

文章编号: CN31-1363(2000)02-0193-07

钨酸铅 (PbWO_4) 闪烁晶体的结构研究进展

林奇生, 冯锡淇

(中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料开放实验室, 上海 200050)

摘要: 介绍近年来在钨酸铅闪烁晶体结构研究方面所取得的进展, 表明钨酸铅晶体结构具有结构多型性和非化学计量配比特征, 说明了晶体结构这一因素在钨酸铅晶体研究中的重要性。

关键词: 钨酸铅; 闪烁晶体; 晶体结构

中图分类号: O 723 **文献标识码:** A

1 引言

钨酸铅 (PbWO_4 , 以下简称 PWO) 是应用于欧洲核子研究中心 (CERN) 正在建设的大型强子对撞机 LHC 中的闪烁晶体材料^[1~3]。基于这一背景, 自 1994 年以来, PWO 成为各国竞相研究的热点。主要是研究其发光机制, 辐照损伤机理和掺杂效应等方面的问题, 核心问题是对 PWO 晶体中存在的影响闪烁性能的缺陷态进行深入研究, 以期在此基础上通过优化生长条件, 掺杂或后期处理等工艺提高晶体的闪烁性能, 达到新一代电磁量能器对闪烁晶体提出的严格要求。除此之外, PWO 还在光电子性能方面具有相当的潜力。研究表明, PWO 的闪烁性能和光电子性能与晶体结构存在着密切的联系。尽管目前 PWO 晶体的结构已大致清楚, 但仍存在不少分歧, 而且迄今为止尚未有人对 PWO 的晶体结构及其与晶体性能的关系作较全面的评述。鉴于 PWO 晶体结构的重要性和它的复杂性, 本文就有关 PWO 晶体结构研究的近期进展作一简述。

2 理想晶体的结构

至今, 理想的 PWO 晶体的结构已发现有三种: 钨铅矿 (Stolzite)、斜钨铅矿 (Raspite)、以及高压下的钨酸铅晶体, 分别记为 I、II、III 型。表 1 列出了这三种晶体的结晶学数据。目前已在实验上合成 I 和 III 型晶体, 而 II 型晶体仅存在于自然界中。

最初的钨铅矿结构数据是于 1943 年用 X 射线粉末衍射得到的^[4]。此后, 陆续有人对它的结构进行测定, 如 Leciejwicz 认为它与 CaWO_4 、 CaMoO_4 、 PbMoO_4 的结构一样, 属白钨矿 (Scheelite) 结构, 只是形式上把相应的原子进行替换^[5]。图 1(a) 是根据文献^[5]的数据作出的单胞结构图, 晶体中 W 和 Pb 分别占据乌科夫 4a 和 4b 位置, 具有 S_4 对称性。整个晶体结构可以看作是孤立的 WO_4^{2-} 四面体被 Pb^{2+} 连成的三维结构。与 Pb^{2+} 邻近的八个氧形

收稿日期: 1999-04-12, 收到修改稿日期: 1999-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59732040)

