

文章编号: 0253-2239(2003)06-734-6

Nb₂O₅ 掺杂对提高钨酸铅晶体发光性能的微观研究*

梁 玲 顾 牡 段 勇 马晓辉 刘峰松 吴湘惠 陈铭南
(同济大学物理系, 上海 200092)

廖晶莹 沈定中 张 昕 宫 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: 通过透射谱、X 射线激发发射谱(XSL)的测试,研究了布里奇曼(Bridgman)法生长的掺铌钨酸铅晶体的发光性能,并利用正电子湮没寿命谱(PAT)和 X 射线光电子能谱(XPS)的实验手段,对其微观缺陷进行了深入研究。结果表明,铌掺杂能够有效地改善钨酸铅晶体的 350 nm 吸收带,提高钨酸铅晶体的发光快成分比例,并使得晶体中的正电子捕获中心浓度上升,低价氧浓度上升。提出掺铌钨酸铅晶体中 Nb⁵⁺ 将占据 W⁶⁺ 格位并使得晶体内部分 (WO₄)²⁻ 根团成为 (NbO₃+V_o)⁻, 由此可改善钨酸铅的发光性能。

关键词: 发光光谱; 钨酸铅晶体; Nb₂O₅; 正电子湮没寿命谱; X 光电子能谱

中图分类号: O77: O734⁺.3 文献标识码: A

1 引 言

新型闪烁晶体材料钨酸铅 (PbWO₄) 因其密度高、辐照长度短和发光衰减时间快等综合性能,被确定为欧洲原子核研究组织 (CERN) 正在建造的大型强子对撞机 (LHC) 核心部件——电磁量能器的首选材料^[1]。基于这一背景,自 1994 年以来 PbWO₄ 晶体成为各国竞相研究的热点。然而, PbWO₄ 晶体的发光和抗辐照损伤性能还不能达到新一代电磁量能器对闪烁晶体的严格要求^[2]。自 Kobayashi^[3] 提出用掺 La³⁺ 的方法提高晶体近紫外区的透过率及辐照硬度以来,许多学者通过掺杂某些特定元素的离子对抑制晶体中有害点缺陷展开了大量的研究。

其中 Nb 的掺杂改性源于其他二价钨酸盐晶体掺杂经验的延伸^[4],而 Nb⁵⁺ 对 PbWO₄ 晶体的影响是多方面的,由此对掺铌 PbWO₄ 晶体特性的研究也存

在不同的看法^[4-9]。Korzhik^[4] 发现掺铌可以提高晶体在近紫外区的透光率,抑制 350 nm 的吸收带,缩短透射截止波长,并可提高抗辐照能力。张明荣^[5] 比较了大尺寸掺铌 PbWO₄ 晶体和纯 PbWO₄ 晶体的纵向透射光谱与横向透射光谱,发现掺铌样品对 350 nm 吸收带有抑制作用,但对 420 nm 吸收带无明显影响。Frodorov^[6] 比较了掺铌 PbWO₄ 晶体和纯 PbWO₄ 晶体的发射光谱,相对于未掺杂晶体而言,掺杂样品的绿光带得到一定的抑制而红光带消失,同时产生了一个位于 520 nm 附近的新的发光峰。而文献^[7] 却认为掺铌并不有利于抗辐照损伤,对掺铌的作用提出质疑。1995 年 5 月的欧洲原子核研究组织晶体协作组 (CERN Crystal Clear Collaboration) 第 19 次会议简报载^[8],快速脉冲光激发掺铌 PbWO₄ 晶体的光产额低于未掺杂晶体,衰减常量和发光特性也并不是很理想。所以对于掺铌能否提高 PbWO₄ 晶体的发光和抗辐照损伤性能尚存有争议。

