

Bridgman 法生长的 PWO 晶体的发光特性和透光特性*

张明荣 胡关钦 李培俊 徐力 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文采用改进的 Bridgman 法, 以纯度不低于 99.99% 的 PbO 和 WO₃ 为原料, 生长出无色透明的、大尺寸的 PbWO₄(PWO) 晶体, 研究了晶体沿生长方向不同部位的透射光谱及 X 射线激发的发射光谱特性. 发现改进的 Bridgman 法生长的 PWO 晶体具有较好的发光均匀性和透光均匀性, 其原因主要是改进的 Bridgman 法采用密封的坩埚, 有效地抑制了组份 (PbO 和 WO₃) 的挥发.

关键词 Bridgman 法生长, PbWO₄ 晶体, 发光特性, 透光特性

分类号 O 731

1 引言

PWO 晶体是 90 年代初才被发现的新型闪烁晶体. 由于它具有很高的密度 (8.28 g/cm³)、很短的辐射长度 (0.87 cm) 和 Moliere 半径 (2.12 cm)、较快的闪烁衰减 ($\tau_{\text{平均}} < 50$ ns) 以及较强的抗辐照损伤能力, 已被欧洲核子研究中心 (CERN) 确定为即将建造的大型强子对撞机 (LHC) 的精密电磁量能器 (ECAL) 用首选闪烁晶体 [1].

近几年来, 以 CERN 为主的 Crystal Clear Cooperation 小组以及有关国家的一些研究单位针对 PWO 晶体的闪烁特性进行的大规模研究表明, 目前生长的 PWO 晶体的闪烁性能 (光产额、衰减常数和抗辐照能力) 与实际使用要求之间尚存在较大差距, 必须进一步研究, 以获得高质量、性能稳定且均匀的大尺寸 PWO 晶体.

众多学者的研究 [2~6] 表明, PWO 晶体的发光较复杂, 存在多个发光谱带, 但以蓝发光和绿发光为主, 两者的相对强度随晶体的制作条件而异. 由于蓝发光的衰减较快, 绿发光的衰减较慢 [7], 因而蓝、绿光的相对强度直接影响着晶体闪烁衰减的快慢, 从而影响用 PWO 晶体建造的 ECAL 的时间分辨率. 抑制绿发光的产生或降低绿发光的相对强度, 是 PWO 晶体的 R&D 工作中亟待解决的一个问题.

闪烁晶体的透光率大小直接影响着其光产额的大小. 因此, 一般要求闪烁晶体应具有较高的透光率, 尤其是在其发光光谱的波长范围内的透光率要高. PWO 晶体由于室温发光猝灭严重 (温度系数高达 $-0.02/^\circ\text{C}$ [8]), 其室温光产额较低, 仅为 BGO 晶体的 4%~6%, 因此 PWO 晶体的透光率的大小便显得十分重要. 为获得较高的光产额, 要求 PWO 晶体是无色透明的.

* 1997-06-10 收到初稿, 1997-08-28 收到修改稿

大多数研究者采用 Czochralski 法, 以 PbO 和 WO_3 为原料来生长 PWO 晶体. 他们生长的 PWO 晶体往往为黄色或棕黄色, 420nm 附近的透射光谱存在一平台阶或沟谷, 发射光谱中含较多的绿发光, 有的晶体甚至含有红发光, 并且大尺寸晶体的纵向均匀性差. 为克服上述缺点, 本文采用改进的 Bridgman 法生长大尺寸 PWO 晶体.

2 晶体的生长及性能测试

2.1 晶体的生长

生长 PWO 晶体的原料为纯度不低于 99.99% 的 PbO 和 WO_3 粉末, 原料中的 Fe、Co、Cu、Mn、Cr 等着色元素的总量 <2 ppm, 典型的数据见表 1. 原料按化学计量比 (1:1) 称取, 混合均匀后装入坩埚内, 在改进的 Bridgman 炉内以适当的速率下降坩埚, 结晶温度 (1123°C) 附近温场的纵向梯度控制在 $50^\circ\text{C}/\text{cm}$ 左右. 采用铂-铂铑 (10%) 热电偶测定温度, 利用国产的 DWJ-702 温度控制装置和 JWC84-I 型精密温度程序给定器联合控制炉温. 晶体生长结束后采用较慢的速率降温. 这样, 可生长出毛坯尺寸约为 $25\times 25\times 310$ mm 的无色透明的 PWO 晶体.

