

变价元素铋掺杂钨酸铅晶体辐照损伤的研究*

梁玲 顾牡¹⁾ 段勇 马晓辉 刘峰松 吴湘惠 邱隆清 陈铭南

(同济大学物理系 上海 200092)

廖晶莹 沈定中 张昕 官波 薛炫萍

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

徐炜新 王景成

(上海金属功能材料重点实验室 上海 200940)

摘要 采用剂量为 4Mrad 的 γ 射线辐照 Bridgman 法生长的未掺杂和掺铋钨酸铅晶体,研究了辐照前后晶体的透射光谱、X 射线激发发射光谱(XSI)的变化.利用正电子湮没寿命谱(PAT)和 X 光电子能谱(XPS)的实验手段,对钨酸铅晶体辐照前后的微观缺陷进行了研究,并对其抗辐照损伤性能及微观机理进行了初步探讨.研究表明,铋掺杂使得晶体中的正电子捕获中心和低价氧浓度下降;辐照后,未掺杂晶体中正电子捕获中心浓度下降,低价氧浓度上升,掺铋晶体则出现了与之完全相反的情况,正电子捕获中心浓度上升,低价氧浓度下降.提出掺铋钨酸铅晶体中铋的掺杂辐照前主要以 Bi^{3+} 占据 V_{Pb} 的形式存在,辐照使变价元素铋发生 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{5+}$ 的变价行为, Bi^{5+} 可以替代 W^{6+} 格位并使得晶体内部分 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 根团形成 $(\text{BiO}_3 + V_o)^-$.

关键词 掺铋钨酸铅晶体 辐照损伤 微观缺陷 正电子湮没寿命谱 X 光电子能谱

1 引言

新型闪烁晶体钨酸铅(PbWO_4)因其密度高、辐照长度短和发光衰减时间快等特点,被确定为欧洲核子研究中心(CERN)正在建造的大型强子对撞机(LHC)上紧凑型 μ 介子圆筒探测器(CMS)的电磁量能器(ECAL)材料^[1,2]. LHC 装置是一台起高能、高流强的大型强子对撞机,亮度高达 $10^{34}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 数量级,所使用的探测装置将经受大剂量辐照,而 ECAL 正好处于电磁级联簇射能量淀积的最大区域,预计该量能器的 γ 辐射剂量水平可达 10Mrad/y、中子辐射剂量水平可达 $10^{13} \sim 10^{14}$ 快中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{y}$ ^[3,4]. 因此对 PbWO_4 晶体的辐照硬度要求极高.理想 PbWO_4 晶体本征上抗辐照能力强^[5,6],而非优化条件下生长

的 PbWO_4 晶体的抗辐照损伤性能离实际需要尚有一定的距离.研究 γ 辐照引起的 PbWO_4 晶体性能变化及损伤机制,可以为改善 PbWO_4 晶体的性能提供依据,是研制高精度 ECAL 的一个重要课题.

通过电子束、 γ 射线和 64MeV 质子束等束流辐照实验都证实 PbWO_4 晶体的辐照损伤仅归因于电磁相互作用^[4].热及快中子流($10^{14}/\text{cm}^2$)的实验已表明,没有发现特定的中子损伤^[7].大量的实验研究发现, PbWO_4 晶体经不同剂量(直至 1Mrad)的 γ 射线辐照后,未发现发射光谱形状及衰减时间出现有意义的改变,这意味着 PbWO_4 晶体的闪烁机制未因辐照而受到影响.但由于辐射在其内部会形成一些色心而引起对光的吸收^[8],使晶体的透明度变差,从而使闪烁光的光产额有所减少,因此会影响量能

2002-11-15 收稿

* 国家自然科学基金(19774043),高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划、上海市教育委员会重点学科研究项目、曙光计划(02SG 19)和青年教师项目(01QN18)资助

1) E-mail: muguk@online.sh.cn

器的能量响应特性和工作性能。Klassen^[9]则认为大剂量辐照能在晶体中产生新的结构缺陷(点缺陷及复合缺陷)。Shmurak^[10]观察到大剂量 γ 射线辐照(1—10Mrad)引起 PbWO_4 激发光谱有意义的改变,特别是这种改变与晶体组分变化引起的作用相似。此外,这一看法似乎还得到红外光谱测量结果的支持。Bazhenov^[11]研究了大剂量的 γ 射线辐照(10Mrad)对红外光谱的影响,观察到 PbWO_4 经辐照后,与 WO_4^{2-} 四面体离子运动对应的声子模未受扰动,而出现了一些新的低能局域模,分别在130,85和 60cm^{-1} ,这被认为是由于辐照引起的 Pb^{2+} 离子的移动,造成局部对称性的破坏,导致新的振动模产生。上述结果意味着大剂量 γ 射线辐照可能影响 PbWO_4 晶体的闪烁机制,因此,需要对其进行较为详尽的研究。

