

文章编号: 1000-324X(2002)02-0210-05

高质量钨酸铅 (PWO) 晶体的生长

杨培志, 廖晶莹, 沈炳孚, 邵培发, 倪海红, 方全兴, 殷之文
(中科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: 用改进的垂直坩埚下降法成功地生长了高质量的钨酸铅晶体, 晶体毛坯的尺寸为 28mm×28mm×360mm, 晶体的生长工艺参数为: 籽晶取向 [001], 下降速度 0.6~1.0mm/h, 生长界面附近的温度梯度为 20~30°C/cm, 加工后的晶体成品在 420nm 附近的透过率 >60%; 在 360nm 附近的透过率 >25%. 晶体的光输出 >9p.e/MeV, 光伤 <5%.

关键词: 钨酸铅晶体; 坩埚下降法; 杂质分析; 闪烁性能

中图分类号: O 782 **文献标识码:** A

1 引言

为了寻找处于中等质量范围的夸克玻色子 (Higgs Boson), 欧洲核子中心 (CERN) 于二十世纪八十年代开始了建造大型强子对撞机 (LHC-Large Hadron Collider) 的计划, 这是一项跨世纪的宏伟工程. 工程的重要组成部分是建造一台具有极高探测精度的电磁量能器. 钨酸铅晶体由于具有高密度 ($\rho=8.28\text{g/cm}^3$)、短的辐射长度 (0.89cm)、短的衰减时间 (<100ns)、高的辐照硬度 ($>10^6\text{rad}$) 和价格便宜等优点^[1,2] 而在众多闪烁晶体中脱颖而出, 成为电磁量能器首选的闪烁晶体. 从而使古老的钨酸铅晶体^[3] 又重新焕发了青春.

基于上述背景, 目前国际上兴起了钨酸铅晶体的研究热潮, 许多研究机构对钨酸铅晶体进行了较大规模的研究, 目的是全面改进其透过性能、闪烁性能, 获得性能优异的钨酸铅晶体. 电磁量能器用的钨酸铅晶体, 要求其在 300~800nm 的透过率高、抗辐照性能优异, 因此, 晶体的生长难度大, 生长工艺的改进和完善将直接影响钨酸铅晶体的研究进展, 但目前对其生长工艺研究的报道较少, 尤其是坩埚下降法生长工艺^[4,5].

与引上法相比, 坩埚下降法具有如下优点: (1) 晶体的形状和尺寸随坩埚而定, 适合生长大尺寸或异型晶体; (2) 由于采用全封闭坩埚进行生长, 可防止熔体中各组分的挥发, 同时还可避免有害物质对周围环境的影响; (3) 由于一炉可同时生长几根或几十根不同规格尺寸的晶体, 因此适合于规模化晶体生长; (4) 操作工艺比较简单, 易于实现程序化和自动化; (5) 对生长组分易挥发的晶体而言, 不需要连续加料也可获得较大尺寸均匀晶体.

本文采用改进的垂直坩埚下降法, 通过三价稀土离子掺杂, 获得了大尺寸、高质量的钨酸铅晶体.

收稿日期: 2001-03-28, 收到修改稿日期: 2001-05-09

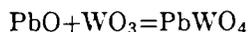
基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (59932002); 中国博士后基金

作者简介: 杨培志 (1966-), 男, 博士.

2 晶体生长

钨酸铅晶体的生长以 $\text{PbO}-\text{WO}_3$ 系统的相图^[6] 为依据, 由相图知 PbWO_4 是同成分熔融化合物, 熔点为 1123°C . 高温熔体生长的钨酸铅晶体属于双折射白钨矿型, 四方晶系, 空间群为 $C_{4h}^6-I_{41/a}$.

晶体生长所用原料为 PbO 、 WO_3 高纯原料 (4N), 整个固相反应的化学方程式如下:



配料前先将原料在 200°C 的烘箱中烘 10h 以除去其中的水分, 生长配料按上式即 $\text{PbO}:\text{WO}_3=1:1$ (原子百分比) 进行, 称量精度为 10mg. 掺杂剂为 Y_2O_3 , 掺杂量为 200~300ppm, 称量精度为 0.1mg, 目的是补偿由于 PbO 的挥发而产生的铅空位, 抑制钨酸铅晶体的辐照损伤^[7], 改善晶体的性能. 将称好的三种组分混合均匀, 然后置于坩埚中熔融, 并快速冷却成多晶料.