表 1 PbO 和 WO_3 粉末中的一些过渡金属氧化物的典型含量
Table 1 Typical content of oxides of some transition metal elements
in PbO and WO_3 powders

| Raw material | Content/wt.ppm | | | | |
|---------------|----------------|--------|-----|-----|-----------|
| | Fe_2O_3 | CoO | CuO | MnO | Cr_2O_3 |
| PbO powder | 0.3~0.35 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.2 |
| WO_3 powder | 0.2 | <0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

2.2 样品的制备

所有样品都是从晶体边缘沿晶体生长方向切出的, 并都来源于同一根晶体 (毛坯尺寸约为 $25\times 25\times 310$ mm), 各样品间的相对位置绘于图 1 中. 将切出的样品粗磨至 1.5 mm 厚, 然后将大面再细磨、抛光. 加工后的样品尺寸为 $20.0\times 15.0\times 1.5$ mm.

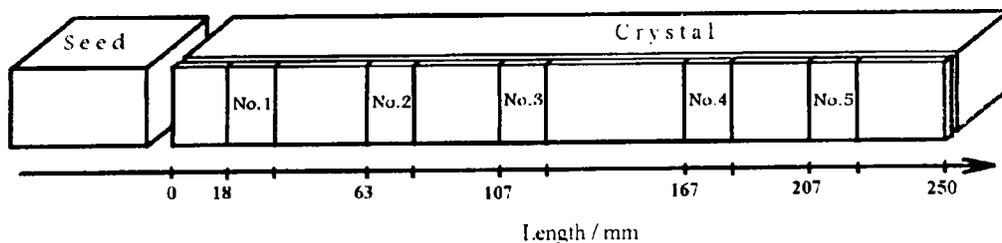


图 1 样品在晶体中所处的位置

Fig. 1 Positions of the samples in the PWO ingot

2.3 性能测试

样品的透射光谱使用日本岛津株式会社生产的 UV-265 型紫外-可见分光光度计测定, 狭缝宽度为 2.0 nm. 光线垂直于大面 (15.0×20.0 mm) 入射.

样品的 X 射线激发的发射光谱采用组装的仪器测定, 测定装置的框图如图 2 所示. 测试时 W 靶的管电压为 80 kV, 管电流为 4 mA. 单色仪的狭缝宽度为 5 mm. 大面为出光面.

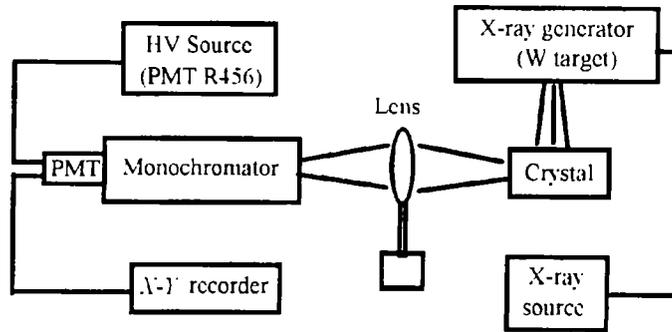


图 2 X 射线激发发光测定装置示意图.

Fig. 2 Scheme of the equipment for measuring X-ray excited emission spectra

3 结果和讨论

图 3 给出了各样品的透射光谱. 由图 3 可见, 各样品的透射光谱差别甚小. 它们都具有相同的截止波长 (约 318 nm), 整个可见光区的透光率随透射波长的减小, 仅呈现出缓慢的降低, 420 nm 附近无明显的平台或沟谷, 且在近紫外区 350~400 nm 仍有较高的透光率, 明显优于 Czochralski 法生长的大尺寸 PWO 晶体 [5,6].