研究任何一种晶体的辐照损伤机理往往都相当困难,因为辐照损伤常常是一个复杂的过程,同时包含多种因素,然而将晶体的本征辐照损伤与由杂质或缺陷等因素引起的辐照损伤加以区分又是十分重要的。就 PbWO_4 晶体而言,所观察到的辐照损伤主要是由杂质和缺陷引起的^[12],其主要例证是其饱和现象^[8]。在铕(Eu)掺杂的许多磷化物中,辐照能够引起Eu的化合价发生变化($+3 \rightarrow +2$)^[13],选用变价元素铋(Bi)的三氧化物(Bi_2O_3)作为掺杂剂生长 PbWO_4 晶体,并研究掺铋 PbWO_4 晶体中铋的变价行为对晶体辐照损伤的影响。

采用剂量为4Mrad的 γ 射线辐照Bridgman法生长的未掺杂和掺铋 PbWO_4 晶体,并对其进行比照研究。通过透射光谱、X射线激发发射光谱(XSL)的测试,研究辐照前后晶体透射和发光性能的变化情况。并运用正电子湮没寿命谱(PAT)和X光电子能谱(XPS)实验,对掺铋 PbWO_4 晶体辐照前后内部的微观缺陷进行了比较深入的研究,对掺铋 PbWO_4 的抗辐照损伤性能及微观机理进行了初步探讨。

2 实验工作

2.1 样品准备

实验用 PbWO_4 晶体由中国科学院上海硅酸盐研究所提供。用纯度为99.99%的 PbO 和 WO_3 粉末,按照 $\text{PbO}:\text{WO}_3 = 1:1$ 的摩尔比配制原料生长,生

长方法是改进的布里奇曼(Modified Bridgman)法。掺杂晶体样品中Bi以三氧化物形式引入,掺杂浓度为200ppm。用于X射线激发发射谱、正电子湮没寿命谱和X光电子能谱测试的样品尺寸均为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$,用于透射谱测试的样品尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 20\text{mm}$ 。所有晶体均六面抛光,晶体生长的完整性良好,并严格控制其中缺陷和杂质含量。

以中国科学院上海原子核研究所 ^{60}Co 射线源作为辐照源对晶体样品辐照,辐照总剂量为 $(4 \pm 5\%)\text{Mrad}$,剂量率为 0.7Mrad/h 。为了避免天然光影响,辐照结束后,样品用黑纸包裹,测量时再在暗室去掉黑纸。辐照后原本无色透明的 PbWO_4 晶体出现不同程度的损伤,其中未掺杂晶体变成浅棕色,掺铋样品则为深棕褐色。

2.2 实验测试

采用日本岛津生产的UV-365型紫外-可见-红外分光光度计测得晶体的光学透过率。透射光谱的测量范围为300—800nm,扫描速度为慢速($180\text{nm}/\text{min}$),仪器分辨率达到 0.1nm 。

X射线激发发射光谱采用中国科学院上海硅酸盐研究所研制的X射线激发荧光光谱仪测定,该装置主要由F30III-2型X射线激发源和光谱的分光检测两个部分构成。X射线管为W靶,它的工作电压和电流分别为80kV和4mA。仪器的分光部分采用国产的44W平面光栅单色仪,仪器分辨率达到 0.3nm 。探测器采用R456型侧窗式光电倍增管,工作电压为2kV,记录仪的扫描速度为 $6\text{cm}/\text{min}$,测量的波长范围为200—700nm。测量时晶体用Teflon包裹,仅露出一个出光面对准单色仪的入光孔。

