

# 闪烁晶体 $\text{PbWO}_4$ 的研究现状

张明荣 李培俊 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

**摘 要** 综述新型闪烁晶体  $\text{PbWO}_4$ (PWO) 的研究现状, 着重评论其中的不同发光表现、透射光谱和抗辐照损伤的个体差异、晶体结构和组分挥发等, 同时剖析了颇具代表性的几种绿发光的机制。

**关键词** 钨酸铅 闪烁特性 发光机理

**分类号** O737

## CURRENT STATUS OF R&D ON $\text{PbWO}_4$ CRYSTAL —A NEW TYPE OF HEAVY SCINTILLATOR

ZHANG Mingrong\* LI Peijun YIN Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**ABSTRACT** In the paper, the status of R&D on  $\text{PbWO}_4$  single crystal, a new type of heavy scintillator, is reviewed. Some problems emerged from R&D period, such as the diversity of luminescence behaviors, the peculiarity of transmission spectra and radiation resistivity, crystallographic structure modification and the vaporization of constituents of  $\text{PbO}$  and  $\text{WO}_3$  are focused. Additionally, several proposed mechanism on green luminescence of the crystal are discussed.

**KEY WORDS** lead tungstate, scintillating properties, luminescence mechanism

欧洲核子研究中心 (CERN) 正在筹建大型强子对撞机 (LHC). 对用于其紧凑型  $\mu$  子螺旋管 (CMS) 探测器的核心—电磁量能器 (ECAL) 的闪烁晶体提出了很高的要求: (1) 密度大于  $5\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; (2) 辐照长度小于 2cm; (3) 50ns 以下的闪烁衰减成分不低于 80%; (4) 在  $0.1\text{MGy}$  的  $\gamma$  射线辐照下, 光产额的减少量在 10% 以内; (5) 光电子产额不低于  $10\text{MeV}^{-1}$ . 现有的闪烁晶体都存在着一一些问题, 不能满足要求<sup>[1,2]</sup>, 如  $\text{NaI:Tl}$  只有光产额符合要求,  $\text{BGO}$  的衰减时间过长;  $\text{PbF}_2:\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{CdF}_2$  的光产额太低;  $\text{CdWO}_4$  和  $\text{ZnWO}_4$  的抗辐照能力太差. 因此, 近年来又发掘了一些具有潜在应用价值的材料 (表 1). 其中, 掺 Ce 的  $\text{GAP}(\text{GdAlO}_3)$ 、 $\text{LSO}(\text{Lu}_2\text{SiO}_5)$  和  $\text{GSO}(\text{Gd}_2\text{SiO}_5)$  晶体的生长温度太高;  $\text{CeF}_3$  以及掺 Ce 的  $\text{LiYbF}_4$  和  $\text{BaYb}_2\text{F}_8$  须在真空中生长, 都难以大批量生产.  $\text{PWO}$  晶体尽管光输出稍低, 但可用新的雪崩管 (APD) 弥补, 况且其体积最小, 原料便宜, 生长温度较低, 勿需隔绝空气生长, 因而可批量生产.  $\text{PWO}$  因兼具

1996 年 6 月 2 日收到初稿; 1998 年 1 月 4 日收到修改稿.

本文联系人: 张明荣, 上海市 201800, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海市嘉定区北门

\* To whom correspondence should be addressed

表 1 某些具有应用潜力的高密度晶体的闪烁特性

Table 1 Scintillation characteristics of some promising heavy crystals

Crystal	CeF <sub>3</sub>	PWO	GAP:Ce	LSO:Ce	GSO:Ce	LiYbF <sub>4</sub> :Ce	BaYbF <sub>8</sub> :Ce
Density/Mg·m <sup>-3</sup>	6.16	8.28	7.5	7.41	6.71	6.09	6.99
Radiation length/cm	1.68	0.87	1.1	1.14	1.39	1.56	1.29
Molière radius/cm	2.63	2.19	2.3	2.3	2.42	2.70	2.37
Emission peak/nm	300, 340	420, 530	340	440	450	450	?
Relative light output (% of NaI:Tl)	4 ~ 5	0.5	?	75	20	?	?
Irradiation hardness/kGy	>10	>10	under study	>10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	1 ~ 10
Melting point/°C	1443	1123	1850	2300	2170	850	985

优异的闪烁性能和低廉的成本, 已被确定为 LHC 中 CMS - ECAL 的首选闪烁晶体 [3].

40 年代末以来 [4~7], 对 PWO 的研究主要是其光致发光特性. 1990 年, S.E.Derenzo 等 [8] 发现粉末状 PWO 具有闪烁性能, PWO 晶体才引起重视, 迄今已取得重大进展 [9,10].

## 1 PWO 晶体的发光特性和闪烁特性

### 1.1 发光光谱

W.van Loo [5] 研究了 PWO 晶体在 80K 的光致发光, 发现激发能量低于 3.95 eV(314 nm) 时发射光谱主峰波长为 540 nm(2.30 eV), 以绿光和红光为主, 蓝光极少; 激发能量较高时, 蓝光增强, 红光减弱, 发光主峰蓝移. 在 3.95 eV(314 nm) 和 4.07 eV(305 nm) 光激发下, 晶体都发绿光, 主峰波长分别为 540 和 520 nm; 而 4.26 eV(291 nm) 光激发的发射光谱次峰也在 520 nm. 据此, W.van Loo 认为绿发射由两个谱带构成, 且有偏振性. 与 W.van Loo 不同, D.L.Aloo 等报道 [11] 的 PWO 晶体的发射光谱仅由两个谱带构成, 峰值为 430 和 500 nm. M.Nikl 等 [12] 在 4.2K 下用波长不同的光激发, 也得到两个主峰波长为 425 和 515nm 的蓝发光带和绿发光带.

