

# 用 EXAFS 方法研究钨酸铅晶体的缺陷结构\*

冯锡淇<sup>1,1)</sup> 朱文亮<sup>1</sup> 吴忠华<sup>2</sup> 谢亚宁<sup>2</sup>

1 (中国科学院上海硅酸盐所,高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

2 (中国科学院高能物理研究所,北京同步辐射装置 北京 100039)

**摘要** 钨酸铅晶体具有很强的结构敏感性,导致复杂的缺陷现象. 本研究试从微结构的角度阐明钨酸铅晶体的退火过程和异价离子掺杂机制. 实验方法包括光吸收谱(以及红外谱),阻抗谱,X 射线光电子能谱,和 EXAFS 分析. 其中 EXAFS 信号能够给出配位原子种类,数量和距离等结构信息,可以发挥十分重要的作用. 简述了 2002 年度北京同步辐射装置 EXAFS 工作站上完成的钨酸铅晶体缺陷研究工作中取得的主要结果.

**关键词** 钨酸铅晶体 微结构 EXAFS 测量

## 1 引言

钨酸铅晶体( $\text{PbWO}_4$ ,简称 PWO)是欧洲核子物理研究中心正在建设的大型强子对撞机 LHC 中核心部件晶体电磁量能器用的闪烁材料. 近年来 PWO 晶体生长技术和质量控制虽已取得很大进展,但人们对其色心吸收的结构起因和杂质效应等方面的认识仍不很清楚,主要原因是 PWO 的闪烁性能显示出很强的结构敏感性,其缺陷现象十分复杂.

与绝大多数闪烁晶体不同,在生成态(as-grown)的 PWO 晶体中存在一个本征吸收带,峰值约 350nm,它是导致 PWO 辐照损伤的主要原因<sup>[1]</sup>. 进一步的研究还发现,退火或异价离子掺杂都会导致本征吸收带的改变,进而影响其辐照硬度,乃至发光性能. 实验发现,当具有 350nm 本征吸收带的纯 PWO 在 640℃空气中退火后,该吸收带增强;740℃退火后继续增强;而在 840℃退火后,这一趋势发生逆转;350nm 吸收带开始减弱;920℃退火后进一步减弱,直至 1040℃退火后,350nm 吸收带消失. 1999 年 Kobayashi 报导,掺入  $\text{La}^{3+}$  离子可以有效消除 350nm 本征吸收带,从而增强晶体辐照硬度<sup>[2]</sup>. 此后不久,我们在  $\text{La}^{3+}$ :PWO 晶体中观察到典型的介电弛豫现象,并把它归因于  $\text{La}^{3+}$  进入 Pb 位,并与铅空位形成偶极缔合缺陷 $[2(\text{La}^{3+}\text{Pb})^{\cdot-}\text{V}_{\text{Pb}}]^{\cdot}$ <sup>[3]</sup>. 这

一结果不仅清楚证明了 PWO 晶体中铅空位  $\text{V}_{\text{Pb}}$  的存在,而且表明 PWO 的缺陷结构及其电荷补偿机制可以通过异价离子掺杂的方法加以改变.

PWO 是一种非化学计量配比化合物,在生长过程中 PbO 的挥发使生成态的 PWO 晶体中存在相当浓度的铅空位  $\text{V}_{\text{Pb}}$  和氧空位  $\text{V}_{\text{O}}$ . 在低掺  $\text{La}^{3+}$  浓度情况下,  $(\text{La}^{3+})^{\cdot}$  以  $\text{V}_{\text{Pb}}$  作为电荷补偿,降低了铅空位和氧空位的浓度差,抑制了 350nm 本征吸收带. 当掺入的  $\text{La}^{3+}$  浓度增加,由于 PWO 的 Scheelite 结构可以容纳的  $\text{V}_{\text{Pb}}$  数量是有限的,因此晶体中将出现新的电荷补偿机制. 特别是在对掺杂晶体进行退火处理条件下,情况将更为复杂. 研究结果表明,在中等掺杂浓度范围内,间隙氧离子  $\text{O}_i$  在这些过程中将扮演十分关键的角色. 但是 PWO 晶体中  $\text{O}_i$  的浓度也是有限的,而实验发现 PWO 可以容纳 10mol% 以上的  $\text{Re}^{3+}$  离子并保持 Scheelite 结构. 因此,在甚高浓度  $\text{La}^{3+}$  掺杂情况下的电荷补偿机制将是一个十分有趣的问题.