晶体生长采用改进的坩埚下降法, 炉子结构如图 1 所示. 以硅钼棒作为发热体, 用 Pt/Pt-10%Rh 热电偶测量温度, 用德华 TCW-31 型精密温度控制仪控制炉温. 籽晶取向为 [001]. 生长时坩埚的下降速度 $<0.6\sim 1.0\text{mm/h}$, 炉子的温度梯度如图 2 所示, 在生长界面附近的温度梯度为 $20\sim 30^\circ\text{C/cm}$. 过小的温度梯度将使晶体生长速度小于坩埚下降速度, 固液界面移向低温区, 生长界面呈“凹状”, 此时生长出来的晶体, 含有较多的散射颗粒, 如杂质粒子和气泡等; 过大的温度梯度会产生生长加速度, 固液界面呈“凸状”, 其位置向高温区上部移动. 此时生长出来的晶体透明度较差, 含有大的气泡和云层.

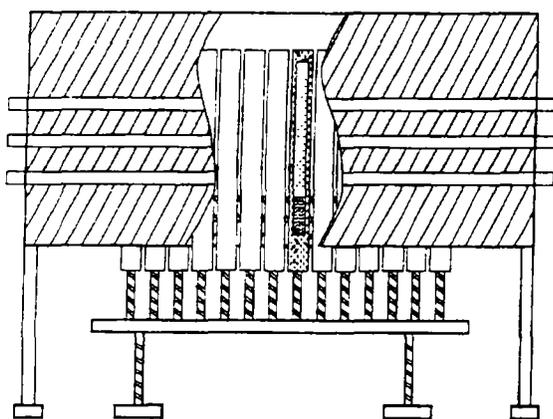


图 1 采用改进的垂直 Bridgman 法生长多根晶体的炉子示意图

Fig. 1 Scheme of modified vertical Bridgman multi-crystal growth furnace

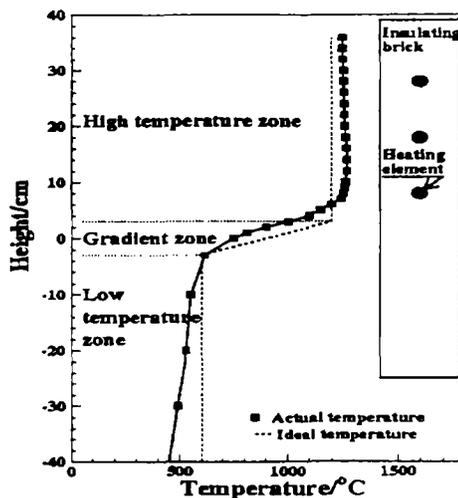


图 2 PWO 晶体生长中的炉温分布曲线
Fig. 2 Temperature distribution in modified Bridgman furnace of PWO growth

生长的晶体毛坯尺寸为 $28\text{mm}\times 28\text{mm}\times 360\text{mm}$, 由于生长过程中排杂的缘故, 晶体的顶部略显发黄, 下部和中间部分无色透明. 按 CMS 的 LHC 要求, 加工后的全尺寸 PWO 晶体尺寸为: 长度 230mm, 大的端面 $26\text{mm}\times 26\text{mm}$. 小的端面 $22\text{mm}\times 22\text{mm}$, 这一尺寸的晶体主要用于电磁量能器的桶体部分.

