2002年3月

文章编号: 1000-324X(2002)02-0215-05

# 大尺寸 Y:PbWO4 晶体的坩埚下降法生长与光学均匀性研究

宫 波,沈定中,任国浩,张海斌,殷之文(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)

摘 要: 报道了大尺寸  $Y:PbWO_4$  晶体的坩埚下降法生长工艺,讨论了影响晶体生长的主要因素. 探讨了消除晶体开裂、抑制晶体组分过冷的工艺措施,成功地生长出无宏观缺陷的大尺寸  $Y:PbWO_4$  晶体,尺寸达  $52mm \times 52mm \times 250mm$ . 同时,对实验样品沿晶体生长方向不同部位的横向透过率及发射光谱进行了测试,结果表明,坩埚下降法生长的大尺寸  $Y:PbWO_4$  晶体具有较好的光学均匀性.

关 键 词: 大尺寸; Y:PbWO4 晶体; 生长; 均匀性

中图分类号: O 78 文献标识码: A

### 1 引言

作为一种新型的无机闪烁晶体材料, $PbWO_4$  晶体因其短的辐射长度  $X_0=0.89cm$ ;小的 莫来尔半径 R=2.2cm;快的闪烁发射 (平均衰减时间  $\tau=15ns$ ),以及较高的密度 ( $\rho=8.28g/cm^3$ ) 等优点,而倍受世人瞩目  $[1\sim3]$ . 不但已被西欧核子研究中心 (CERN) 指定为大型强子对撞机 (LHC) 上高分辨电磁量能器 (CMS) 的闪烁材料,同时也被国内外多家研究机构所关注,并对研究所用的  $PbWO_4$  晶体尺寸有了新的要求,大尺寸  $Y:PbWO_4$  晶体的生长研究工作正是在此背景下展开的.

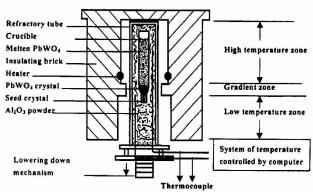
PbWO<sub>4</sub> 晶体的熔点为 1123°C, 为同成分熔融化合物,故可以采用坩埚下降法生长.人工合成的 PbWO<sub>4</sub> 晶体为白钨矿型结构,空间群  $C_{4h}^6-I4_{1/a}$ , 晶胞参数 a=b=0.5456(2)nm, c=1.2020(2)nm, z=4. PbWO<sub>4</sub> 晶体的热膨胀具有显著的各向异性效应.沿 [001] 方向的热膨胀系数  $\alpha_c(2.95\times10^{-5}/^{\circ}\text{C})$  比沿 [100] 方向的热膨胀系数  $\alpha_a(1.28\times10^{-5}/^{\circ}\text{C})$  要大 1 倍多 [4.5]. 因此,生长大尺寸 Y:PbWO<sub>4</sub> 晶体首先要解决的问题就是晶体的开裂.此外,由于坩埚下降法中熔体对流性较差,晶体尺寸愈大,愈容易出现组分过冷现象,诱发各类晶体缺陷,严重地影响了晶体的光学性能,尤其是晶体的光学均匀性.相比 CMS 所需的晶体,大尺寸Y:PbWO<sub>4</sub> 晶体的尺寸要大得多,对生长工艺条件的要求也尤为苛刻.因此,有必要对大尺寸 Y:PbWO<sub>4</sub> 晶体的生长工艺和光学均匀性做进一步的探讨和研究.

### 2 生长实验

#### 2.1 晶体的生长设备

收稿日期: 2001-04-04, 收到修改稿日期: 2001-05-16

**基金项目**: 国家自然科学基金 (59732040) 作者简介: 宫 波 (1972-), 男, 博士研究生. 大尺寸 Y:PbWO4 晶体的生长设备由计算机控制,自动化程度较高。可避免不必要的人为干扰因素,保障了晶体生长条件控制的稳定性和一致性。生长装置示意图见图 1. 主要由保温系统、下降系统与计算机控温系统组成。而保温系统又由高温区、梯度区以及低温区构成。考虑到生长大尺寸 Y:PbWO4 晶体的特殊性,我们对原有 Y:PbWO4 晶体的生长设备的保温系统做了相应的改进,加强了低温区的保温性能。