综上所述,为了深入了解 PWO 晶体中的缺陷类型,产生条件,缺陷间的转化及其与杂质离子的相互作用规律,我们从微结构的角度对 PWO 的缺陷现象进行了系统的研究. 实验方法包括光吸收谱以及红外谱,阻抗谱,X 射线光电子能谱(XPS)和 EXAFS 分析. 重点阐明了钨酸铅晶体的退火过程和异价离子

\* 国家自然科学基金(50172054),北京同步辐射装置经费资助

1)E-mail:xqfeng@summ.shenc.ac.cn

掺杂机制. 与此同时,我们还完成了 PWO 晶体中本征缺陷和非本征缺陷的计算机模拟,模拟得到的结果与实验结果是一致的,它们相互验证,相互补充.

EXAFS 是研究物质结构、近邻原子作用的重要手段,是进行晶体中局域结构量化分析的有效手段. 可以得到近邻原子种类,配位数和原子间距等重要的结构信息. 因此,它在 PWO 晶体微结构研究中可以发挥十分独特的作用. 我们尝试在 PWO 晶体中间隙氧离子和  $\text{La}^{3+}$  掺杂机制的研究中进行 EXAFS 分析,并获得了一些结果,本文对此作简要介绍.

## 2 实验

实验用的 PWO 晶体由 5N 的  $\text{PbO}$  和  $\text{WO}_3$  按化学计量配比在铂坩埚中以提拉法生长. 对于掺  $\text{La}^{3+}$  晶体,熔体中  $\text{La}_2\text{O}_3$  的配料浓度分别为 100ppm, 1.0mol% 和 2.5mol%, 样品的退火都是置于空气中,退火时间为 6 小时,在自制的管式炉中进行,退火过程由微机系统控制.

EXAFS 实验是在北京同步辐射实验装置 4W1B 光束线 XAFS 工作站上进行的. 储存环电子能量为 2.2GeV,平均电流束为 50mA. 使用双平面  $\text{Si}(111)$  单色器. 以透射法在室温下测试粉末样品上 W 的 L3 吸收边 10207eV 的 EXAFS 谱. 实验数据采用 BSRL 自编的 EDAPN 程序,W-O,Pb-O 键的背散射振幅和相移使用 FEFF 软件包计算而得.

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 PWO 退火过程中间隙氧离子的浓度变化规律

PWO 中的氧离子有很高的扩散速率,而且它常常作为电荷补偿者参与电荷平衡过程. PWO 本征缺陷的计算机模拟结果表明 PWO 在含氧气氛中退火是缺陷的氧化还原过程,低温退火时氧进入晶格填充氧空位,而高温退火(约  $> 600^\circ\text{C}$ )晶体中将产生间隙氧离子  $\text{O}_i$  (Frankel 缺陷对)<sup>[4]</sup>.

对一组分别在  $740^\circ\text{C}$ ,  $840^\circ\text{C}$  和  $1040^\circ\text{C}$  退火处理的 PWO 晶片的 XPS 测试表明,退火后除原有的 PWO 晶体中 530eV 的  $\text{O}1s$  光电子峰之外,还出现了一个峰值为 531eV 的新峰,它是由晶体中的间隙氧离子  $\text{O}_i$  产生,其强度在  $740^\circ\text{C}$  和  $840^\circ\text{C}$  之间达到极大值;而在  $1040^\circ\text{C}$  退火的样品中,它大大降低. 这说明在退火过程中间隙氧离子经过了从产生,到持续

增强,到降低,并趋于消失这一变化过程.

表 1 纯的生成态和退火后的 PWO 由 EXAFS 测量得到的结构参数

样品 PWO	W 的配位数	W - O 距离/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$ *
生成态	4.0	1.77	0.0019
840°C 退火	4.6	1.77	0.0025
1040°C 退火	4.2	1.77	0.0024

\*  $\sigma^2$  为 Debye-Waller 指数,描述样品的无序度.

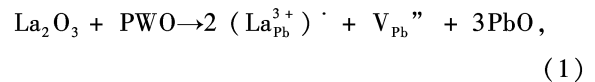
$\text{O}_i$  的这一变化规律又得到 EXAFS 实验结果的证实. 表 1 为一组生成态和退火后的纯 PWO 的 EXAFS 测量所得到的结构参数. 从表 1 看出,生成态的 PWO 中 W 的第一配位数为 4.0 即 W 周围有 4 个配位氧原子,表明 W-O 原子保持着四面体结构.  $840^\circ\text{C}$  退火后,W 原子的配位数增加到 4.6,样品的无序度也略有增加,配位数的增加可认为是间隙氧的贡献. 而在  $1040^\circ\text{C}$  退火后 W 的配位数又降到 4.2,这说明间隙氧从晶体中逸出,与 XPS 的结果相一致.