另外, Korzhik^[4] 将 Nb 的作用机制解释为: Nb⁵⁺ 取代 W⁶⁺ 产生了新的发光中心 (NbO₃+F⁺)²⁻, 而 (NbO₃)⁻ 的存在将抑制与红光发光相关的 Pb³⁺ 缺陷,同时 Pb³⁺ 缺陷的减少进而能够增强抗辐照损伤性能。汤学峰等^[9] 发现掺铌 PbWO₄ 晶体氧退火后透射性能大大提高,暗示掺铌样品中存在氧空位。

* 国家自然科学基金 (19774043)、教育部高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划和骨干教师资助计划项目和上海市教育委员会重点学科发展基金和青年教师项目 (01QN18) 资助课题。

E-mail: liangling1014@sohu.com

收稿日期: 2002-04-28; 收到修改稿日期: 2002-08-14

由此可见,关于掺铌 PbWO_4 晶体中 Nb 对晶体发光特性的影响以及其作用机制,仍然没有一致的观点。需要指出的是,国内外不少学者研究掺铌 PbWO_4 晶体时,所用样品的生长原料纯度较低,晶体中含有较高浓度的多种杂质,造成在研究结果上存在差异。另外研究的晶体大多采用提拉法^[1, 10]生长,而提拉法这种生长方法本身存在当熔体中含有易挥发物时难以控制组分的技术难题,对于 PbWO_4 晶体而言,生长原料 PbO 和 WO_3 的不等量挥发将导致晶体偏离化学计量组成,熔体的组分偏离对研究结果也会产生一定的影响。

我们对纯 PbWO_4 晶体和掺铌 PbWO_4 晶体进行了比照研究。通过透射谱、X 射线激发发射谱(XSL)的测试,研究了布里奇曼法(Bridgman)生长的掺铌 PbWO_4 晶体的发光性能,并首次报道了掺铌 PbWO_4 晶体的正电子湮没寿命谱(PAT)和 X 射线光电子能谱(XPS)的实验结果,对掺铌 PbWO_4 晶体内部的微观缺陷及其对发光性能的影响进行了较为深入的研究。

2 实验工作

2.1 样品准备

实验所用的 PbWO_4 晶体由中国科学院上海硅酸盐研究所提供。采用纯度为 99.99% 的 PbO 和 WO_3 粉末,按照 PbO 与 WO_3 的摩尔比为 1:1 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 Nb 以氧化物 Nb_2O_5 的形式引入,掺杂的质量分数为 2×10^{-4} 。用于 X 射线激发发射谱、正电子湮没寿命谱和 X 射线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,并严格控制了其中的缺陷和杂质含量。

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 300~800 nm,狭缝包含的光谱带宽为 2 nm,扫描速度为慢速($180 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$),仪器分辨率达到 0.1 nm。

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 F30 III-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 80 kV 和 4 mA。仪器的分光部分采用

国产的 44 W 型平面光栅单色仪,仪器分辨率达到 0.3 nm。探测器采用 R456 型侧窗式光电倍增管,工作电压为 2 kV,记录仪的扫描速度为 $6 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,测量的波长范围为 200~700 nm。测量时晶体用特氟伦(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在美国 EG&G 公司的 Ortec 快-快符合系统上进行。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 ps (71.5%), 301.2 ps (28.5%)。正电子源是将 $^{22}\text{NaCl}$ 水溶液滴在 $1.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的聚酯薄膜(Mylar 膜)上并覆盖同样的膜构成,考虑到源效应的影响,实验中通过标准 Si 片正电子湮没寿命谱的测量,获得寿命谱中含有寿命和强度分别为 390 ps (12.2%) 和 1600 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。

X 射线光电子能谱实验在英国 VG 公司的 MICROLAB MKII 多功能表面分析仪上进行,采用 15 kV 300 W Mg $K\alpha$ X 射线源(1253.6 eV),分析室真空度达 $1.33 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。测试结果采用 C_{1s} (峰位 284.6 eV)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 透射谱测量

由透射谱谱图(图 1 所示)可以看出,掺铌样品与未掺杂晶体相比,350~420 nm 波段范围内的透射率的改善十分明显。Nb 掺杂可以消除紫外到蓝光区的吸收,透过率曲线在透射截止波长附近的形状陡立,350 nm 吸收带得到明显改善。晶体在 420~500 nm 波段范围内的透过率有一定程度的提高,而 500 nm 以上波段范围内两者的透射率相差不大。