Y:PbWO4

图 1 晶体生长炉示意图

Fig. 1 Schematic of crystal growth furnace

图 2 大尺寸 Y:PbWO4 晶体与实验样品 Fig. 2 Large size Y:PbWO4 crystal and samples

#### 2.2 晶体的生长

5N 的 PbO 与 4N 的 WO<sub>3</sub> 按化学计量比 1:1 称取. 选用的掺杂剂为光谱纯的  $Y_2O_3$ , 掺杂浓度为 150ppm(at%). 称好的初始原料经过充分混合后装入生长用的坩埚中,同时引入生长方向为 [001] 方向的籽晶,然后坩埚经密封后放入氧化铝管中,坩埚周围用氧化铝粉填充. 再将氧化铝管放置在引下装置上. 先升至生长炉内适当位置,然后升温化料. 炉膛的温度控制在  $1250^{\circ}$ C. 待料完全熔化并接种后,引下装置开始以 1.0mm/h 的速度下降. 梯度区内固液界面处的纵向温度梯度保持在  $30\sim40^{\circ}$ C/cm. 晶体长至 250mm 时引下装置停止下降. 同时生长炉以  $20^{\circ}$ C/h 的速率降温. 待氧化铝管完全冷却后,即可从中取出生长坩埚,从而获得我们所生长的大尺寸  $Y:PbWO_4$  晶体 (见图 2).

### 3 影响晶体生长的主要工艺因素

接种是大尺寸 Y:PbWO4 晶体生长的重要工艺过程. 在坩埚下降法中,由于无法像提拉法那样观察到籽晶与熔体的界面,因此接种过程只能依靠氧化铝管内事先已安装好的测温热电偶所指示的温度来进行. 相比 CMS 所用的晶体,大尺寸 Y:PbWO4 晶体的接种难度更高. 因为生长晶体的重量约为 CMS 晶体的 3 倍,所以晶体在熔化时所需的热量就多,相应的熔料温度就高. 但如果熔料温度过高,则籽晶极易被熔体熔化掉,导致生长完全失败. 因为坩埚下降法中,熔体的对流性差,因此熔料时需保温一定的时间. 如果保温时间不够,则容易在籽晶接种区附近形成未熔化完全的固态色芯 (见图 3). 这些色芯是应力相对集中的区域. 从图 3 中可以观察到,部分的晶体开裂正是源于这类固态色芯,并在晶体内延伸.

造成坩埚下降法中大尺寸 Y:PbWO<sub>4</sub> 晶体的开裂的因素很多. 最重要的是晶体生长时的温度梯度. 在为大尺寸 Y:PbWO<sub>4</sub> 晶体所设计的生长条件下, 温度沿横向的变化很小, 因

此,纵向温度梯度是影响晶体生长的主要因素.实验中发现,如果纵向温场梯度过大,晶体沿生长方向产生的热应力就大,当晶体生长方向为[001]方向时,容易使晶体在垂直生长方

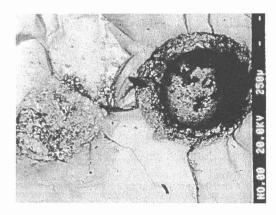


图 3 晶体中固态色芯的二次电子形貌象 Fig. 3 Secondary electron micrograph (SEM) of a solid inclusion in crystal

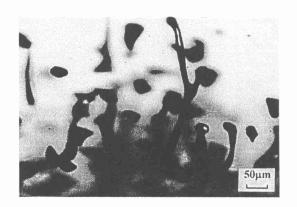


图 4 晶体中的胞状结构 Fig. 4 Cellular structure in crystal

向发生开裂. 但如果纵向温度梯度过小,不但会使晶体显示轻微的黄色,而且还会经常出现组分过冷现象,在晶体中形成典型的胞状结构 (见图 4),同时,在绿色激光的照射下,明显可以观察到大量的散射颗粒. 保持稳定的固液界面可有效地消除生长过程中的组分过冷. 在大尺寸 Y:PbWO4 晶体的生长中,随着晶体长度的增加,坩埚逐渐向低温区移动. 这时,沿晶体导出的热量也随之增加. 晶体的实际生长速度要大于引下装置的下降速度,从而破坏了固液界面的稳定. 因此在大尺寸 Y:PbWO4 晶体生长的过程中要及时调整温场,以保持固液界面在生长中的稳定性.

### 4 大尺寸 Y:PbWO4 晶体的光学均匀性

#### 4.1 晶体的透过率

采用日本岛津生产的 UV-2501 型紫外 - 可见分光光度计,我们对大尺寸 Y:PbWO4 晶体样品沿生长方向不同部位的横向透过率进行了测量. 分光光度计的步长为 2nm, 狭缝宽度为 5nm. 样品的尺寸为 50mm×50mm×150mm. 从样品靠近籽晶端一侧 20mm 处测起,每隔 30mm 测一点,共测量了 5 个点的透过率 (见图 5). 从晶体不同部位的横向透过率曲线 (见图 6) 可以看出, 5 个点的透过率曲线离散度很小,截止波长均在 330nm 处. 这表明大尺寸 Y:PbWO4 晶体沿生长方向不同部位处的透光性能一致性较好. 对 PbWO4 晶体而言,360nm 与 420nm 处的透过率是衡量晶体光学性能的两个重要指标. 这是由于 420nm 恰处于晶体蓝光发射的波长范围内,该波长的透过率直接影响到晶体的发光效率,进而影响到晶体的能量分辨率. 而 360nm 处的透过率则与晶体的辐照硬度相关. 因此我们同时对 5 个测试点的 360nm 与 420nm 的透过率进行了比较 (见图 7). 发现沿晶体生长方向 420nm 的透过率基本保持不变,这暗示晶体沿生长方向不同部位的发光效率应比较接近. 360nm 的透过

率则有降低趋势,表明晶体籽晶端 (Seed) 抗辐照损伤性能要略好于晶体尾端 (Top).