尽管室温下 PWO 晶体的发光严重猝灭, 强度较弱, 但因为是实际使用温度, 所以室温发光特性十分重要. 众多研究结果表明, PWO 晶体的室温发光不仅强度较弱, 谱形也与低温下不同, 显示出温度对 PWO 晶体发光有显著影响. 文献 [13 ~ 15] 报道了 PWO 晶体在 300K 时的光致发光, 所得激发光谱都为双峰带谱, 主峰为 307nm, 次峰则随监测波长的不同而从 317nm 变化到 322nm; 发射光谱为单峰带谱或双峰带谱, 其中, 325nm 激发所得为双峰带谱 (主峰 460nm, 次峰 450nm), 长、短波长边分别拖至 400 和 800nm(图 1a). 与 M.V.Korzhik 等的报道不同, M.Kobayashi 等 [16,17] 也以 325nm 激发, 但得到的却是单峰 (440nm) 带谱, 长波边只拖至 600nm(见图 1b).

S.G.Nedel'ko 等 [18] 得到的 PWO 晶体的室温光致发光谱更为复杂. 他们认为, PWO 晶体的室温发光遍及可见光区, 绿色、黄色和红色发射都至少有两个谱带, 而且所有发光对应的激发光谱也都是双峰带谱.

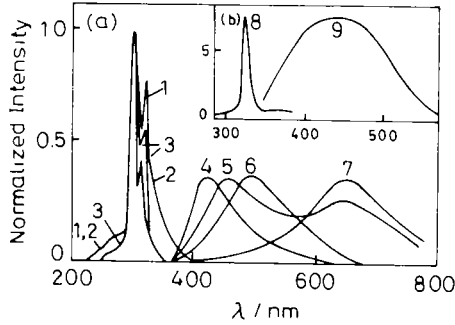


图 1 PWO 晶体的发光光谱 ( $T=300\text{K}$ )

**Fig.1** Luminescence spectra of PWO crystals ( $T=300\text{K}$ ). (excitation for : 1- $\lambda_L = 420\text{nm}$ , 2- $\lambda_L = 500\text{nm}$ , 3- $\lambda_L = 650\text{nm}$ , 8- $\lambda_L = 650\text{nm}$ ; luminescence for: 4- $\lambda_{ex} = 275\text{nm}$ , 5- $\lambda_{ex} = 325\text{nm}$ , 6- $\lambda_{ex} = 308\text{nm}$ , 7- $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$ , 9- $\lambda_{ex} = 325\text{nm}$ ) (b:  $I$  and  $\lambda$  denote intensity and wavelength respectively)

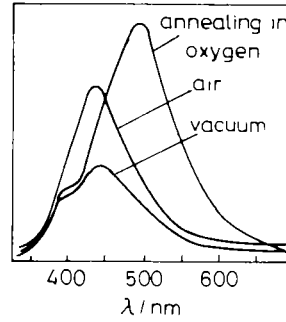


图 2 在氧含量不同的气氛中退火的 PWO 晶体的 X 射线致发射光谱

**Fig.2** XSL spectra of PWO crystals annealed in different oxygen-content atmospheres

绿发光表现似乎更活跃. S.Z.Shmurak 等<sup>[19]</sup>研究了从  $\text{PbO}:\text{WO}_3$  配比不同的熔体中生长的 PWO 晶体,发现绿发射 (500nm) 的激发谱不尽相同.  $\text{Pb}/\text{W}=1$  时激发主峰为 307nm;  $\text{Pb}/\text{W}$  偏离 1 时激发主峰都是 312nm, W 过量时,在 330nm 处还出现一个次峰. 殷之文等<sup>[20,21]</sup>发现,随着退火气氛中的氧增加, PWO 晶体的蓝发光减弱而绿发光增强,主峰红移 (见图 2). 显示出 PWO 晶体的发光与晶体本征缺陷密切相关.

大尺寸 PWO 晶体的不同部位的发光也有所不同. P.Lecoq 与 M.V.Korzhik 等<sup>[14,15]</sup>发现,提拉法生长的晶体从顶部到底部绿发光逐渐减弱而红发光却逐渐增强. 作者采用下降法生长的多数晶体的发光主峰从底部到顶部也呈现不同程度的红移,只是红移量很小<sup>[22]</sup>. 这可能与某些杂质沿晶体生长方向的规律性分布和 (或) 氧作用时间有关.

## 1.2 透射光谱

文献 [16,17,23 ~ 28] 报道了 PWO 晶体的透射光谱,但它们却不尽相同. 500nm 以下的透射光谱差异明显. 根据谱形可分为三类<sup>[23]</sup>: 第一类的透射边缘 ( $<400\text{nm}$ ) 随波长增大缓慢地增加, 350nm 左右存在吸收带; 第二类随波长增大,透射边缘迅速增加,较第一类陡峭得多,似乎不存在 350nm 吸收带; 第三类的透射曲线在 410 ~ 430nm 处有一沟谷或平台. 此类晶体往往呈浅黄色. 沟谷或平台也常存在于第一、二类中,也就是说,  $<400\text{nm}$  的透射边缘的陡峭程度与 410 ~ 430nm 处的沟谷或平台没有直接关联. M.Nikl 等<sup>[29]</sup>认为, 420nm 吸收带源于晶体中的空穴陷阱  $\text{O}^-$ , 并认为无论 +1 价或 +3 价阳离子占据  $\text{Pb}^{2+}$  格位, 还是  $\text{Nb}^{5+}$  占据  $\text{W}^{6-}$  格位, 都使晶体产生  $\text{O}^-$  缺陷, 出现 420nm 吸收带. 与此不同, A.N.Annenkov 等<sup>[30]</sup>却认为 420nm 吸收带源于电子陷阱  $\text{Pb}^{3+}$ , 而不是空穴陷阱  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^-$  只是 350nm 吸收带的根源.