正电子湮没寿命谱实验使用美国EG&G公司的Ortec快-快符合系统进行。用 ^{60}Co 源对谱仪的分辨率进行定标,采用双高斯拟合得到其分辨函数为 $214.1\text{ps}(71.5\%)$, $301.2\text{ps}(28.5\%)$ 。正电子源是将 $^{22}\text{NaCl}$ 水溶液滴在 $1.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 的Mylar膜上并覆盖同样的膜构成,考虑源效应影响,实验中通过标准Si片正电子湮没寿命谱测量,获得寿命谱中含有寿命和强度分别为 $390\text{ps}(12.2\%)$ 和 $1600\text{ps}(0.3\%)$ 的两种源成分,其影响在具体实验的数据处理中予以扣除。以三明治方式将正电子源夹于两个相同条件的样品中间,每个寿命谱的累积计数达 10^6 个。

X光电子能谱实验使用英国VG公司的MICRO-LAB MK II多功能表面分析仪进行,采用15kV、300W Mg K α X射线源(1253.6eV),分析室真空度达 1.33

$\times 10^{-7}$ Pa. 测试结果采用 C_{1s} (峰位 284.6eV) 定标, 对 $PbWO_4$ 样品的 O_{1s} 束缚能谱进行记录, 并用 ORIGIN 软件对该能谱进行三高斯解谱.

3 实验结果

3.1 透射光谱测量

由透射光谱(图 1 所示)可以看出, 辐照前的掺铋样品与未掺杂晶体相比, 透射率的改善主要体现在透射截止波长的形状陡立和 350nm 吸收带的抑制, 而波长大于 415nm 的透过率却有所降低.

测试晶体的透射光谱可以来衡量晶体的辐照损伤. 辐照后, 未掺杂晶体的透过率在 370—630nm 波段内有所下降, 特别是 410—550nm 之间下降较多; 而掺铋样品出现了严重的辐照损伤, 透射性能很差, 在 330—580nm 波段内出现了强烈的吸收带.

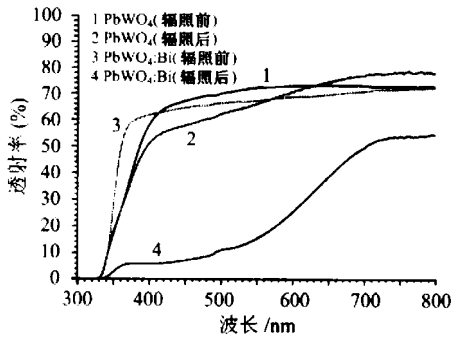


图 1 未掺杂 $PbWO_4$ 和掺铋 $PbWO_4$ 晶体透射谱

3.2 X 射线激发发射光谱测量

$PbWO_4$ 晶体的发射光谱如图 2 所示. 从辐射前样品的谱形来看, 未掺杂晶体的发光主峰为 435nm, 次主峰在 405nm 左右; 而掺铋样品的发射光谱谱形发生变化, 在 395nm 和 430nm 附近出现发光峰, 485nm 以上波长范围内的积分面积相对减弱, 发光主要为蓝光带. 从辐照后的谱形可以看出, 未掺杂样品的发光效率有所下降, 谱形发生一些变化, 主发

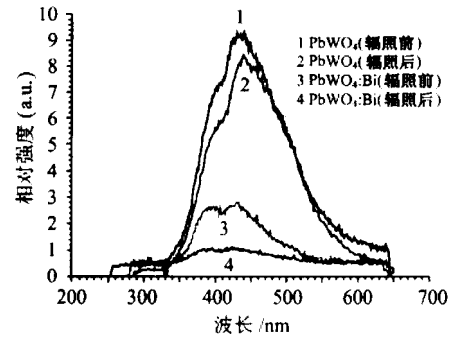


图 2 未掺杂 $PbWO_4$ 和掺铋 $PbWO_4$ 晶体发射谱

光峰峰位移至 445nm, 次发光峰峰位基本上无变化; 而掺铋样品的发射光谱勉强能够测到, 可以认为是辐照后晶体中产生大量的色心, 发光受到很大程度的抑制, 这与 330—580nm 波段的色心吸收有关.

3.3 正电子湮没寿命谱测量

正电子湮没寿命谱能够提供十分有用的有关物质相结构的信息, 是研究材料中缺陷变化的有效手段^[14]. 当材料中存在正离子空位缺陷时由于带有等效负电荷, 便能够吸引正电子, 使正电子不再自由扩散, 而是被束缚在缺陷中湮没, 这就是所谓正电子捕获现象. 缺陷中平均电子密度较低, 于是正电子寿命就较长. 测量的正电子寿命能反映材料中缺陷的大小和种类. 另一方面, 若缺陷浓度越高, 则正电子被捕获的几率越大, 相应地长寿命成分在寿命谱中所占的相对强度也越大, 于是长寿命成分的相对强度能反映缺陷的浓度.