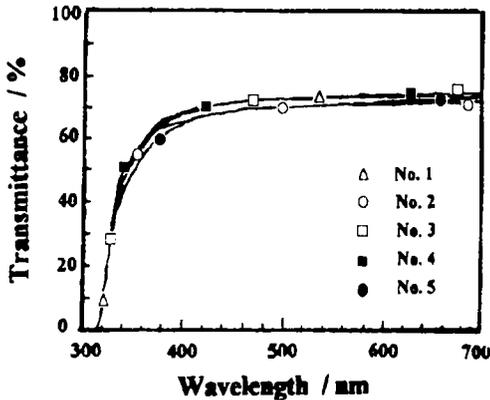


图 3 PWO 晶体的透射光谱

Fig. 3 Transmittance spectra of PWO crystals

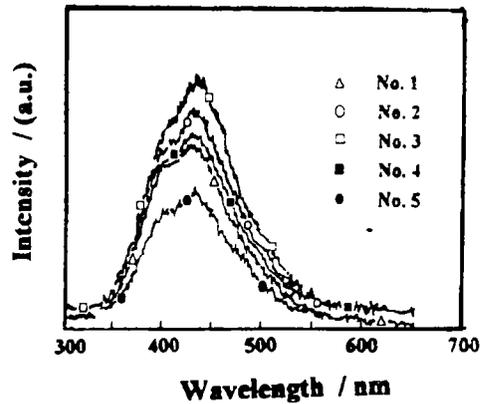


图 4 PWO 晶体的 X 射线激发发射光谱

Fig. 4 X-ray excited emission spectra of PWO crystals

各样品的 X 射线激发的发射光谱见图 4. 在扫描、绘图过程中, X 射线激发不中断, 因此测出的是 X 射线稳态激发发射光谱. 由图 4 可见, 各样品的发射光谱除强度稍有差异外, 谱形都很相似, 蓝发光占绝对优势, 主峰波长约为 430 nm, 绿发光和红发光很少, 预示着晶体具有较短的衰减时间. 这正是 PWO 晶体的 R&D 所期待的.

从图 3、4 可见,各样品的透射光谱和发射光谱都很接近,表明晶体沿生长方向从底部到顶部有较好的发光均匀性和透光均匀性. 采用改进的 Bridgman 法生长的 PWO 晶体具有较好的纵向均匀性的主要原因在于,改进的 Bridgman 法采用了密封坩埚,它有效地抑制了原料的挥发损失.

由于 PbO 和 WO_3 高温时的饱和蒸汽压相差很大(见表 2),如在 PWO 晶体的熔点(1123°C)附近,PbO 的饱和蒸汽压比 WO_3 大近 1000 倍,表明 PbO 的挥发损失远大于 WO_3 . 由于 Czochralski 法生长晶体是在大气下进行的,组份的挥发不可避免和无法控制,所以即使配料为化学计量比(PbO: WO_3 = 1:1),提拉出的 PWO 晶体会较大地偏离化学计量,且沿生长轴方向不同部位处的偏离程度不同^[9],因而使得晶体不同部位所包含的缺陷的种类及浓度不同,并导致各谱带所对应的发光中心间的分布出现变化. 这可能是 Czochralski 法生长的 PWO 晶体中的绿发光和红发光(它们都是点缺陷发光)沿晶体顶部到底部呈现变化的原因,可能也是 Czochralski 法生长的 PWO 晶体存在 420 nm 吸收平台或沟谷的一个原因(不排除空气中氧的作用).