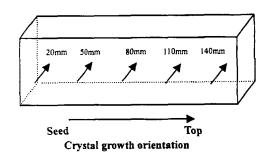


图 5 沿晶体生长方向的测试位置 Fig. 5 Measuring positions along crystal growth orientation

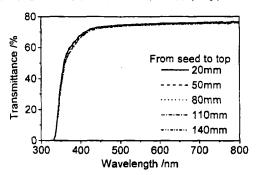


图 6 沿晶体长生方向不同部位处的横向透过率 Fig. 6 Transverse transmittance of different positions along crystal growth orientation

#### 4.2 晶体的发射光谱

大尺寸 Y:PbWO4 晶体的发射光谱用 F30III-2 型 X 射线源激发,并用 44W 平面光栅单色仪测得. X 射线管的工作电压和电流分别为 80kV, 5mA, 记录仪扫描速度为 6cm/min. 我们测量了晶体横向不同位置处的 X 射线激发发射光谱 (见图 8). 具体的测试位置与 4.1 中晶体横向透过率测试位置保持一致. 从图中可以看出,大尺寸 Y:PbWO4 晶体沿生长方向不同部位的发光峰峰位十分稳定,基本都位于 425nm,发射峰强度彼此接近,发光均匀性较好.同时,观察到晶体的发光仅有蓝光而没有绿光.

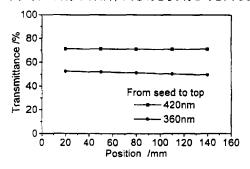


图 7 沿晶体生长方向不同部位 360nm 与 420nm 透过率比较

Fig. 7 transmittance comparision at different positions along crystal growth orientation between 360nm and 420nm

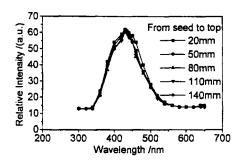


图 8 沿晶体生长方向不同部位的晶体发射光谱 Fig. 8 Radioluminescence spectra of different positions along crystal growth orientation

### 5 结论

- 1. 采用坩埚下降法,成功地生长出尺寸为 52mm×250mm,无宏观缺陷的 Y:PbWO<sub>4</sub> 晶体. 主要的工艺条件为: 固液界面上方的温度梯度为 30~40°C/cm,生长速度 1mm/h,晶体生长结束时的降温速率为 20°C/h.
- 2. 大尺寸 Y:PbWO4 晶体沿生长方向不同部位的横向透过率曲线及 X 射线激发发射光谱结果表明,晶体具有较好的光学均匀性.晶体在 5 个测试点处的透过率曲线离散度很小.

同时,不同部位发射峰的峰位基本一致,仅存在蓝光发射,且强度无明显差异。

### 参考文献

- [1] Kobayashi M, et al. Incl. Instr. Meth., 1993, A333: 429-433.
- [2] Hare K. et al. Incl. Instr. Meth., 1996, A373: 333-337.
- [3] Woody C L, et al. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1995, 43 (3): 1585-1589.
- [4] Janji K, et al. J. Crystal Growth, 1999, 204: 505-511.
- [5] 廖晶莹, 等 (LIAO Jing-Ying, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, 12 (2): 228-230.
- [6] 廖晶莹, 等 (LIAO Jing-Ying, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, 12 (3): 286-290.
- [7] Burachas S, et al. J. Crystal Growth, 1998, 186: 175-180.
- [8] Borodenko Yu, et al. proc. SCINT'95, Delft, The Netherlands, 28 August 1 September, 1995. 260-262.

## Growth and Optical Uniformity of Large Size Y:PbWO<sub>4</sub> Crystal Grown by the Bridgman Method

GONG BO, SHEN Ding-Zhong, REN Guo-Hao, ZHANG Hai-Bin, YIN Zhi-Wen (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The crystal growth technique of large size Y:PbWO<sub>4</sub> crystal by the Bridgman method was discussed. The technical methods to eliminate cracks of the crystal and constitutional supercooling were presented. Y:PbWO<sub>4</sub> crystal with the size of 55mm×55mm×250mm was successfully made. The transmittance spectra and radioluminescence spectra at different positions along crystal growth orientation were measured and studied. The results show that the large size Y:PbWO<sub>4</sub> crystal has good optical uniformity.

Key words large size ;Y:PbWO4 crystal; growth: uniformity