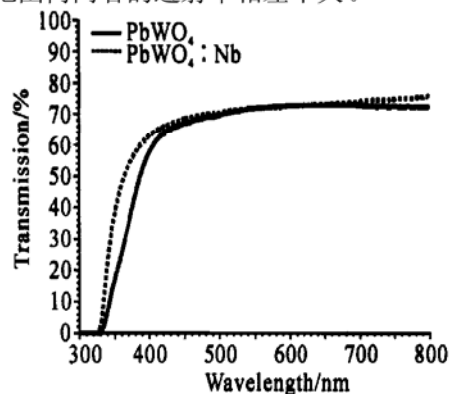


Fig. 1 Transmission spectra of the undoped PbWO_4 and $\text{PbWO}_4:\text{Nb}$

3.2 X 射线激发发射谱测量

PbWO₄ 晶体的发射光谱如图 2 所示, 掺铌样品出现明显的双峰谱带, 且峰位不同于未掺杂晶体。未掺杂 PbWO₄ 晶体的发射谱主峰为 445 nm, 次主峰在 405 nm 左右; 掺铌 PbWO₄ 晶体的发射谱主峰约为 430 nm, 次主峰则在 400 nm, 520 nm 处并没有出现新的发光主峰。Nb 掺杂使整个谱形发生向短波方向的移动, 晶体中快成分比例提高, 慢成分和红光带得到有效地抑制, 晶体的发光性能得到改善。

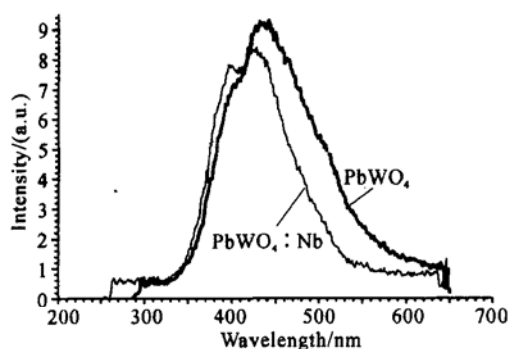


Fig. 2 The X-ray excited luminescence spectra of the undoped PbWO₄ and PbWO₄: Nb

3.3 正电子湮没寿命谱测量

晶体中是否存在缺陷以及缺陷的种类和数量会给晶体的性质带来各种各样的影响, 常常是晶体质量优劣的重要标志。PbWO₄ 晶体以 PbO 和 WO₃ 粉末为原料从熔体中生长, 生长过程中由于 PbO 和

WO₃ 的不等量挥发导致晶体偏离化学计量组成, 由此而形成了非化学计量结构缺陷, 如晶体中存在大量的铅空位(V_{Pb})、氧空位(V_O)及由此产生的复杂多样的缺陷心, 从而影响 PbWO₄ 的闪烁性能^[11]。

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^[12]。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 PbWO₄ 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 PbWO₄ 晶体中的自由湮没率, 与缺陷无关。 τ_2 反映了正电子在 PbWO₄ 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, 相对于未掺杂 PbWO₄ 晶体而言, 掺铌样品 κ 变大, τ_2 略有减少, 而 I_2 变大, 意味着缺陷对正电子的捕获能力增强, 缺陷态寿命变短, 反映缺陷浓度的长寿命成分的相对强度增加, 即暗示 Nb 掺杂 PbWO₄ 晶体中的负电中心浓度增大。

Table 1 Results of the positron annihilation lifetime spectrum

Sample	χ^2	τ_1 /ps	τ_2 /ps	I_1 /%	I_2 /%	κ /ps ⁻¹
PbWO ₄	1.091	176.2	367.8	75.0	25.0	0.074
PbWO ₄ : Nb	1.121	150.2	360.5	51.5	48.5	0.188