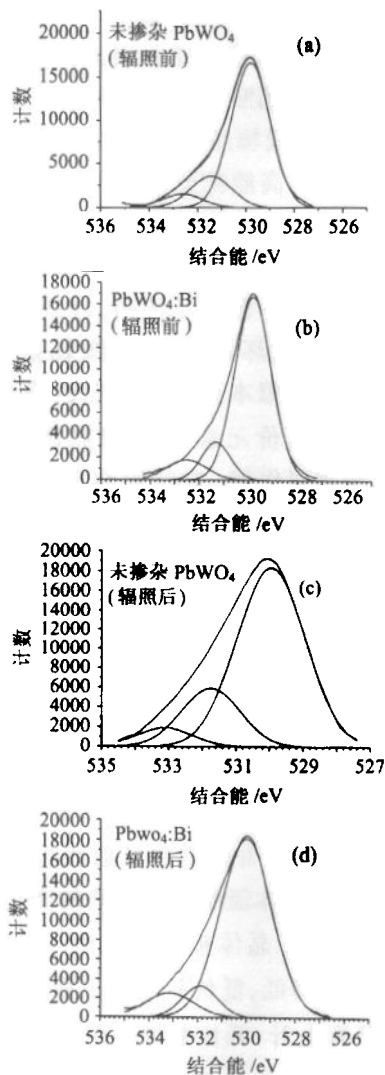
表 1 给出了 $PbWO_4$ 晶体正电子湮没寿命谱的实验结果. 表中 κ 为缺陷对正电子的捕获率, 由式 $\kappa = I_2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})$ 求得. $\tau_1 = 1/(\lambda_f + \kappa)$, 其中 λ_f 为正电子在 $PbWO_4$ 晶体中的自由湮没率, 与缺陷无关. τ_2 反映了正电子在 $PbWO_4$ 晶体缺陷中的湮没寿命, I_2 为缺陷寿命所占成分. 由表 1 可以看出, 辐照前, 相对于未掺杂晶体而言, 掺铋样品 κ 变小, τ_2 变大, 且 I_2 变小, 意味着缺陷对正电子的捕获能力

表 1 正电子湮没寿命测试结果

Sample	χ^2	τ_1/ps	τ_2/ps	$I_1(\%)$	$I_2(\%)$	κ/ps^{-1}
$PbWO_4$ 辐照前	1.091	176.2	367.8	75.0	25.0	0.074
$PbWO_4:Bi$ 辐照前	1.052	192.6	382.8	76.4	23.6	0.061
$PbWO_4$ 辐照后	1.156	184.0	383.6	78.7	21.3	0.060
$PbWO_4:Bi$ 辐照后	1.212	195.2	376.6	75.6	24.4	0.060

表 2 PbWO₄ 样品 O_{1s} 的 XPS 谱解谱结果比较

Sample	Binding energy/eV			Percent of the peak area(%)		
	Peak1	Peak2	Peak3	I ₁	I ₂	I ₃
PbWO ₄ 辐照前	529.8	531.4	532.6	75.8	17.2	7.0
PbWO ₄ :Bi 辐照前	529.8	531.3	532.5	78.1	12.6	9.3
PbWO ₄ 辐照后	530.0	531.8	533.1	73.3	20.4	6.2
PbWO ₄ :Bi 辐照后	530.0	531.9	533.2	79.8	9.8	10.3

图 3 PbWO₄ 样品 O_{1s} 的 XPS 解谱结果

减弱,缺陷态寿命变长,反映缺陷浓度的长寿命成分的相对强度有所降低,即暗示 Bi 掺杂 PbWO₄ 晶体中的负电中心浓度减少. 掺铋样品 κ 值的大小在辐照前后基本相近, τ_2 略有降低, I_2 略微增大,意味着缺陷态寿命稍微变短,辐照后的负电中心浓度略有增加. 而辐照后的未掺杂晶体发生了较大的变化, κ 变小, τ_2 变大,且 I_2 变小,反映出辐照后未掺杂晶体中的负电中心浓度减少.