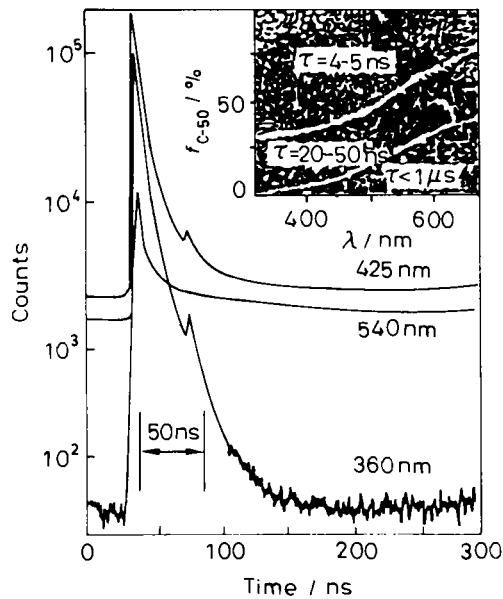


图 3 PWO 晶体的波长分辨衰减

Fig.3 Wavelength resolved scintillation decay of PWO crystal ( $f_{c-50}$  represents the fraction of different scintillation component for 50 ns gate)

#### 1.4 光输出

G.A.Alexeev 等<sup>[32]</sup>和 I.Dafinei 等<sup>[33]</sup>研究了 PWO 晶体的发光强度随温度的变化,发现在室温附近,每升高 1°C 光输出约下降 2%,显示出很强的温度猝灭. W.van Loo<sup>[5,34]</sup>研究了 PWO 晶体蓝、绿两种发射的强度对温度的依赖关系,但计算结果与实验结果差异较大.看来,要很好地解释发光的温度依赖性,须弄清发光机理.

强的温度猝灭使得 PWO 晶体的室温光输出较低.因此有人否定 PWO 晶体可以实际应用<sup>[35]</sup>. S.E.Derenzo 等发现 PWO 的闪烁特性时,光输出仅为 BGO 的 3.6%.但制成晶体后其光输出有所增加.尔后,通过提高原料纯度和优化生长条件,光输出又有了提高. M.V.Belov 等<sup>[28]</sup>测得 PWO 晶体的最大光输出为 BGO 的 6.4%.大 PWO 晶体因集光效应差和蓝发光的再吸收,其光输出比小晶体小,但可用雪崩管 (APD) 弥补光输出的不足,所以仍可使用.当然,在增加快衰减发光分量、减少慢衰减发光分量的同时提高光输出,还是很受欢迎的.

#### 1.5 辐照性能

闪烁晶体的辐照损伤主要表现为透光率下降和光输出减少.小 PWO 晶体的抗辐照损伤能力较强,经 0.1MGy 的  $\gamma$  辐照后其光输出仅下降几个百分点,大 PWO 晶体的辐照损伤较为严重,且不同部位的损伤程度不一,黄色晶体尤为突出.

在透射光谱上, PWO 晶体的  $\gamma$  辐照损伤主要表现为 420 和 600nm 附近透光率下降.它的透射光谱类型与其抗辐照能力似乎存在对应关系. E.Auffray 等<sup>[3]</sup>认为,具有第一类透射光谱的晶体受辐照后呈灰色,在 420 和 600nm 处出现新的吸收带;而具有第三类透射光谱的晶体不

除 PWO 晶体的透射光谱形状外,截止透射波长(吸收边)的变化也值得注意.通常,本征吸收边是最短的,但缺陷往往使吸收边红移.从报道的以及作者测得的众多 PWO 晶体的透射光谱来看,其截止波长并不固定,而是在 315 ~ 350nm 范围内变化.目前,尚不清楚是哪些因素或缺陷使 PWO 晶体的吸收边移动.

#### 1.3 衰减时间

PWO 晶体的发光衰减是非指数的.最初研究 PWO 晶体的闪烁特性时,由于采用 500ns 以内的时间门 (time gate),所以拟合所得的衰减时间都很短 (<30ns).采用长时间门后,发现了慢分量 (>1 $\mu$ s) 存在, M.Niki 等<sup>[12]</sup>甚至观测到 ms 级的超慢分量.

E.Auffray 等<sup>[23]</sup>发现,不同波长发射也是非指数衰减的. A.N.Belsky<sup>[31]</sup>指出:不论什么波长的发光都既有快分量又有慢分量.蓝发光的衰减较快,绿发光的衰减较慢,超慢分量主要是绿发光的贡献(图 3).慢分量和超慢分量的存在降低能量分辨率.所以应抑制绿发光以提高 PWO 晶体的时间分辨率.

但透光率较高, 抗辐照能力也较强, 剂量达 0.1 MGy 时辐照损伤趋于饱和. 我们的工作表明, 在富氧气氛中退火的 PWO 晶体的抗辐照损伤能力较高, 反映在透射光谱上是 350nm 处透光率较未退火晶体增加, 而 420nm 处透光率却较未退火晶体下降.