3.4 X 射线光电子能谱测试

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 [$O^x (-2 < x < 0)$]^[11]。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 X 射线光电子能谱的测量可以获得 PbWO₄ 晶体中氧价态变化的信息。

解谱结果(图 3 和图 4 所示)得到的 PbWO₄ 晶体 O_{1s} 光电子能谱中含有三个峰位。文献调研得到表面吸附氧峰位为 532.6 eV^[13], 因此 Peak 3 高能峰可能是样品表面吸附氧; Peak 1 低能峰含量较高, 可以认为是 PbWO₄ 晶体规则(WO₄)²⁻ 根团中 O²⁻ 的 O_{1s} 光电子束缚能峰; Peak 2 束缚能峰略高于 Peak 1,

认为它可能是略被氧化的氧, 即低价氧^[14]。

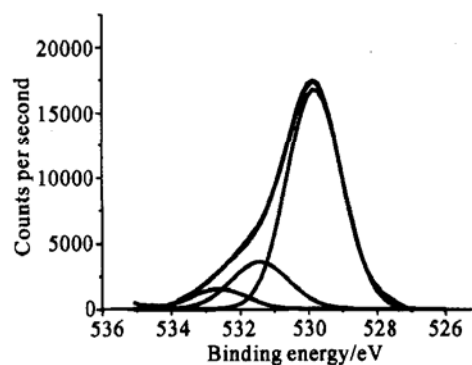


Fig. 3 Results of the X-ray photoelectron spectrum of PbWO₄

由表 2 可以看出: PbWO₄ 晶体 O_{1s} 谱的三个峰位

(Peak 1, Peak 2, Peak 3) 比较接近, 位于 530 eV 附近; 掺铌晶体中的低价氧含量相对于纯晶体略有增加。

Table 2 Results of the X-ray photoelectron spectrum of PbWO₄ and PbWO₄: Nb

Sample	Binding energy / eV			Percentage of the peak area / %		
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	I ₁	I ₂	I ₃
PbWO ₄	529.8	531.4	532.6	75.8	17.2	7.0
PbWO ₄ : Nb	529.9	531.6	532.7	66.5	17.6	15.9

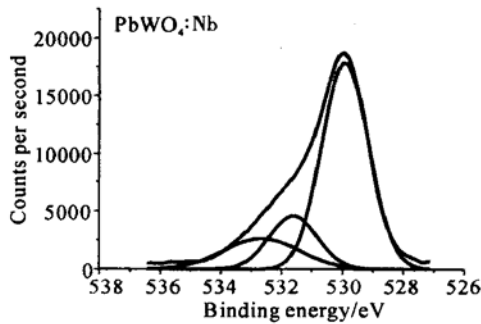


Fig. 4 Results of the X-ray photoelectron spectrum of PbWO₄: Nb

4 结果分析

铌(Nb)的价电子层结构为[Kr4d³5s²], 它的主要氧化数为+3和+5。铌的五个价电子均可以参加成键, 最高氧化态相当于[Kr]的结构, 是最稳定的一种氧化态。掺铌 PbWO₄ 晶体的掺杂剂 Nb₂O₅, 作为铌的五氧化物它非常稳定, 甚至在熔化时也不分解, 而且不易被还原^[15]。铌在 PbWO₄ 晶体中将以 Nb⁵⁺ 的形式存在。Nb⁵⁺ 的离子半径为 0.07 nm, 电负性为 1.60; Pb²⁺ 的离子半径为 0.12 nm, 电负性为 1.80; W⁶⁺ 的离子半径为 0.06 nm, 电负性为 1.70, 比较 Nb⁵⁺、Pb²⁺ 和 W⁶⁺ 三者的价态、离子半径与电负性, 是否可以认为 Nb⁵⁺ 在晶体中是占据 Pb²⁺ 格位, 还是因为 Nb⁵⁺ 与 Pb²⁺ 在价态、离子半径上存在较大差异, 更多的是占据晶体生长过程中因铅挥发形成的铅空位, 抑或是占据无论是价态、离子半径和电负性都相差不大的 W⁶⁺ 格位呢? 若以 PbWO₄ 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 X 射线光电子能谱实验结果分析, 可以对掺铌 PbWO₄ 晶体的微观缺陷进行研究, 进而分析掺铌对 PbWO₄ 晶体发光性能的影响。