3.4 XPS 测试

由局域电荷补偿机制, PbWO₄ 晶体中负电中心的存在可能使其邻近的氧离子显示出低价态,即可能存在低价氧 $[O^{x-} (-2 < x < 0)]^{[15]}$. 因此研究 PbWO₄ 晶体中氧元素价态的变化,有助于了解晶体中缺陷态浓度的变化. 通过 XPS 的测量可以获得 PbWO₄ 晶体中氧价态变化的信息.

解谱结果(图 3 所示)得到的 PbWO₄ 晶体 O_{1s} 光电子能谱中含有 3 个峰位. 文献调研得到表面吸附氧峰位为 532.6 eV^[16], 因此 Peak3 高能峰可能是样品表面吸附氧; Peak1 低能峰含量较高,可以认为是 PbWO₄ 晶体规则 $(WO_4)^{2-}$ 根团中氧的 O_{1s} 光电子束缚能峰; Peak2 束缚能峰略高于 Peak1, 可以认为它是略被氧化的氧,即低价氧.

由表 2 可以看出: PbWO₄ 晶体 O_{1s} 谱的 3 个峰位 (Peak1, Peak2, Peak3) 比较接近, 位于 531 eV 附近; 辐照前掺铋样品中的低价氧含量相对于未掺杂晶体有所降低, 辐照后低价氧的含量发生了变化, 未掺杂晶体的低价氧含量高于辐照前, 掺铋样品的低价氧含量与辐照前相比则降低很多.

4 结果分析

实验室常规生长的 PbWO₄ 晶体, 由于熔体化学计量比的偏离, 在生成态的 PbWO₄ 晶体中, 存在一定数量的 V_{Pb} 和 V_O . 并且 $V_{Pb} > V_O$ ^[17]. 除部分 V_{Pb} 和 V_O 能够相互补偿外, 多余的 V_{Pb} 必然将导致晶体中负电荷的富集, 正电子湮没实验结果中正电子捕获中心浓度的变化信息将主要反映晶体中 V_{Pb} 的变化信息. 为了维持晶体的电荷平衡, 晶体中除存在 $V_{Pb} - V_O$ 空位对外, V_{Pb} 的存在将诱导低价氧 $[O^{x-} (-2 < x < 0)]$ 的出现, O_{1s} 的 XPS 测量结果可以直接获得 PbWO₄ 晶体中氧价态的变化信息. 比较掺铋 PbWO₄ 晶体与未掺杂晶体之间及其辐照前后的正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 XPS 分析结果, 结

合辐照前后透射谱、X 射线激发发射谱的光谱分析,可以得到一些有用的结果.

变价元素铋(Bi)位于元素周期表第六周期 VA 主族,外层电子构型为 $[\text{Xe}6s^26p^3]$. 作为氮族元素,它的主要氧化数为 +3 和 +5. Bi 原子 4f 和 5d 能级均被填满,容易失去 3 个 p 电子或是失去 3 个 p 电子后再失去 2 个 s 电子,导致掺铋 PbWO_4 晶体辐照损伤严重的原因正是它的辐射变价行为. PbWO_4 晶体中, Pb 原子和 W 原子的电负性分别为 1.80 和 1.70, 而 Bi 原子的电负性为 2.02; Pb^{2+} 和 W^{6+} 离子半径分别为 0.120nm 和 0.060nm, 而 Bi^{3+} 的离子半径为 0.108nm, Bi^{5+} 离子半径为 0.074nm¹⁸. 考虑 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 以及 Bi^{5+} 和 W^{6+} 的价态、电负性和离子半径的关系,认为在掺铋 PbWO_4 晶体中辐照前存在 Bi^{3+} 替代 Pb^{2+} 格位而辐照后则有 Bi^{5+} 替代 W^{6+} 格位的可能. 若以 PbWO_4 晶体中的主要缺陷类型为依据,再佐以正电子湮没实验和 O_{1s} 的 XPS 结果分析,可以对辐照前后掺铋 PbWO_4 晶体的微观缺陷进行研究.