提高大晶体的抗辐照损伤能力是 PWO 晶体能否用于 LHC 等装置中的关键. 高密度的 PWO 晶体本身是抗辐照损伤的, 或者是可以做到抗辐照损伤的. 实际生长的晶体却不尽如意, 原因可能是存在某些可辐照诱导色心缺陷. 为消除这类缺陷, 可采用高纯原料, 优化生长工艺和后期退火以提高晶体的完整性, 或通过掺杂抑制这类缺陷的产生, 如掺  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [14] 或  $\text{La}_2\text{O}_3$  [36].

### 1.6 快恢复 (fast recovery)

辐照损伤的恢复时间是使用闪烁晶体时必须考虑的问题. 恢复太快或太慢都不行. 通常, 恢复的快慢与辐照诱导色心的稳定时间有关. 一般地, 瞬态色心对应快恢复, 亚稳态色心对应慢恢复. 色心弛豫时间愈长, 损伤的恢复愈慢. 需要防止 PWO 晶体的快恢复 [37], 而提高抗辐照损伤能力和抑制损伤快恢复似乎是一致的, 但其机制尚待研究.

## 2 PWO 晶体的结构与组成

### 2.1 相关系

目前, 已经发现并得到公认的 PWO 晶体共有 I、II、III 型三种结构. I 型即钨铅矿 (stolzite), 与白钨矿 (scheelite) 属同种结构, 既存在于自然界中又可人工合成. II 型即斜钨铅矿 (raspite), 与黑钨矿 (wolframite) 同结构, 仅存在于自然界中, 目前还不能人工合成. II 型在被加热至  $\sim 400^\circ\text{C}$  便不可逆地转变为 I 型. I 型在高压下可转变为 III 型.

L.L.Y.Chang [38] 测定了 I 型和 III 型 PWO 间的相关系, 所得二相线为明显的直线 (图 4). 若此直线可外延至常压低温, 则预示着 III 型 PWO 也能在常压下稳定存在, 只不过稳定温度较低罢了. 换言之, I 型在低温下也可能自发地转化为 III 型. I 型在低温下的结构相变, 似乎已为 N.V.Klassen 等的低温热膨胀、比热、X 射线衍射以及 Raman 散射等实验所证实, 相变的温度在 200 ~ 250K 范围内 [19,39]. 不过, 对应的相变产物是否为 III 型 PWO 尚未肯定.

最近, M.V.Korzhik 等 [15,40] 对从富 W 熔体中提拉生长的 PWO 晶体进行了精密的 X 射线衍射分析, 指出 I 型 PWO 结构虽与 scheelite 结构有关, 但并不等同, 其单胞应为简单四方而非体心四方, 空间群为  $D_{4h}^4 - P4/nnc(\text{No.125})$ , 结构参数为 [41]: 单胞尺寸  $a_0=b_0=0.7724\text{nm}$ ,  $c_0=1.209\text{nm}$ , 含 8 个  $\text{PbWO}_4$ , 其中 Pb 占据三种对称性格位  $-2a$ ,  $2b$  和  $4c$ , 占有率分别为 0.5、1 和 1; W 占据全部  $8f$  格位; O 分为两组占据一般位置 (16K), 其分数坐标  $(x, y, z)$  分别为 (0.037, 0.181, 0.086) 和 (0.653, 0.095, 0.095), 占有率分别为 1 和 0.8.

### 2.2 组分的挥发和化学计量的偏离

或许是因为合成便利和纯度易于保证, 生长 PWO 晶体通常采用 PbO 和  $\text{WO}_3$  为原料. 从公认的高温 ( $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ ) 常压下 PbO- $\text{WO}_3$  相图 (图 5) 可知, PWO 晶体是 PbO 与  $\text{WO}_3$  的摩尔比为 1:1 的化学计量化合物. 但要使晶体有这样的计量比或各部位的组成均匀一致, 却非易事, 原因是 PbO 和  $\text{WO}_3$  的高温挥发性差异很大. 由于普遍认为  $\text{WO}_3$  更易挥发, 所以在配料中总是富  $\text{WO}_3$  [14,41]. 冯锡淇根据有关文献作出的 PbO 和  $\text{WO}_3$  的蒸汽压 - 温度曲线 [10] 表明, 在相同温度下  $\text{WO}_3$  的蒸汽压比 PbO 高, 即  $\text{WO}_3$  比 PbO 更易挥发. 但令人不解的是温度低于  $1400^\circ\text{C}$  时,  $\text{WO}_3$  的蒸汽压就已达 101.3kPa, 而此时离  $\text{WO}_3$  的沸点 ( $1670^\circ\text{C}$ ) 甚远,

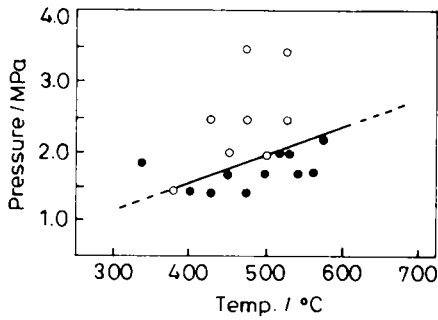
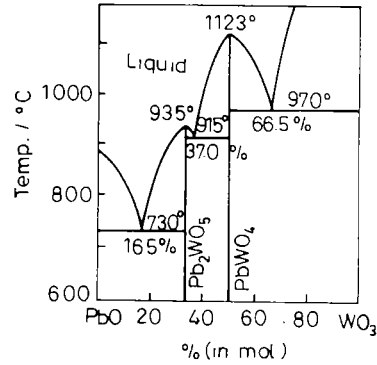