实验室常规生长的 PbWO₄ 晶体, 由于熔体化学计量比的偏离, 在晶体的某些部分暂时发生或是系统发生点结构缺陷, 导致析晶时出现两个相, 即纯白钨矿和类白钨矿两相固熔体^[16]。生成态的 PbWO₄ 晶体中, 存在相当数量的 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, 还存在 [V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]^{''} 缺陷簇^[18], 而 [V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]^{''} 的存在将诱导低价氧 [O^x (-2 < x < 0)] 的出现。O_{1s} 的 X 射线光电子能谱测量结果可以直接获得 PbWO₄ 晶体中氧价态的变化信息。比较掺铌 PbWO₄ 晶体与未掺杂晶体的正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 X 射线光电子能谱分析结果, 可得到掺铌 PbWO₄ 晶体中 V_{Pb} 浓度上升, 低价氧浓度上升。

若 Nb⁵⁺ 占据铅空位 V_{Pb}, 晶体中 V_{Pb} 浓度下降, 这与正电子湮没实验得到的结果不符, 故可以排除 Nb⁵⁺ 占据 V_{Pb} 的可能。再来看一下 Nb⁵⁺ 占据正常的 Pb²⁺ 格位的情况, Nb⁵⁺ 替代 Pb²⁺ 将会产生正离子相对过剩, 这将导致 V_{Pb} 增加, 而 V_{Pb} 补偿具有较强正电性的 Nb_{Pb}⁵⁺, 将使得 [V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]^{''} 缺陷簇中由于 V_{Pb} 的转移而导致缺陷簇整体的负电性下降, 那么由 [V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]^{''} 诱导的低价氧浓度也将下降, 这与 O_{1s} 的 X 射线光电子能谱分析结果相悖。所以根据掺铌 PbWO₄ 晶体的正电子湮没实验结果和 O_{1s} 的 X 射线光电子能谱分析结果, 可以认为晶体中 Nb⁵⁺ 不可能有 Nb_{Pb}⁵⁺ 存在和 Nb⁵⁺ 占据 V_{Pb} 的可能。

若 Nb⁵⁺ 占据 W⁶⁺ 格位形成 Nb_W⁵⁺, Nb_W⁵⁺ 的存在使得晶体内部部分 (WO₄)²⁻ 根团可能出现 (NbO₄)³⁻、(NbO₃+O⁻)²⁻、(NbO₃+V_O)⁻、(NbO₃+F⁺)²⁻、(NbO₃+F)³⁻ 的形式。分析发现, 只有 (NbO₃+V_O)⁻ 相对于 (WO₄)²⁻ 表现出正电性, 诱导 V_{Pb} 浓度上升, 与正电子湮没实验结果相一致。事实上, (NbO₃+V_O)⁻ 转移了 [V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]^{''} 缺陷簇中的 V_O, V_O 浓度的降低使得 [V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]^{''} 缺陷簇的正电性下降, 那么由 [V_{Pb}-V_O-V_{Pb}]^{''} 诱导的低价氧浓度将上升, 这符合掺铌 PbWO₄ 晶体中 O_{1s} 的 X 射线光电子能谱测量结果。所以掺铌 PbWO₄ 晶体中 Nb⁵⁺ 将占据 W⁶⁺ 格位并使得晶体内部部分 (WO₄)²⁻ 根团形成 (NbO₃+V_O)⁻。

