Morean T E, et al. Structure Characterization of  $\text{PbWO}_4$  and Related New Phase  $\text{Pb}_7\text{W}_8\text{O}_{(32-x)}$ . *Journal Alloys Compd.*, 1996, **238**: 46—48
- 8 Zhu R Y, et al. A Study on the Properties of Lead Tungstate Crystals. *Nucl. Instr. Meth.*, 1996, **A376**: 319—334
- 9 Kebabcioğlu R, et al. SCCMO Calculations on the Ions  $\text{WX}_2^-$  and  $\text{VX}_2^-$  ( $X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ). *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **8**(1): 59—62