图 4 I型和III型PWO晶体的相关关系

Fig.4 Phase relations between type I and III PWO crystals

图 5 PbO-WO<sub>3</sub>系统的相图Fig.5 Phase relations in PbO-WO<sub>3</sub> system

甚至未到熔点 (1473°C). 看来,  $\text{WO}_3$  更易挥发的观点不大可信. 也有文献<sup>[42,43]</sup>指出, 同一温度下  $\text{PbO}$  的蒸汽压比  $\text{WO}_3$  高. 廖晶莹等<sup>[44]</sup>用 X 射线荧光分析了提拉生长的 PWO 晶体、坩埚内剩余熔体和炉壁附着物, 三者的结果一致:  $\text{PbO}$  比  $\text{WO}_3$  更易挥发.

组分挥发使 PWO 晶体产生化学计量偏离. 况且, 作为离子晶体, 容许 PWO 晶体在一定范围内偏离化学计量. A.B.Kulakov 等<sup>[45]</sup>的研究表明, 偏离范围很窄 ( $\text{PbO}$  与  $\text{WO}_3$  之比为 0.995 ~ 1.005). 与此相反, M.V.Korzhik 等却发现, 从富 W 熔体中提拉生长的 PWO 晶体的组成为  $\text{Pb}_7\text{W}_8\text{O}_{32-x}$  ( $x=3.2$ ),  $\text{WO}_3$  与  $\text{PbO}$  之比为 1.14, 偏离量已高达 0.14.

PWO 的晶体结构、化学计量和组分挥发性, 及其对晶体闪烁性能的影响有待深入研究.

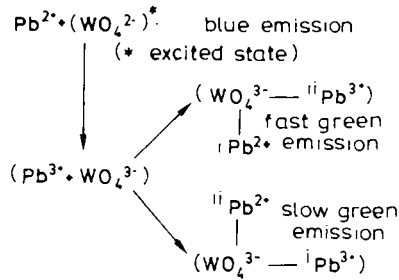
### 3 PWO 晶体的发光 (闪烁) 机理

研究表明, PWO 晶体的发光, (1) 至少包括一个蓝发光带和两个绿发光带; (2) 无论蓝发光还是绿发光都存在严重的温度猝灭; (3) 绿发光有偏振性, 而蓝发光无偏振性; (4) 蓝、绿发光都既有快衰减分量又有慢衰减分量, 而且绿发光的慢分量比蓝发光的慢分量多. 目前, 对蓝发光起源的看法比较一致, 即起源于与  $\text{Pb}^{2+}$  相连的  $\text{WO}_4^{2-}$  基团内的电荷转移跃迁, 但对绿发光的起源尚无一致看法, 归纳起来, 有三种代表性的观点.

#### 3.1 “ $\text{Pb}^{3+}-\text{WO}_4^{3-}$ ” 的观点

W.van Loo<sup>[5,34,46]</sup>认为: PWO 晶体在吸光时, 具有部分 Pb 轨道特征电子向邻近的  $\text{WO}_4^{2-}$  基团转移, 形成  $(\text{Pb}^{3+}-\text{WO}_4^{3-})$  激发态; 在退激发时, 定域在  $\text{WO}_4^{3-}$  上的电子与邻近  $\text{Pb}^{3+}$  上的空穴 (Loo 称为 electron-hole) 复合而发出绿光.

在研究了晶体发光光谱及蓝、绿光强度的温度特性后, W.van Loo 指出: PWO 晶体的发光由一个蓝带和两个衰减时间不同的绿带组成, 并把后者的产生归结于两种核自旋 (I)Pb 同位素的存在. 自然界中 Pb 有四种同位素, 即  $I=1/2$  的  $^{207}\text{Pb}$  (记为  $^{207}\text{Pb}$ ) 和  $I=0$  的  $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$  以及  $^{208}\text{Pb}$  (通记为  $^{208}\text{Pb}$ ). W.van Loo 把 PWO 晶体的发光机理简略描述为:



W.van Loo 的模型, 可以解释为什么存在两个温度特性和衰减时间都不相同的绿发光带, 并从理论上说明了绿发光的偏振性. 但将两个绿发光带归结为核自旋不同的两类 Pb 同位素超精细作用, 难以让人信服. 因为核自旋引起的能级分裂只有 meV 量级, 导致的光谱位移仅为 0.1 ~ 0.2 nm. 这与实验结果不符. 而且, 该模型没有考虑缺陷在发光方面的影响, 明显不妥.

### 3.2 “局域结构畸变”

以 N. V. Klassen 为代表的学者<sup>[4,19,41]</sup>认为, 绿发光是 I 型 PWO 晶体中局域结构畸变为 II 型 PWO 结构的结果. 主要依据是:

(1) 二价金属的钨酸盐有两种结构变体(表 2)<sup>[46]</sup>. 它们的激发光谱和发射光谱存在明显差别<sup>[4,11,45]</sup>. wulfenite 类 (II 型 PWO) 结构的  $\text{FeWO}_4$ 、 $\text{MgWO}_4$ 、 $\text{MnWO}_4$  和  $\text{CdWO}_4$  的发光都为蓝色带谱, 主峰位于 400 ~ 440nm, 相应的激发主峰位于 240 ~ 250nm 处; 而 scheelite 类 (I 型 PWO) 结构的  $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{SrWO}_4$  和  $\text{BaWO}_4$  的发光都为绿色带谱, 主峰为 500 ~ 520nm 处, 相应的激发主峰位于 290 ~ 300nm 处. 两类结构的钨酸盐的发光特点共存于 PWO 晶体中.