作者简介: 林奇生, 男, 1972 年生, 博士研究生

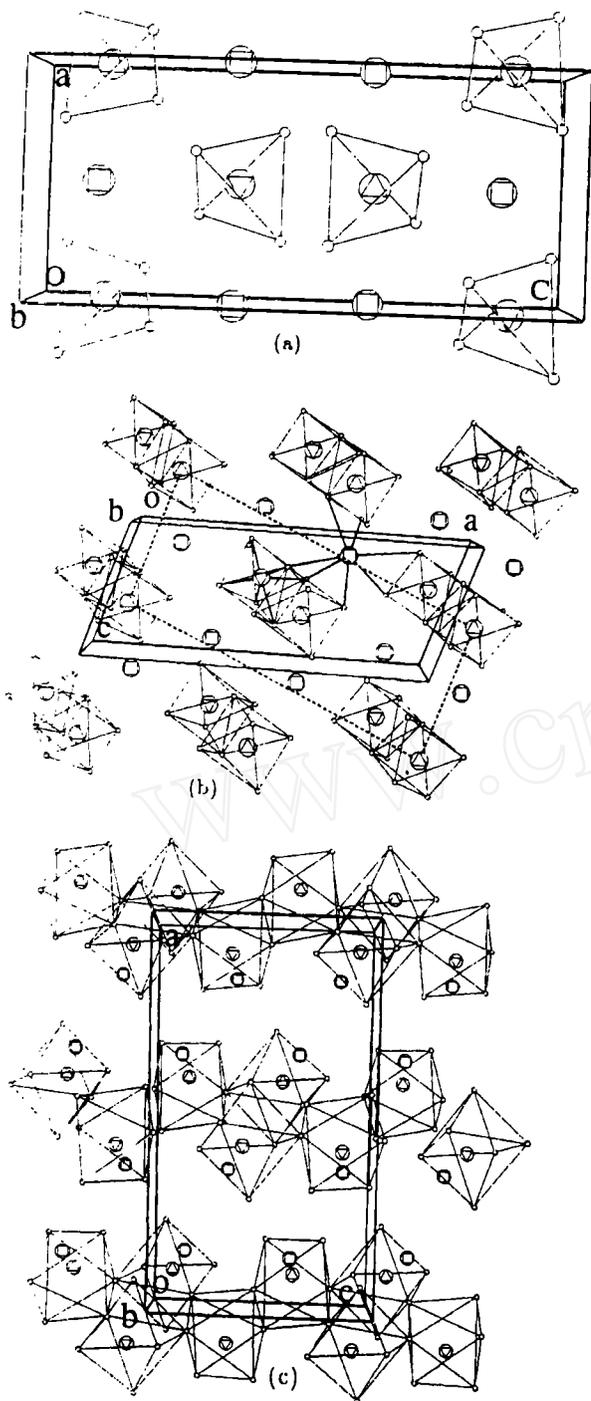


图 1 不同类型的 PWO 的晶体结构图

Fig. 1 Structure of different type PWO crystals

(a) Type I; (b) Type II; (c) Type III. Fig. (b) is quoted from reference 12. Small circles represent O atoms, large circles with square inscribed represent Pb and with triangle W atom

成不规则的 PbO_8 多面体。后来, Sleight^[6] 给出了不同的粉末数据, 但相差不大。直到 1985 年, Hazen 等才首次得到了它的单晶结构数据^[7]。最近, Moreau 等人^[8] 用 CAD-4 四圆衍射仪测得 PWO 的单晶数据, 给出更为精确的结构。从 Moreau 的数据可知, 晶体中 WO_4^{2-} 实际上呈沿 c 轴稍微压扁的四面体, 它和 Pb^{2+} 所处的环境一样, 具有 D_{2d} 对称性。

斜钨矿属于黑钨矿 (Wolframite) 结构。Shaw 等^[9] 人最初对它的结构及其与 I 型结构的关系做了简单的描述。后来, Fujita 等人用 X 射线单晶衍射法进行了仔细分析^[10]。图 1(b) 给出了它沿 b 方向的投影图, 以及它与 Scheelite 结构的关系。从图可知, Pb^{2+} 已不再是八配位, W^{6+} 也不再是四配位, 而分别是七配位和六配位。沿 b 方向, 相邻的 WO_6 八面体通过共用边形成链, Pb^{2+} 再把这些链连成三维结构。无论是 Pb^{2+} 还是 W^{6+} , 它们的位置对称性都降低了, 因而整个晶体的对称性也随之降低。

图 1(b) 中两种不同类型的结构关系可由下式表示: $a_r = -b_s + c_s$, $b_r = a_s$, $c_r = b_s$ (r 表示 Raspite, s 表示 Scheelite)。比较这两种结构不难发现, 尽管它们的体积相差很小, 约 0.53%, 但 Pb 和 W 的配位情况却变化很大, 而 O 在晶体中的堆积情况可看作不变。Fujita 由此推测, I 可以转变为 II 型, 但 II 不能转变为 I 型。

Chang 测定了 I 型和 III 型 PWO 间的相关系, 并指出 III 型晶体的存在范围^[11]。后来, Richter 等首次在高压条件下由 I 型 PWO 晶体制得 III 型 PWO 晶体^[12], 图 1(c) 是其沿 b 方

方向的投影示意图. 晶体中 W⁶⁺ 为六配位, WO₆ 为变形的八面体, 相邻的 WO₆ 形成沿 *c* 方向伸展的链, 但 Pb²⁺ 与近邻的八个 O 配位成键, 形状极不规则.

Ishii 等指出, PWO 晶体中存在 (101) 和 (011) 解理面^[13]. 也就是说, 它沿这两个面容易发生滑移而形变. 笔者通过比较这三种类型晶体的结构发现, 若 I 型晶体在 (011) 平面内受如图 2 所示的作用力, 形变后所形成的可能是 II 型晶体; 类似地, 在 (101) 平面内发生形变后, 则与 III 型晶体的结构可能等同 (见图 2).