在严格控制原料纯度和优化生长工艺的前提下, PbWO₄ 晶体的光学性能取决于晶体结构和晶体本征结构缺陷。掺 Nb 晶体中 350 nm 吸收带得到有

效的改善是因为晶体中引起 350 nm 吸收带的 $V_{Pb^-}V_O$ 缺陷态由于铅空位的增加转变为 $V_{Pb^-}V_O^-V_{Pb}$ 联合空位, 因此有效地消除了晶体中 350 nm 的吸收。与未掺杂 $PbWO_4$ 晶体相比, 掺入 Nb_2O_5 后的 $PbWO_4$ 晶体的 X 射线发射谱出现明显的双峰谱带, 且峰位不同, 说明其发光机制发生了改变。由于 Nb^{5+} 与 Pb^{2+} 相比, 离子半径小得多, 而电荷多得多, 对 O^{2-} 离子具有相对更强的极化作用。 Nb^{5+} 的掺入可能会使邻近的 O^{2-} 离子的电子云发生形变, Nb^{5+} 与 O^{2-} 离子之间的距离也可能发生变化, Nb^{5+} 替代 W^{6+} 对 O^{2-} 的库仑作用减弱从而使 $Nb^{5+}-O^{2-}$ 的间距伸长, 由此改变了 W-O 之间电子云重叠状态和价电子的能量状态, 同时也可能略微改变了 W-O 四面体的对称性。这样对晶体的能带结构可能产生一定的影响(如局域能级、价带和导带极值的位置), 从而使发光机制有所变化。

结论 Nb_2O_5 掺杂可以有效地改善钨酸铅晶体的 350 nm 吸收带, 提高钨酸铅晶体的发光快成分比例。正电子湮没寿命谱和 X 射线光电子能谱的实验结果发现, 掺铌后晶体中 V_{Pb} 浓度升高, 低价氧浓度上升。根据这一实验结果及对 $PbWO_4$ 晶体中主要缺陷类型的分析, 可以得出: 掺铌钨酸铅晶体中 Nb^{5+} 将占据 W^{6+} 格位并使得晶体内部分 $(WO_4)^{2-}$ 根团形成 $(NbO_3+V_O)^-$, 由此可改善 $PbWO_4$ 晶体的发光性能。

参 考 文 献

- 1 Lecoq P, Dafinei I, Auffray E *et al.*. Lead tungstate ($PbWO_4$) scintillators for LHC EM calorimetry. *Nucl. Instr. and Meth. (A)*, 1995, **365**(3): 291~ 298
- 2 Kobayashi M, Ishii K, Harada K *et al.*. Scintillation and phosphorescence of $PbWO_4$ crystals. *Nucl. Instr. and Meth. (A)*, 1995, **367**(6): 395~ 420
- 3 Kobayashi M, Usuki Y, Ishii K *et al.*. Improvement in transmittance and decay time of $PbWO_4$ scintillating crystals by La doping. *Nucl. Instr. and Meth. (A)*, 1997, **399**(5): 261~ 268
- 4 Korzhik M V, Fyodorov A, Missevitch O *et al.*. Proc. Int. Conf. On Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft Uni. Press. The Netherlands, 1996, 263
- 5 Zhang Mingrong. *Investigation of the Structure and Scintillation Character in $PbWO_4$ Crystal* (钨酸铅闪烁晶体的结构与光学特性的研究). [Ph. D Dissertation] Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 1998, 54 (in Chinese)
- 6 Fyodorov A, Korzhik M, Missevitch O *et al.*. Progress in $PbWO_4$ scintillating crystal. *Radiation Measurements*, 1996, **26**(1): 107~ 115
- 7 Dafinei I, Lecoq P, Auffray E *et al.*. 14th Crystal Clear Collaboration Meeting, CERN, Geneva. March, 1994
- 8 Belsky A, Mihhailin V V, Vasil A N *et al.*. Minutes of the 18th Crystal Clear Collaboration Meeting, CERN, Geneva. May, 1995
- 9 Tang Xuefeng. *Investigation of the Defects and Dopant Effect in Inorganic Scintillating Crystal* (无机闪烁晶体的缺陷及掺杂效应的研究). [M S dissertation] Shanghai: Tongji University, 2000, 37 (in Chinese)
- 10 Zhao Yequan, Yang Chunhui, Xu Wusheng *et al.*. Study on the growth and scintillation characteristics of niobium doped $PbWO_4$ crystals. *J. Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 1998, **26**(4): 513~ 516 (in Chinese)
- 11 Epelbaum B M, Inaba K, Uda S *et al.*. Micro-pulling down growth studies of lead tungstate crystals: aspects of incongruent melt vaporization. *J. Crystal. Growth*, 1997, **178**(8): 426~ 429
- 12 Gu M, Tang X F, Tong H Y *et al.*. Positron annihilation study on point defects in lead tungstate. *Nucl. Sci. and Tech.*, 2000, **11**(2): 105~ 108
- 13 Yan Hui, Ma Lijun, Chen Guanghua *et al.*. Vacuum Annealing and in-Situ XPS Measurement of Oxidized Sn Films. *J. Inorganic Materials* (无机材料学报), 1998, **13**(1): 65~ 70 (in Chinese)
- 14 Tang Xuefeng, Gu Mu, Tong Hongyong *et al.*. A study on La-doped $PbWO_4$ scintillating crystal. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**(10): 2007~ 2010 (in Chinese)
- 15 Cao Xizhang. *Inorganic Chemistry* (无机化学). third edition, Beijing: The Higher Education Press, 1994. 945~ 949 (in Chinese)
- 16 Lin Qisheng, Feng Xiqi. Progress on the studies of structure in $PbWO_4$ scintillating crystals. *J. Inorganic Materials* (无机材料学报), 2000, **15**(2): 193~ 199 (in Chinese)
- 17 Feng Xiqi, Han Baoguo, Hu Guanqing *et al.*. A study on radiation damage mechanism in $PbWO_4$ scintillating crystals. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1999, **48**(7): 1282~ 1291 (in Chinese)
- 18 Feng Xiqi, Lin Qisheng, Man Zhenyong *et al.*. Intrinsic and radiation-induced colour centers in $PbWO_4$ crystal. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2002, **51**(2): 315~ 321 (in Chinese)