表 2 +2 价金属钨酸盐的结构

Table 2 Structure of some tungstate ( $\text{MeWO}_4$ ) phosphors

Radius of $\text{Me}^{2+}$ ( $\times 0.1\text{nm}$ )	Wulfenite-type structure	Scheelite-type structure
$0.66 \leq r \leq 0.97$	(Mg, Fe, Mn, Zn, Cd) $\text{WO}_4$	
$0.99 \leq r \leq 1.34$		(Ca, Sr, Ba) $\text{WO}_4$
1.20	$\text{PbWO}_4$	$\text{PbWO}_4$

(2) PWO 晶体的两种变体 (I、II 型) 的单胞体积相差仅约 0.5%, 可把 II 型视为 I 型的畸变体, 生长过程和随后的加工处理, 如解理、切割、研磨和抛光等, 可在 I 型晶体的局域内产生新相. 而 II 型的发光主峰为 520nm, 激发主峰位于 300 ~ 340nm 之间, 与 I 型的光谱部分吻合.

这种观点尚难让人完全接受. 因为无论是从低温溶液中还是从高温熔体中生长出来的 PWO 晶体都是 I 型的, X-ray 结构分析并未发现 II 型结构的包裹体; 而切割、抛光、退火以及解理等使晶体表面结构扰动所产生的新相是否为 II 型 PWO 并未确定. 另外, 表面结构的扰动未使发射光谱出现大的变化, 相应的激发光谱尽管变化较大, 但是变化都出现在  $< 320\text{nm}$  波长的范围内, 与 II 型 PWO 晶体的激发光谱相迭甚少.

### 3.3 “ $\text{WO}_3$ 缺陷”

J.A.Groenink 等<sup>[6]</sup>最早提出绿发光是孤立的  $\text{WO}_3$  基团的贡献. 据此可以解释绿发光的偏振性, 但不能说明绿发光为什么包含两个带. M. V. Korzhik 等<sup>[13]</sup>发展了这一观点, 认为晶体

中缺氧时便形成  $WO_3$  缺陷, 根据缺失的氧是与  $Pb^{2+}$  和  $W^{6+}$  相连, 还是仅与  $W^{6+}$  相连, 又分为两类缺陷, 即  $WO_3$  加上两类 F 心. 这模型似乎更合理, 既可解释绿发光的偏振性, 又可说明两个相邻绿发光带的成因. 两者产生差别的原因在于所依托的晶体结构不同. J.A.Groenink 选定的结构即普遍认定的 I 型 PWO, 空间群为  $C_{4h}^6 - I_4/a$ [47]. 而 M. V. Korzhik 认为 I 型应为另一种结构, 空间群为  $D_{4h}^4 - P4/nnc(No.125)$ [40].

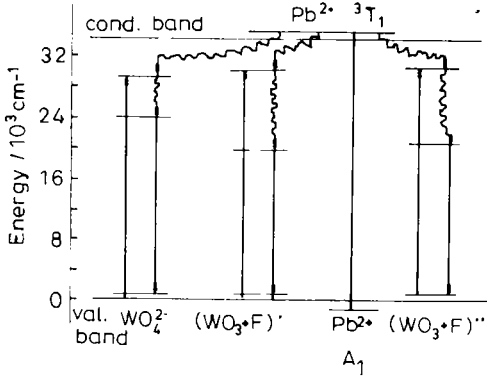


图 6 PWO 晶体中的能量转移示意图

Fig.6 Scheme of energy transfer in PWO crystal

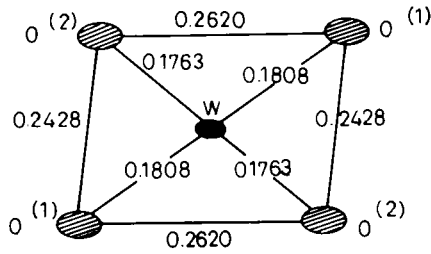


图 7 PWO 晶体中的  $WO_4$  基团 (单位: nm)

Fig.7 Schematic diagram of  $WO_4$  group in PWO crystal (unit: nm)

M.V.Korzhik 的模型及其给出的 PWO 晶体中能量转移图 (图 6) 较好地解释部分实验现象, 已为一些学者所接受. 但是, 根据 I 型 PWO 晶体结构数据 (见 2.1 节) 计算可推知: 在 M.V.Korzhik 报道的 PWO 晶体结构中,  $WO_4$  并非立体的四面体构型, 而是平面的四边形构型, 对称性为点群  $C_{2h}$ (图 7), 无  $C_3$  对称操作, 因而把具有  $C_3$  对称偏振性的两个绿发光归因于  $WO_3$  加上两个 F 心便有失妥当. 另外, PWO 晶体在氧分压较高的气氛中退火后, 以绿发光为主; 在氧分压较低的气氛中退火后却以蓝发光为主, 这也是 M.V.Korzhik 模型不能解释的.

此外, 还有一些学者持“激子”的观点 [18,48], 认为 PWO 晶体中的绿发光是激子复合所致, 但绿发光中心结构的物理图象还不够清楚.