3 晶体的杂质分析和XRD

晶体中的杂质含量不仅会影响晶体的质量,而且会影响晶体的透过率和闪烁性能.钨酸铅晶体的杂质分析采用辉光放电质谱仪(GDMS)分析,分析结果如表1所示,杂质离子、

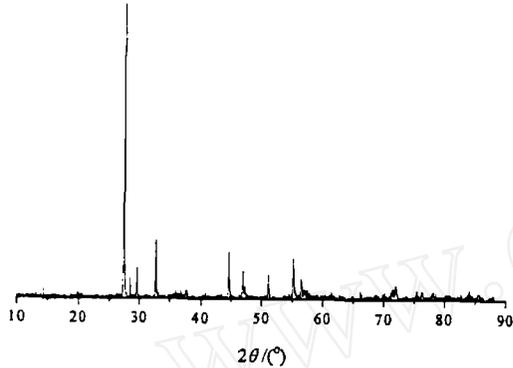


图3 改进的垂直 Bridgman 法生长的 PWO 晶体的 XRD

Fig. 3 XRD of PWO grown by modified vertical Bridgman method

尤其是低价阳离子的含量均在 1ppm 以下.通常认为钨酸铅晶体中的一价阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 和 Li^+ 等)会导致 420nm 的吸收^[8],从而使钨酸铅晶体产生严重的辐照损伤(正光伤),因此从原料开始,就必须严格控制这些杂质离子的含量.在生长过程中适当改变温度梯度,增加排杂能力,可降低杂质离子的含量.分段测试晶体中 Y^{3+} 离子的浓度,结果显示掺杂的 Y^{3+} 离子在晶体均匀分布,其分凝系数略 < 1.图3为晶体的 XRD,对比钨酸铅晶体的粉末衍射(JCPDS)卡片^[9],证实为纯的白钨矿型的钨酸铅晶体结构,其中晶格常数 $a=0.5463\text{nm}$, $c=1.2053\text{nm}$.单胞体积为 0.35981nm^3 .

表1 PWO 晶体的 GDMS 分析结果

Table 1 GDMS analytic results of PWO crystals

Element	Concentration /ppm wt	Element	Concentration /ppm wt	Element	Concentration /ppm wt
Li	<0.01	Sc	<0.05	Se	<0.01
Be	<0.005	Ti	<0.01	Br	<0.01
B	<0.005	V	<0.005	Ru	<0.01
F	<0.02	Cr	0.02	Sr	0.005
Na	0.1	Mn	<0.01	Bi	<0.5
Mg	<0.01	Fe	0.02	Mo	0.35
Al	0.01	Co	<0.005	Ag	0.15
Si	<0.01	Ni	<0.02	Ba	0.03
P	0.02	Cu	0.2	Gd	<0.005
S	0.03	Zn	<0.01	Eu	<0.05
Cl	<0.01	Ga	<0.05	Yb	<0.005
K	0.13	Ge	0.1	Ce	0.03
Ca	0.03	As	0.46	Ta	<1

4 晶体的性能

4.1 透过光谱

晶体的透过光谱是衡量晶体闪烁性能的重要参数之一, 钨酸铅晶体的透过率在一定程度上反映其发光性能, 与晶体的辐照硬度有着密切联系. 按电磁量能器要求, 钨酸铅晶体在 360~650nm 间应具有高的透过率, 具体指标如下: 对于长度为 230mm 的晶体, 其纵向透过率在 360nm 应 >25%, 在 420nm 应 >55%, 在 620nm 的透过率应 >65%. 透过光谱的测量在 SHIMADZU UVPC2501 分光光度计上进行. 采用改进的坩埚下降法生长的全尺寸钨酸铅晶体 (23mm) 的纵向透过率如图 4 所示, 在 360nm 的透过率 >30%, 在 420nm 处 >55%. 用 γ 射线辐照后, 晶体在 360nm 的透过率不变, 在 420nm 处的透过率约降低 5%.

4.2 光产额和辐照损伤

LHC 装置是一台超高能、高流强的质子-质子对撞机, 亮度高达 $10^{34}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 量级, 这意味着所使用的探测装置将经受大剂量辐照. 而电磁量能器正好处于辐射能量淀积的最大区域, 预计辐射水平可达 10Mrad 或 $10^{13} \sim 10^{14}$ 快中子 $/\text{cm}^2$. 年, 并运行十年. 显然, 对钨酸铅晶体的辐照硬度要求极高. 实验中光产额的测量装置见文献 [10], 以 ^{60}Co 为激发源, 剂量率为 35rad/h, 辐照时间为 70h, 测量辐照前后光产额的变化, 结果如表 2 所示.