表 2 PbO 和 WO_3 的饱和蒸汽压与温度的关系

Table 2 Temperature versus saturation vaporization pressure of PbO and WO_3

| Vapor pressure/Pa | 1.33×10^{-2} | 1.33×10^{-1} | 1.33 | 1.33×10 | 1.33×10^2 | 1.33×10^3 | 1.33×10^3 |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|--------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| PbO | 670°C | 745°C | 834°C | 945°C | 1087°C | 1267°C | 1404°C |
| WO_3 | 1047°C | 1122°C | 1206°C | 1300°C | | | |

改进的 Bridgman 法因采用密封坩埚,从熔体中挥发出来的 PbO 和 WO_3 被限制在坩埚内熔体上方的一个较小的空间里,从而有效地抑制了组份的挥发,使晶体较小地偏离化学计量,而且沿晶体生长方向化学计量的偏离相差很小^[9],这是采用改进的 Bridgman 法生长的 PWO 晶体具有较好的发光均匀性和透光均匀性的主要原因.

需要指出的是,尽管改进的 Bridgman 法生长的 PWO 晶体具有较好的纵向均匀性,但是不同部位的透射光谱和发射光谱仍有一定的差异,如透光率曲线在 <400 nm 和 >600 nm 处存在相交的情况,发射光谱的强度彼此也有较大的差异. 这可能因为随着生长过程的进行,熔体的量逐渐减少,熔体上方的空间逐渐增大,使组份进一步地挥发,所以尽管改进的 Bridgman 法可较好地抑制组份的挥发,但是晶体沿生长方向的组成仍是不断偏离化学计量的. 此外,含量和分凝系数不同的杂质,在晶体中的纵向分布也是不同的,也会使晶体纵向各部位的发光特性和透光特性出现差异.

4 结论

1. 改进的 Bridgman 法可生长出无色透明的 PWO 晶体. 随透射波长的减小,晶体的透光率缓慢降低,420 nm 附近透射光谱不存在平台或沟谷,截止透射波长约为 318 nm.
2. 改进的 Bridgman 法生长的 PWO 晶体以蓝发光为主,主峰波长约为 430 nm,绿发光很少.
3. 改进的 Bridgman 法生长的 PWO 晶体具有较好的发光均匀性和透光均匀性,其原因

在于晶体生长过程中 PbO 和 WO₃ 的挥发得到了有效的抑制.

致谢 李敏、张佳尧和苏伟堂参加了晶体生长工作. 感谢徐宏祥、樊红和陆丽雅为晶体加工所付出的辛勤劳动; 感谢谢幼玉和沈定中在透射光谱和发射光谱测定中提供的方便.

参 考 文 献

- 1 Compact Muon Solenoid (CMS) Technical Proposal, 1994, CERN/LHCC 94-38, LHCC/P1
- 2 Loo W Van. *Phys. Stat. Sol., (a)* 1975, **27**: 565-574
- 3 Blasse G, *et al.*, *Philips Res. Rep.*, 1983, **24**: 275-282
- 4 Groenink J A, *et al.*, *J. Sol. State Chem.*, 1980, **32**: 9-20
- 5 Korzhik M V, *et al.*, *Phys. Stat. Sol., (a)* 1996, **154**: 779-788
- 6 Lecoq P, *et al.*, *Nucl. Instru. Methods, A* 1995, **365**: 291-298
- 7 Belsky A N, *et al.*, *CERN/PPe report*, 1995, CMS TN/95-073
- 8 Alexeev G A, *et al.*, *Nucl. Instr. Methods, A* 1995, **364**: 307-310
- 9 廖晶莹 (Liao Jingying) 等. 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1997, **12** (3): 286-290

Luminescence and Transmittance Properties of PbWO₄ Crystals Grown by Modified Bridgman Method

ZHANG Ming-Rong HU Guan-Qin LI Pei-Jun XU Li YIN Zhi-Wen
(*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China*)

Abstract

Large size PbWO₄ single crystals were grown from PbO and WO₃ powders of 99.99% purity by modified Bridgman method (MBM). The transmittance and steady-state X-ray excited emission spectra of the grown crystals were studied. The results show good homogeneity in transmittance and luminescence along the longitudinal direction of the crystals, which can be mainly attributed to the effective inhibition of vaporization of the constituents by the sealing of crucibles in MBM.

Key words crystal growth, bridgman method, PbWO₄ crystal, luminescence properties, transmittance properties