上面所得到的退火过程中间隙氧离子的变化规律能够很好地解释了引言中提到的纯 PWO 中 350nm 本征色心吸收带在退火过程中的变化规律,以及 Senguttuvan 报导的退火对 PWO 晶体发射光谱的影响实验结果<sup>[5]</sup>. 因为 Shi 等提出纯 PWO 的绿光中心可能是由富氧的“ $\text{WO}_4 + \text{O}_i$ ”基团产生的<sup>[6]</sup>.

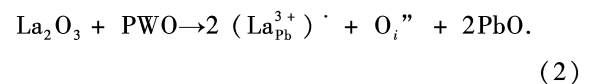
### 3.2 间隙氧离子在掺杂 PWO 电荷补偿方式中的作用

按照 PWO 非本征缺陷的计算机模拟结果<sup>[7]</sup>,在低浓度情况下,以  $\text{La}^{3+}$  为例,最可能的电荷补偿方式如下;

(1)  $\text{La}^{3+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$ , 以  $V_{\text{Pb}}$  作为电荷补偿:



(2)  $\text{La}^{3+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$ , 以  $\text{O}_i$  作为电荷补偿:



计算结果表明,(1)式中  $\text{La}^{3+}$  的溶解能为  $-6.51\text{eV}$ , 而(2)式中则为  $-2.73\text{eV}$ . 这说明,虽然(1)式是最择优的取代方式,但(2)式和(1)式的反应能差别不大,在适当条件下,(2)式也将发生. 其中(1)式的取代方式也得到了阻抗谱测试结果所证实. 当掺杂浓度增加,情况将发生变化. 由于 PWO 的 Scheelite 结构所能容纳的铅空位浓度是有限的,因此当  $\text{La}^{3+}$  浓度持续增加,晶体中将出现(2)式所示补偿方式.

事实上,这一现象已经在退火处理的  $\text{La}^{3+}:\text{PWO}$  和  $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$  中观察到<sup>[8]</sup>. 进一步,我们希望知道,在生成态的高掺  $\text{La}^{3+}$  的 PWO 中是否存在(2)式所示的补偿方式? 为此,我们选了一个生成态的 2.5mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的 PWO 晶体进行 EXAFS 测量,并与生成态的纯 PWO 作比较,如表 2 所示.

表 2 生成态的 2.5mol%  $\text{La}:\text{PWO}$  和纯 PWO 由 EXAFS 测量得到的结构参数

样品	W 的配位数	W-O 距离/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$
纯 PWO	4.0	1.77	0.0019
2.5mol% $\text{La}:\text{PWO}$	4.4	1.77	0.0025

W 原子的配位数由纯 PWO 中的 4.0 增加到掺杂样品的 4.4,与纯 PWO 经 840℃ 退火相似. 由于  $\text{La}^{3+}$  的离子半径 1.16Å 与  $\text{Pb}^{2+}$  相近,故而不可能进入间隙位置. 因此,增加的配位数最可能来自间隙氧离子的贡献. 此外,对 2.5mol%  $\text{LaPWO}$  经 850℃ 空气中退火后所得到的结果示于表 3. 退火后 W 的配位数略有增加,即  $\text{O}_i$  浓度升高,这与阻抗谱测试结果一致.

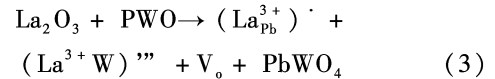
表 3 2.5mol%  $\text{La}:\text{PWO}$  退火前后由 EXAFS 测量得到的结构参数

样品	W 的配位数	W-O 距离/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$
生成态	4.4	1.77	0.0019
850℃ 退火	4.5	1.77	0.0025

### 3.3 高掺 $\text{La}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体中的自补偿机制

研究表明,PWO 晶体点阵对  $\text{La}^{3+}$  离子有极高的容纳能力,在高达 15mol% 的掺杂浓度下仍能保持

原有的 Scheelite 结构. 但是,对于进入 PWO 点阵的高浓度  $\text{La}^{3+}$  离子,已有的电荷补偿者  $\text{V}_{\text{pb}}$  和  $\text{O}_i$  的浓度却是有限的. 那么,高掺杂晶体将以何种方式达到新的电荷平衡? 根据 PWO 晶体的结构和缺陷化学,我们提出了如下的补偿机制;