表 1 三种理想 PWO 晶体的结晶学数据

Table 1 Structural parameters of different type PWO crystals

		I	II	III
Space group		I4 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /n
Cell constants/Å	a	5.456(2)	13.555(11)	12.709(5)
	b		4.976(2)	7.048(3)
	c	12.020(2)	5.561(3)	7.348(3)
$\beta/(\circ)$			107.63(7)	90.57
<i>Z</i>		8	4	8
<i>D_c</i> /g·cm ⁻³		8.12	8.45	9.19
Reference		5, 8	10	12

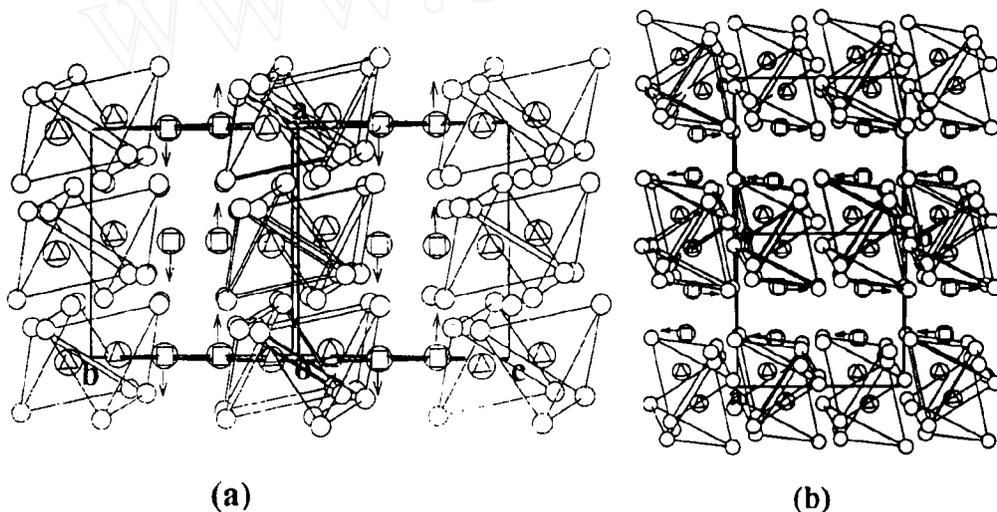


图 2 I 型 PWO 晶体沿垂直于 (011) 和 (101) 平面方向的结构投影图

Fig. 2 Projection perpendicular to (011) and (101) plane

(a) (011); (b) (101)

3 含有缺陷的 PWO 晶体结构

在真实的 PWO 结构中, 除了以上描述的理想晶体结构外, 由于其具有一定的非化学计

量组份偏离, 晶体中存在着大量的缺陷态, 它们会对晶体结构产生影响. 包含大量点缺陷的 PWO 晶体结构表征是研究晶体性能与结构之间关系的关键问题. 因为生长过程中 PbO 挥发严重, 常规生长的 PWO 晶体通常被认为是缺铅的. 尽管其中存在着大量的铅空位, 但其浓度还不足以使其涉及的结构变体在 X 射线衍射结构分析中显示出来.

为此, Korzhik^[8,14] 等专门从缺铅熔体中生长了钨酸铅晶体, 利用 X 射线单晶衍射技术作了精密的结构分析, 发现了类白钨矿 $Pb_7W_8O_{(32-x)}$, 该物质的晶体学参数见表 2. 这种结构与 Scheelite 结构相关联, 见图 3. 晶体中 W 占据八面体位置, 三种不同结晶学位置的 Pb 占据四面体位置. 由于 Pb(1) 位置的空间占有率为 0.50, O(2) 位置的空间占有率为 0.80, 通常认为 PWO 晶体中存在 V_{Pb} 和 V_o 空位. 这似乎从结构上为 Nikl 等^[15,16] 提出的 Pb^{3+} 和 O^- 的存在找到了最直接的证据. 此后的大量研究论文都以此为依据, 对 PWO 晶体色心的结构起源进行了探索研究^[17~19]. 需要着重指出的是以上结果是在专门生长缺铅严重的样品中得到的, 常规生长的 PWO 晶体中情况是否与此相似, 是值得商榷的.