PWO 晶体的发光很复杂, 除蓝带为本征发光外, 其余各带皆为非本征 (缺陷) 发光, 与晶体中缺陷的种类及浓度密切相关. PWO 晶体的诸多发光带, 尤其是绿发光带对晶体的闪烁性能 (如光输出、衰减常数和抗辐照损伤能力等) 影响很大. 弄清楚 PWO 晶体中各发光带, 特别是绿发光带的起源, 对于获得稳定、均匀、性能高、尺寸大的 PWO 晶体十分重要. 而研究 PWO 晶体的发光机理, 尤其是其非本征发光 (如绿发光) 的机理, 则必须进行相关缺陷 (如 Pb 亚点阵和 O 亚点阵的缺陷) 的研究.

参 考 文 献

- 1 P.Lecoq, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 348, *Scintillator and Phosphor Materials*, edited by M.J.Weber, P.Lecoq, R.C.Ruchti, C.Woody, W.M.Yen, R.Y.Zhu, (San Francisco, California, USA, Material Research Society, 1994) p.51
- 2 李培俊, 无机材料学报, 8, 385(1993)
- 3 Compact Muon Solenoid Technical Proposal, CERN/LHCC 94-38, LHCC/P1(1994)



- 4 F.A.Kroger, *Some Aspects of the Luminescence in Solids*, (Amsterdam, Elsevier, 1948) p.194
- 5 W.van Loo, *Phys.Stat.Sol.*, **a27**, 565(1975); **a28**, 227(1975)
- 6 J.A.Groenink, G.Blasse, *J.Sol.State Chem.*, **32**, 9(1980)
- 7 G. Blasse, A. Bril, *Phillips Res. Rep.*, **24**, 275(1983)
- 8 S.E.Derenzo, W.W.Moses, J.L.Cahoon, R.C.C.Perera, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **37**, 203(1990)
- 9 冯锡洪, 袁 晖. *无机材料学报*. **11**(3), 385(1996)
- 10 冯锡洪, 殷之文. *无机材料学报*. **12**(4), 1(1997)
- 11 D.L.Alov, N.V.Klassen, N.N.Kolesnikov, S.Z.Shmurak, in *Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P. Dorenbos, C.W.E.van Eijk, (Delft, The Netherlands, Delft Univ. Press, 1996) p.267
- 12 M.Nikl, K.Polak, K.Nitsch, E.Mihokov, P.Lecoq, I.Dafinei, P.Reiche. R.Uecker, O.Jarolimex. in *Proceedings of the International conference in Inorganic scintillators and Their applications*, edited by P.Dorenbos. C.W.E.van Eijk, (Delft, The Netherlands, Delft Univ.Press, 1996) p.257
- 13 M.V.Korzhik, V.B.Pavenko, V.A.Katchnov, J.-P.Peigneux, M. Poulet, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol 348, Scintillator and Phosphor Materials, edited by M.J.Weber, P.Lecoq, R.C.Ruchti, C.Woody, W.M.Yen, R.Y.Zhu, (San Francisco, California, USA, Material Research Society, 1994) p.285
- 14 P.Lecoq, I.Dafinei, E.Auffray, M.Schneegans, M.V.Korzhik, O.V.Missevtch, V.B.Pavlenko, A.A.Fedorov, A.N.Annenkov, V.L.Kostylev, V.D.Ligun, *Nucl.Instrum.Methods*, **A365**,291(1995)
- 15 M.V.Korzhik, V.B.Pavlenko, T.N.Timoschenko, V.A.Katchanov, A.V.Singovskh, A.N.Annenkov, V.A.Lingun, I.M.Solskh, J.-P.Peigneux, *Phys.Stat.Sol.* (a)**154**, 779(1996)
- 16 M.Kobayashi, M.Ishii, Y.Usuki, H.Yahagi, in *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications. Proceeding of the " CRYSTAL 2000 " International Workshop*, edited by F.De. Notaristefani, P.Lecoq, M.Schneegans, (Chamonix, France, Editions Frontieres, 1992) p.375
- 17 M.Kobayashi, M.Ishii, Y.Usuki, H.Yahagi, *Nucl.Instrum. Methods*, **A333**, 429(1993)
- 18 S.G.Nedei'ko, A.S.Voloshinovskii, M.O.Krisjuk, Z.T.Moroz, M.V.Pashkovskii, in *Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P.Dorenbos, C.W.E.van Eijk, (Delft, The Netherlands, Delft Univ.Press, 1996) p.263
- 19 S.Z.Shmurak, N.V.Klassen, A.V.Gurov, A.A.Kolchin, N.T.Konovalov, V.N.Schekoldin, N.S.Sidoron, V.V.Sinitsyn, B.S.Red'kin, S.I.Rybchenko, in *Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P.Dorenbos, C.W.E.van Eijk (Delft, The Netherlands. Delft Univ.Press, 1996) p.253
- 20 Z.W.Yin, Z.L.Xue, *Proc. in Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P.Dorenbos, C.W.E.van Eijk (Delft, The Netherlands. Delft Univ.Press. 1996) p.490
- 21 张明荣, 胡关钦, 李培俊, 徐 力, 殷之文. 凝聚态光学性质的研究和进展 (8), 陈良尧. 褚君浩. 郭建根编. (上海. 复旦大学出版社, 1996) p.141
- 22 上海硅酸盐研究所 PWO 组. 钨酸铅闪烁晶体 X 射线致发光光谱总结材料 (1997)
- 23 E.Auffray, I.Dafinei, F.Gautheron, O.Lafond Puyet, P.Lecoq, M.Schneegans, in *Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P.Dorenbos, C.W.E.van Eijk, (Delft, The Netherlands, Delft Univ.Press, 1996) p.282
- 24 L.V.Miasoedov, V.I.Selivanov, I.V.Sinitsin, V.D.Torokov, L.L.Nagornaya, Y.Ia.Vostresov, I.A.Tupitsina, in *Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Proceeding of the " CRYSTAL 2000 " International Workshop*, edited by F.De.Notaristefani, P.Lecoq, M.Schneegans, (Chamonix, France, Editions Frontieres, 1992) p.437
- 25 R.Y.Zhu, D.A.Ma, H.B.Newman, CMS TN/95-157, CALT-68-1973
- 26 R.Oeder, A.Scharmann, D.Schwabe, B.Vitt, *J.Cryst.Growth*, **43**, 537(1978)
- 27 I.Dafinei, E.Auffray, P.Lecoq, M.Schneegans, in *Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.348, Scintillator and Phosphor Materials*, edited by M.J.Weber, P.Lecoq, R.C.Ruchti, C.Woody, W.M.Yen, R.Y.Zhu, (San Francisco, California, USA, Material Research Society, 1994) p.99