辐照前,考虑 Bi^{3+} 替代正常的 Pb^{2+} 格位,即在晶体的生长过程中 Bi^{3+} 的掺入将使更多的 Pb^{2+} 排出. Bi^{3+} 替代正常的 Pb^{2+} 格位时会产生正电荷过剩的情况,这可导致 V_{pb} 增加,与正电子湮没实验得到的结果不符,故可以排除掺铋 PbWO_4 晶体中 Bi^{3+} 替代 Pb^{2+} 格位的可能. 再来考虑 Bi^{3+} 占据 V_{pb} 的情况, Bi^{3+} 对 V_{pb} 的占据导致晶体中 V_{pb} 浓度减少, V_{pb} 浓度的降低使其诱导的低价氧浓度也将下降. 所以根据辐照前掺铋 PbWO_4 晶体的正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 XPS 分析结果,可以认为晶体中杂质离子 Bi^{3+} 将占据晶体中的 V_{pb} 而不是替代 Pb^{2+} 格位.

辐照后掺铋 PbWO_4 晶体的正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 XPS 分析结果表明, V_{pb} 浓度上升和低价氧浓度下降. 若铋以 Bi^{5+} 的形式取代晶体中的 W^{6+} 而占据其位置,即 Bi^{5+} 替代 W^{6+} 格位形成 Bi_w^{5+} . Bi_w^{5+} 的存在可能使得晶体内部分 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 根团被替换成 $(\text{BiO}_4)^{3-}$, $(\text{BiO}_3 + \text{O})^{2-}$, $(\text{BiO}_3 + \text{V}_o)^{-}$, $(\text{BiO}_3 + \text{F}^+)^{2-}$ 或 $(\text{BiO}_3 + \text{F}^+)^{3-}$ 的形式. 分析发现,只有 $(\text{BiO}_3 + \text{V}_o)^{-}$ 相对于 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 表现出正电性,可诱导 V_{pb}

浓度上升,与正电子湮没实验结果相一致. 同时, $(\text{BiO}_3 + \text{V}_o)^{-}$ 的局域正电性还可诱导低价氧浓度下降,同样与掺铋 PbWO_4 晶体中 O_{1s} 的 XPS 测量结果相符. 所以根据正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 XPS 分析结果,辐照后的掺铋 PbWO_4 晶体中 Bi^{5+} 可以替代 W^{6+} 格位并使得晶体内部分 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 根团形成 $(\text{BiO}_3 + \text{V}_o)^{-}$.

PbWO_4 晶体中存在两种色心:晶体生长过程和后期热处理过程中由化学变化引入的固有色心,和由高能粒子或射线辐照而感生的属物理过程的辐照诱导色心^[19]. γ 射线辐照过程中晶体瞬态色心的产生有 3 个过程: i) 高能粒子或射线辐照使晶体中产生热电子和空穴; ii) 冷却扩散过程电子-空穴对分离和扩散; iii) 电子和空穴运动过程中,晶体中存在的晶格畸变位置作为载流子陷阱,俘获电子和空穴形成色心^[17]. 非破坏性的 γ 射线辐照造成掺铋 PbWO_4 晶体损伤的根本原因是辐照诱导色心形成,而晶体中掺杂的变价元素 Bi 在辐照诱导色心的形成过程中起着重要作用. 在辐照前存在于晶体中的 Bi^{3+} 是色心的前身,作为有害杂质的重要作用是在晶体中形成空穴陷阱. 辐照使杂质原子或包含杂质的原子集团产生电子空穴对^[20], Bi^{3+} 由于产生变价充当空穴陷阱捕获空穴转变为 Bi^{5+} 产生新的色心,造成严重辐照损伤.

5 结论

利用正电子湮没寿命谱和 X 射线光电子能谱研究了掺铋 PbWO_4 晶体辐照前后缺陷的变化. 实验结果表明掺铋 PbWO_4 晶体辐照前正电子捕获中心能力下降, V_{pb} 浓度降低,低价氧浓度下降,辐照后则出现 V_{pb} 浓度略有上升,低价氧浓度继续下降的情况. 根据这一实验结果和对 PbWO_4 晶体中主要缺陷类型的分析,可以得出:辐照前掺铋 PbWO_4 晶体中 Bi^{3+} 将占据铅空位 V_{pb} 而不是替代 Pb^{2+} 格位;辐照后的掺铋 PbWO_4 晶体中 Bi^{5+} 可以替代 W^{6+} 格位并使得晶体内部分 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 根团形成 $(\text{BiO}_3 + \text{V}_o)^{-}$.