紧接着, Moreau 等又通过中子衍射实验对此晶体的结构重新进行研究, 发现类白钨矿中 Pb 和 W 的排列方式是不稳定的, 认为它的结构式应为 $Pb_{7.5}W_8O_{32}$, 空间群 P-4, 晶体中有四种不同结晶学位置的 Pb, 铅空位来源于 Pb(4), 但具体的原子坐标还未见报道^[20,21]. 最近, 笔者对类白钨矿 $Pb_7W_8O_{(32-x)}$ 的结构数据进行分析, 发现 Pb(1) 和 O(1) 原子的温度因子异常 (见表 2), 这说明它们的空间位置或占有率可能是不正确的; 同时, 根据 Brown 提出的公式^[22] 对 Pb(2) 原子的价键计算的结果是 0.3, 与它的常规价态 +2 相差甚远. 可见, 晶体结构是否为 $Pb_7W_8O_{(32-x)}$ 确是值得怀疑的.

表 2 $Pb_7W_8O_{32-x}(x=3.2)$ 的结晶学数据
Table 2 Structural data of $Pb_7W_8O_{32-x}(x=3.2)$

Cell parameters: $a=b=7.719(2)/\text{\AA}$		$c=12.018(2)/\text{\AA}$			Space group: P4/nnc(No. 126)	
Atom	Site	x	y	z	Occupancy	$B/\text{\AA}$
W	8f	0	0	0	1.0	0.3
Pb(1)	2a	0.25	0.25	0.25	0.5	2.1*
Pb(2)	2b	0.25	0.25	0.75	1.0	0.7
Pb(3)	4c	0.25	0.75	0.75	1.0	0.9
O(1)	16k	0.037	0.181	0.086	1.0	0.3*
O(2)	16k	0.653	0.095	0.096	0.8	2.0

Note: * represents that temperature factors are abnormal, see the text

Annekov 等人认为常规生长的晶体, 由于熔体化学计量比的偏离, 主要是缺铅, 可能在晶体的某些部分暂时发生或系统发生点结构缺陷, 从而导致析晶时出现两个相, 即纯白钨矿和类白钨矿两相固溶体. 他在这里所指的类白钨矿的结构起初是 $Pb_7W_8O_{(32-x)}$ ^[23], 后来修正为 $Pb_{7.5}W_8O_{32}$ ^[20,21].

上文提到 Scheelite 和 Raspite 型晶体的原胞体积相差如此之小, 甚至可以把 Raspite 结构看作是 Scheelite 结构的畸变^[24]. 因此, 以 Klassen 为代表的学者认为, 常规生长的晶体中存在局域的结构畸变^[25~27], 即在晶体的生长过程中或随后的处理过程中 (机械加工, 退火等), 由于点阵的扰动 (组份变化、杂质引入等) 都有可能使部分 I 型 PWO 晶体转变为 II 型

晶体, 从而形成一定浓度微小尺寸的 Raspite 结构微区, 以第二相形式存在于晶体中. 这一假设似乎已得到热膨胀、X 射线衍射、比热和 Raman 散射等一系列实验的证实^[25], 但是这种观点尚未得到广泛认同, 有待于更多实验的证实.

4 PWO 闪烁晶体性能与晶体结构的关系

众所周知, 晶体结构与晶体性能有着十分密切的关系. 如前所述, PWO 晶体的闪烁性能显示出强烈的结构敏感性^[28]. 因此, 只有在对晶体结构的细节清楚了解的基础上, 才能正确阐明这些现象的微观根源, 分析它的机理, 帮助解决所存在的问题. 下面以 PWO 晶体色心模型和发光机理为例说明精确的晶体结构信息在 PWO 晶体研究中的重要性.