- 28 M.V.Belov, E.G.Devitsin, V.A.Kozlov, L.S.Popov, S.Y.Potashov, V.A.Nefedov, B.I. Zadneprovsky. in *Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P.Dorenbos, C.W.E.van Eijk, (Delft, The Netherlands, Delft Univ.Press, 1996), p.270
- 29 M.Nikl, K.Nitsch, J.Hybler, J.Chval, P.Reiche, Phys.Stat.Sol., (b)**196**, K7(1996)
- 30 A.N.Annenkov, A.A.Fedorov, Ph.Galez, V.A.Kachanov, M.V.Korzhik, V.D.Ligun, J.M.Moreau, V.N.Nefedov, V.B.Pavlenko, J.-P.Peigneux, T.N.Timoshchenko, B.A.Zadneprovskh, Phys.Stat.Sol., (a)**156**, 493 (1996)
- 31 A.N.Belsky, V.V.Mikhailin, A.N.Vasil'ev, I.Dafinei, P.Lecoq, C.Pedrini, P.Chevalliver, P.Ohez, P.Martin, Chem.Phys. Lett., **243**, 552(1991)
- 32 G.A.Alexeev, F.Binon, A.V.Dolgoplov, S.V.Donskov, A.A.Fyodorov, V.A.Kachanov, V.Yu.Khodyrev, M.V.Korzhik, V.A.Medvedev, O.V.Missevich, J.-P.Peigneux, Yu.D.Prokoshkin, P.M.Shagin, A.V.Singovsky, V.L.Solovianov, S.M.Stepoushkine, V.P.Sugonyaev, J.P.Vialle, Nucl.Instrum.Methods, **A364**, 307(1995)
- 33 I.Dafinei, E.Auffray, P.Lecoq, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol.348, *Scintillator and Phosphor Materials*, edited by M.J.Weber, P.Lecoq, R.C.Ruchti, C.Woody, W.M.Yen, R.Y.Zhu, (San Francisco, California, USA, Material Research Society, 1994) p.99
- 34 W.van Loo, J. Lumin., **20**, 221(1975)
- 35 G.Blasse, IEEE Trans. Nucl.Sci., **38**, 30(1981)
- 36 M.Kobayashi, Y.Usuki, M.Ishii, T.Yamawa, K.Hara, M.Tanka, M.Nikl, K.Nitsh, " *Improvement in scintillation characteristics of PbWO<sub>4</sub> scintillating crystals by La-doping* ". in *Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, (1997, in press)
- 37 *CERN 4th ECAL Week*, Crystal Session, Nov., 1996, Geneva
- 38 L.L.Y.Chang, J.Amer.Ceram.Soc., **54**(7), 357 (1971)
- 39 N.V.Klassen, S.Z.Shmurak, I.M.Shmyt'ko, A.B.Kulakov, G.A.Emel'chenko, B.S.Red'kin, A.V.Kosenko, S.I.Rybchenko, I.B.Savchenko, V.V.Sinizin, A.F.Gurov, in *Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P.Dorenbos, C.W.E.van Eijk,(Delf, The Netherlands, Delf Univ.Press,1966) p.475
- 40 M.V.Korzhik, in *Proceedings of The International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P.Dorenbos, C.W.E.van Eijk, (Delft, The Netherlands, Delft Univ.Press, 1996) p.241
- 41 E.Auffray, I.Dafinei, P.Lecoq, M.Schneegans, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **135**(1 ~ 4), 343(1995)
- 42 В. А. Рабинович, З. Я. Хавин 著, 尹承烈等译, 简明化学手册, (北京, 化学出版社, 1983)
- 43 O.Kubaschewski, C.B.Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., (Oxford, Pergamon Press, 1979)
- 44 廖晶莹, 沈炳孚, 邵培发, 殷之文, 无机材料学报, **12**(4), 286 (1997)
- 45 A.B.Kulakov, B.C.Red'kin, A.V.Kosenko, G.A.Emevchenko, N.V.Klassen, " *Polymorphism of Pb<sub>2</sub>WO<sub>5</sub> and PbWO<sub>4</sub> compounds* ", preprint (1994)
- 46 W.van Loo, D.J.wolterink, Phys.Lett., **47**, 83(1974)
- 47 J.Leciejewicz, Zeit.fur Krist., **121**, 158(1965)
- 48 M.Springis, V.Tale, I.Tale, M.Barboza Flores, L.L.Nagornaya, in *Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*, edited by P.Dorenbos, C.W.E.van Eijk, (Delft, The Netherlands, Delft Univ.Press,1996) p.303