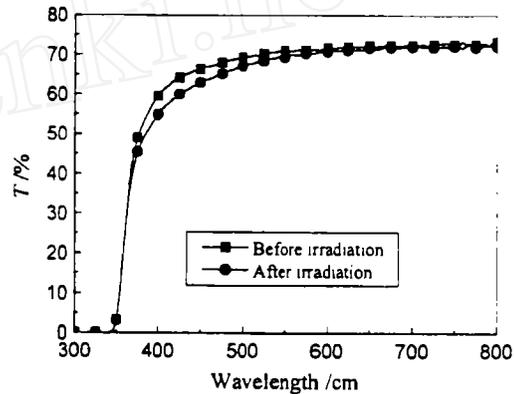


图 4 垂直 Bridgman 法生长的全尺寸 PWO 晶体的纵向透过率

Fig. 4 Typical longitudinal transmittance of full-size PWO crystals grown by modified vertical Bridgman

表 2 全尺寸 PWO 晶体辐照前后光产额的变化

Table 2 Changes of light yield (LY) of full-size PWO before and after irradiation

PWO	Irradiation		LY before irradiation /p.e.(MeV) ⁻¹ (100ns)	LY after irradiation /p.e.(MeV) ⁻¹ (100ns)	Light loss /%
	Dose rate /rad·h ⁻¹	Irradiation time/h			
Full-size	35	70	11.4	11	3.6

5 结论

综上所述, 用改进的垂直 Bridgman 法生长工艺生长钨酸铅晶体, 通过三价稀土离子 (Y^{3+}) 掺杂, 采用合适的工艺参数, 获得了高质量的钨酸铅晶体. 加工后的全尺寸钨酸铅晶体在 420nm 附近的透过率 >60%; 在 360nm 附近的透过率 >25%. 晶体的光输出 >9, 光伤 <5%. 所有性能指标均能满足大型强子对撞机中的电磁量能器的要求.

参考文献

- [1] Derenzo S E, *et al. Trans. Nucl. Sci.*, 1990, **37**: 203-205.
- [2] Baryshevsky V G, *et al. Nucl. Instr. And Meth.*, 1992, **A322**: 231-234.
- [3] Kroger F A. Some aspects of the luminescence of solids, Chapter III. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [4] 廖晶莹, 等 (LIAO Jing-Ying, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12 (3)**: 286-290.
- [5] Tanji K, Ishii M, Usuki Y, *et al. J. Crystal Growth*, 1999, **204**: 505-511.
- [6] Chang L L Y. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971, **54 (7)**: 357-358.
- [7] Annenkov A, Auffray E, Borisevich A, *et al. Nucl. Instr. And Meth.*, 1999, **A426**: 486-490.
- [8] Nikl M, Nitsch K, Hybler J, *et al. Phys. Stat. Sol.*, (b) 1996, **196**: K7-K10.
- [9] JCPDS-ICDD(1989). 19-0708.tetragonal PbWO₄.
- [10] 齐玲均, 杨培志, 邓群, 等 (QI Ling-Jun, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16 (2)**: 212-216.

Growth of High Quality PWO Single Crystal

YANG Pei-Zhi, LIAO Jing-Ying, SHEN Bing-Fu, SHAO Pei-Fa, NI Hai-Hong,
FANG Quan-Xing, YIN Zhi-Wen

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

Abstract: High-quality lead tungstate (PWO) single crystals were successfully grown by a modified vertical Bridgman method. The optimal growth parameters selected are as follows: seed crystal direction $\langle 001 \rangle$, lowering rate 0.6~1mm/h, the axial temperature gradient 20~30 °C/cm at growth solid-melt boundary. The performances of PWO crystals obtained are as follows: optical transmittance more than 60% at 420nm and more than 25% at 360nm, light yield more than 9 p.e./MeV, light loss less than 5% after irradiation.

Key words PWO crystal; modified Bridgman method; impurity analysis; scintillation performance