亦即部分  $\text{La}^{3+}$  进入 W 位形成  $(\text{La}_w^{3+})''$ , 并以一个 Pb 位  $\text{La}$ ,  $(\text{La}_{\text{pb}}^{3+})'$  和一个氧空位  $\text{V}_o$  达到电荷平衡. 这意味着,在高掺  $\text{La}^{3+}$  的 PWO 晶体中可能出现  $\text{La}^{3+}$  的自补偿机制,类似于局部的 dimer 结构. 为了检验上述补偿机制的可能性,我们完成了 3 个  $\text{La}^{3+}:\text{PWO}$  样品的 XPS 测量 100ppm, 1mol% 和 2.5mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . 在后面两个  $\text{La}^{3+}:\text{PWO}$  中,我们观察到 PWO 中的 La3d 的光电子峰显示出双峰,源于其不同的自旋电子态  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$ , 而此二峰又各自分裂成两个谱峰,这归因于  $\text{La}^{3+}$  进入 PWO 中不同的点阵环境而产生的化学位移. 同时,拟合的双峰面积差别并不很大,接近 1:1,这意味着(3)式所示的反应可能发生<sup>[9]</sup>. 事实上,在高掺杂晶体中出现自补偿离子对并非个例,在  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[10]</sup> 和  $\text{LiNbO}_3$ <sup>[11]</sup> 中都曾观察到.

但是,考虑到  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{W}^{6+}$  在电荷数和离子半径上的巨大差异,对于  $\text{La}^{3+}$  能否进入 W 位仍然是一个需要小心求证的问题. 我们相信,EXAFS 应能给出更多的信息. 最近我们和香港浸会大学合作,在台湾新竹同步辐射实验室进行  $\text{La}^{3+}$  的荧光法 EXAFS 实验,已得到初步结果,分析工作仍在进行中.

### 参考文献 (References)

- HAN Bao-Guo, FENG Xi-Qi et al. J. Appl. Phys., 1999, **86**: 3571—3575
- Kobayashi M, Usuki Y et al. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., 1997, **A399**: 261—266
- HAN Bao-Guo, FENG Xi-Qi et al. J. Appl. Phys., 1998, **84**: 2831—2834
- LIN Qi-Sheng, FENG Xi-Qi et al. Phys. Rev. B, 2001, **63**: 13415, 1—6
- Senguttuvan N, Ishii M et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, **39**: 5134—5138
- SHI Chao-Shu, WEI Ya-Guang et al. Chem. Phys. Lett., 2000, **328**: 1—4
- LIN Qi-Sheng, FENG Xi-Qi. J. Phys.: Condens. Matt., 2003, **15**: 1963—1973
- LI Wen-Sheng, TANG Tong-Bao et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2001, **40**: 6893—6895
- ZHU Wen-Liang, FENG Xi-Qi et al. Phys. Stat. Sol. (a), 2002, **193**: 211—216
- JAVED M et al. J. Am. Ceram. Soc., 1975, **78**: 421—428
- Donnerberg H, Tomlinson S M et al. Phys. Rev. B, 1992, **44**: 4877—4883

## EXAFS Study of Defect Structure in PbWO<sub>4</sub> Single Crystals \*

FENG Xi-Qi<sup>1;1)</sup> ZHU Wen-Liang<sup>1</sup> WU Zhong-Hua<sup>2</sup> XIE Ya-Ning<sup>2</sup>

1 (The State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

2 (Beijing Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** The greatly structure-sensitive characteristic of lead tungstate crystals (PWO) results in a complex defect phenomena inside. This research aims to clarify the mechanism of the annealing process and the doping mechanism of heterovalent ion doping in PWO from a viewpoint of microstructure-analysis. A variety of experiments were performed, including optical absorption spectroscopy, impedance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and EXAFS analysis. Among them, EXAFS plays an important role for the availability to provide such structural informations as surrounding species, coordination number, and atomic distance. We report here the results of the defect-investigation in PWO crystals, conducted on the EXAFS experimental station of BSRL in 2002.

**Key words** lead tungstate crystals, microstructure, EXAFS measurement

---

\* Supported by NSFC(50172054) and BSRF

1) E-mail: xqfeng@summ.shenc.ac.cn