4.1 晶体结构对 PWO 晶体色心吸收谱的影响

研究表明, 辐照诱导色心是引起 PWO 辐照损伤的主要原因^[29]. 一般地, 色心吸收谱可以由三个至四个独立的高斯型吸收带很好地拟合, 它们是 350、400 和 530nm 或 350、420、527~577nm 和 670~710nm. 按照 Nikl 的意见, 它们分别对应于 Pb^{3+} 空穴心, O^- 空穴心以及 F 和 F^+ 心, 但实验上至今未观察到与上述空穴心对应的 ESR 讯号^[30]; 而且根据刚刚得到的 PWO 能带结构数据^[31], PWO 中可能不存在如 Pb^{3+} 和 O^- 形式的纯空穴心, 而具有较复杂的结构. 最近, 我们研究了 PWO 纯晶体色心吸收谱的偏振特性, 结果表明 400nm 吸收带的强度与偏振方向无关. 这意味着与该吸收带对应的色心所处的晶格位置具有很好的空间对称性. 根据上文所列出的晶体结构数据, 认为 400nm 吸收带可能对应处于 PWO 晶体中 Pb(1) 位置的类空穴心 (hole-like centre)^[32]. 这一例子能够说明晶体结构对于构建 PWO 晶体色心模型的重要性. 至于 350nm 吸收带和 530nm 吸收带的偏振特性及其与晶体结构的关系, 将在另文中讨论.

4.2 发光机理与晶体结构的关系

绝大多数二价钨酸盐晶体材料在室温下显示很强的蓝绿色发光, 衰减常数一般为微秒级; PWO 则例外, 室温发光较弱, 但具有纳秒级的快发光分量. 这与它们不同的发光机理有关^[33~35]. 但从另一个角度来说, 二价钨酸盐晶体按照阳离子半径的大小, 存在 Scheelite 和 Raspite 两种结构变体^[24](表 3), 而 PWO 中则二种结构类型都存在. 比较 CaWO_4 、 CaMoO_4 、 PbMoO_4 和 I 型 PWO 晶体的晶体数据可知, 相应的金属原子所占据的空间位置都是等同的, 不同的只是氧原子的位置存在微小的差异^[4~8, 36~41], 这种差异会影响正负离子间的相互作用, 如轨道耦合和键价等, 但它是否会影响它们的发光机制? 这有待更深入的研究.

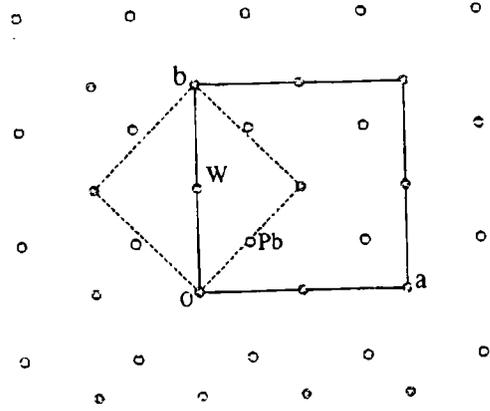


图 3 类白钨矿和白钨矿晶体的关系示意图

Fig. 3 Relationship between scheelite-like and scheelite PWO crystals, followed Ref.[8]

表 3 不同钨酸盐的结构类型
Table 3 Structural type of different tungstates

Ion radius/Å	Scheelite	Wolframite
$0.55 \leq r \leq 0.97$		(Mg, Fe, Mn, Zn, Cd)WO ₄
$0.99 \leq r \leq 1.34$	(Ca, Sr, Ba) WO ₄	
1.20	PbWO ₄	PbWO ₄

实验结果表明, PWO 晶体的发光, 除本征的蓝发光外, 还存在具有 C₃ 偏振性的绿发光. Groenink 以普遍认定的 I 型晶体结构为依据, 提出绿发光起源于 WO₃ 基团的贡献^[42]. 据此可以解释它的偏振性, 但不能解释为什么绿发光有两个发光带. Korzhik^[43] 认为晶体缺氧时形成 WO₃ 缺陷, 根据所缺失的氧是与 Pb²⁺ 和 W⁶⁺ 相连, 还是只与 W⁶⁺ 相连, 分为两类缺陷, 即 WO₃ 加上两类 F 心, 较好地解释了上述实验现象. 但是, 张明荣^[44] 等已注意到类白钨矿中的 WO₄²⁻ 并非四面体构型, 而是平面四边形构型, 也即基团中并无 C₃ 对称性, 这样把具有 C₃ 对称性的两个绿发光归因于 WO₃ 加上两个 F 心是不妥的. 暂且不管这些说法正确与否, 它们从另一个角度说明了发光机理与晶体结构有着十分密切的关系.

5 结论

本文对有关钨酸铅理想晶体结构和缺陷晶体结构的研究进行评述, 并说明了晶体结构知识在 PWO 晶体性能研究过程中的重要性. 如文中所述, 目前理想 PWO 的晶体结构已基本清楚, 但是对于实际的 PWO 晶体, 即在含有缺陷的情况下, 晶体结构的某些细节尚不清楚, 因此, 更为精细和深入的晶体结构研究是十分必要的.