Improvement of Luminescence Performance of PbWO_4 Crystal by Nb_2O_5 Doping

Liang Ling Gu Mu Duan Yong Ma Xiaohui Liu Fengsong
Wu Xianghui Chen Mingnan

(Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

Liao Jingying Shen Dingzhong Zhang Xin Gong Bo Xue Xuanping
(Laboratory of Functional Inorganic Materials, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Xu Weixin Wang Jingcheng

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

(Received 28 April 2002; revised 14 August 2002)

Abstract: The influence of niobium (Nb) doping on the properties of lead tungstate crystals (PWO) has been investigated. Transmission, emission, positron annihilation lifetime spectrum and X-ray photoelectron spectra (XPS) of $\text{PWO}:\text{Nb}$ and undoped PWO were reported. The luminescence characteristics of the Nb-doped PWO crystal was discussed by comparing the results with that of pure PWO crystal. Nb doping improved the luminescence property of PWO and enhanced the percentage of its quick component. The defects in PWO crystal caused by Nb dopant has been studied by means of positron annihilation lifetime spectrum and X-ray photoelectron spectra. The results show that Nb dopant increases the concentration of lead vacancy (V_{Pb}) as well as the concentration of low-valent oxygen. The Nb^{5+} will occupy the lattice of W^{5+} and make some $(\text{WO}_4)^{2-}$ change to $(\text{NbO}_3 + V_{\text{O}})^{-}$, which will result in the improvement of luminescence performance of PWO crystal.

Key words: luminescence spectrum; PbWO_4 crystal; Nb_2O_5 ; positron annihilation lifetime spectrum; X-ray photoelectron spectrum

更 正

本人在《光学学报》2003年23卷第2期上发表的题为“微型差动式共焦自聚焦光探测系统”一文在术语使用上有误。文中“自聚焦”均应改为“梯度折射率”，文题也相应改为“基于梯度折射率透镜的微型差动式共焦探测系统”。对本人在论文中产生的错误和疏漏深表歉意。

作者 谭久彬
2003年4月24日