参考文献 (References)

- 1 Lecoq P et al. Nucl. Instr. and Meth., 1995, A365:412
- 2 Lecoq P et al. The Lead Tungstate Calorimeter of the CMS Experiment at LHC. Netherlands: Delft University Press, 1996. 52
- 3 Lecoq P et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Application. Netherlands: Delft University Press, 1996. 52
- 4 Aurnio P A et al. Nucl. Instr. and Meth., 1993, A336:98
- 5 Chipaux R et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Application. Netherlands: Delft University Press, 1996. 274

- 6 MA D A et al. Nucl. Instr. and Meth., 1993, **A333**:422 (汤学峰等. 物理学报, 2000, **49**:2007)
- 7 Chipaux R et al. CMS - TN/95 - 126, 1995 16 YAN H et al. Journal of Inorganic Materials, 1998, **13**:65 (in Chinese) (严辉等. 无机材料学报, 1998, **13**:65)
- 8 ZHU R Y et al. Nucl. Instr. and Meth., 1996, **A376**:319 17 FENG X Q et al. Acta Physica Sinica, 1999, **48**:1282 (in Chinese) (冯锡洪等. 物理学报, 1999, **48**:1282)
- 9 Klassen N V et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Application. Netherlands: Delft University Press, 1996. 475 18 LIAO L B. Crystal Chemistry and Crystallophysics. Beijing: Geology Press, 2000. 31 (in Chinese) (廖立兵. 晶体化学及晶体物理学. 北京:地质出版社, 2000. 31)
- 10 Shmurak S Z et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Application. Netherlands: Delft University Press, 1996. 253 19 Nikl M et al. J. Appl. Phys., 1997, **82**:5758
- 11 Bazhenov A V et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Application. Netherlands: Delft University Press, 1996. 296 20 XIE Y Y et al. Journal of Inorganic Materials, 1992, **7**:1 (in Chinese) (谢幼玉等. 无机材料学报, 1992, **7**:1)
- 12 ZHU R Y CMS ECAL Meeting. CERN, Geneva. June 22, 1995
- 13 Upadeo S V et al. J. Phys: Condens Matter, 1997, **9**:735
- 14 GU M et al. Nuclear Science and Techniques, 2000, **11**:105
- 15 TANG X F et al. Acta Physica Sinica, 2000, **49**:2007 (in Chinese)

Study on Irradiation Damage of Bi-Doped PbWO₄ Crystal *

LIANG Ling GU Mu¹⁾ DUAN Yong MA Xiao-Hui LIU Feng-Song
WU Xiang-Hui QIU Long-Qing CHEN Ming-Nan

(Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

LIAO Jing-Ying SHEN Ding-Zhong ZHANG Xin GONG Bo XUE Xuan-Ping

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

XU Wei-Xin WANG Jing-Cheng

(Shanghai Key Laboratory of Metal-Functional Materials, Shanghai 200940, China)

Abstract The luminescence and point defects of pure lead tungstate crystals (PbWO₄) and Bismuth (Bi) doping crystal (PbWO₄:Bi) grown by modified Bridgman method are studied. It is found that irradiation results in the great change of the transmission and X-ray excited emission after γ -ray irradiation about 4 Mrad dose. The defects in PbWO₄ crystal have been studied by means of positron annihilation lifetime and X-ray photoelectron spectra. The results show that Bi dopant suppresses the concentrations of positron capture centers and low-valent oxygen ions. After γ -ray irradiation, in the pure crystal the concentration of lead vacancy (V_{Pb}) is decreased and that of low-valent oxygen increased; on the contrary, in Bi dopant crystal the concentrations of positron capture centers increased and that of low-valent oxygen ions suppressed. It is tentatively proposed that Bi³⁺ dopants would mainly occupy the sites of lead vacancies resulted from Pb volatilization. And irradiation changes the chemical valence of Bi element, which is Bi³⁺ \rightarrow Bi⁵⁺. The Bi⁵⁺ will replace the lattice W⁶⁺ ions and it will cause some (WO₄)²⁻ replaced by (BiO₃ + V_O)⁻.

Key words Bi-doped PbWO₄ crystal, irradiation damage, point defects, positron annihilation lifetime, X-ray photoelectron spectrum

Received 15 November 2002

* Supported by National Natural Science Foundation of China (19774043), the Foundation of Ministry of Education for Teaching and Scientific Research Project of University Excellent Youthful Teacher and the Foundations of Shanghai Educational Commission for Key Research Field Project, Shu Guang Research Project (02SG19) and Youthful Teacher's Research Project (01QN18)

1) E-mail: muguk@online.sh.cn