参考文献:

- [1] Kobayashi M, et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys.*, 1993, **A333**: 429-433.
- [2] Lecoq P, et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys.*, 1995, **A365**: 291-298.
- [3] Zhu R Y, et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys.*, 1996, **A376**: 319-334.
- [4] Sill é n L. G, et al. *Ark. Kemi. Mineralogi Geologi.*, 1943, **17A**, No. 4.
- [5] Leciejewicz J. *Z Kristallogr.*, 1965, **121**: 158-164.
- [6] Sleight A W. *Acta. Cryst.*, 1972, **B28**: 2899-2902.
- [7] Hazen R M, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 1985, **46**: 253-263.
- [8] Moreau J M. *J. Alloys Compd.*, 1996, **238**: 46-48.
- [9] Shaw R, et al. *Amer. Min.*, 1995, **40**: 933-934.
- [10] Fujita T, et al. *Acta. Cryst.*, 1977, **B33**: 162-164.
- [11] Chang L L Y. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971, **54** (7): 357-358.
- [12] Richter P W, et al. *Acta. Cryst.*, 1976, **B32**: 928-929.
- [13] Ishii M, et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys.*, 1996, **A376**: 203-207.
- [14] Korzhik M V, et al. *Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95. The Netherlands: Delft University Press*, 1996. 241-247.
- [15] Nikl M, et al. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1996, **96**: K7-K10.
- [16] Nikl M, et al. *Mater. Sci. Forum.*, 1997, **239-241**: 271-274.

- [17] Nikl M, et al. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 5758–5762.
- [18] Baccaro S, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1997, **164**: R9–R10.
- [19] Baccaro S, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1997, **160**: R5–R6.
- [20] Annakov A N, et al. *CMS Note*, 1998, **041**.
- [21] Annakov A N, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1998, **170**: 47–62.
- [22] Brown I D, et al. *Acta Cryst.*, 1985, **B41**: 244–247.
- [23] Annakov A N, et al. *CMS Note*, 1997, **055**.
- [24] Alov D C, et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95. The Netherlands: Delft University Press, 1996. 267–269.
- [25] Klassen N V, et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95. The Netherlands: Delft University Press, 1996. 475–482.
- [26] Kröger F A. *Some Aspects of the Luminescence of Solid*, Elsevier, Amsterdam, Chap. 3, 1948.
- [27] Shmurak S G, et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95. The Netherlands: Delft University Press, 1996. 253–256.
- [28] 冯锡淇等 (FENG Xi-Qi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (4): 1–8.
- [29] Zhu R Y. *CMS ECAL Meeting*. CERN, Geneva. June, 22, 1995.
- [30] Laguta V V, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1998, **10**: 7293–7302.
- [31] Zhang Y, et al. *Phys. Rev.*, 1998, **B57**: 12738–12750.
- [32] Han B G, Feng X Q, et al. *Submitted to Solid state Communications*.
- [33] Van Loo W, et al. *Phys. Lett.*, 1974, **47A**: 83–84.
- [34] Belsky A N, et al. *18th Crystal Clear Collaboration Meeting*, CERN. May, 1995, Geneva.
- [35] Lecoq L, et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys.*, 1995, **A365**: 291–298.
- [36] Allan Zalkin, et al. *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**: 501–504.
- [37] Kay M I, et al. *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**: 504–506.
- [38] Erdogan Gürmen, et al. *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**: 1093–1097.
- [39] Deshpande V T, et al. *J. Mater. Sci.* 1972, **7**: 255–256.
- [40] Suryanarayana S V, et al. *Curr. Sci.*, 1972, **41**: 837–840.
- [41] Frank N, et al. *Power Diff.* 1989, **4**: 220–222.
- [42] Groenink J A, *J. Sol. State Chem.*, 1980, **32**: 9–20.
- [43] Korzhik M V, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1996, **154**: 779–788.
- [44] 张明荣等. 材料研究学报, 1998, **12** (2): 113–122.

Progress on the Studies of Structure in PWO₄ Scintillation Crystals

LIN Qi-Sheng, FENG Xi-Qi

(Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: This paper presents the introduction of recent progress on the studies of structure in lead tungstate crystals. The results demonstrate the polymorphous and non-stoichiometric characters and the importance of structure in researching of lead tungstate crystals.

Key words lead tungstate; scintillation crystals; crystal structure