

下降法生长的 PbWO_4 晶体中黄色芯 的形成及消除^{*}

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 201800)

提要: 本文报道了以 WO_3 和 PbO 粉末为原料采用改进的 Bridgman 法长的 PbWO_4 晶体中的黄色芯。借助于电子探针和 X 射线粉末衍射仪对黄色芯进行了研究, 发现黄色芯主要为 Pb_2WO_5 和 WO_3 颗粒。分析了产生黄色芯的原因, 提出了消除此种宏观缺陷的一些措施。

关键词: PbWO_4 晶体, 布里奇曼法, 黄色芯, 闪烁晶体

Formation and Elimination of Yellow Inclusions in the PbWO_4 Crystals Grown by Bridgman Method

Zhang Mingrong Hu Guanqin Li Peijun Xu Li Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 27 October 1997, accepted 10 December 1997)

Abstract

In present paper, the yellow inclusions which often exist in the PbWO_4 crystals grown from the mixture of PbO and WO_3 powders by Bridgman method are reported. It was found by means of electron microprobe and X-ray powder diffractometer that they mainly consist of Pb_2WO_5 or WO_3 grains. Their formation cause and some elimination measures were suggested.

Key word: PbWO_4 crystal, Bridgman method, inclusions, scintillation crystal

1 引 言

PbWO_4 (PWO)晶体因其优异的闪烁性能(抗 10M rad 级的 γ 辐照能力和数 10ns 闪烁衰减常数)和低廉的成本而颇受人们重视, 欧洲核子研究中心(CERN)已将其作为建造大型强子对撞机(LHC)的精密电磁量能器(ECAL)的首选闪烁晶体^[1]。目前, 世界有关国家的一些研究单位正在大规模地开展 PWO 晶体的 R & D 工作, 以其生长出性能优异的大尺寸 PWO 晶体。

PWO 晶体生长用的原料既可以是 PbO 和 WO_3 混合粉末, 也可以是由 PbO 和 WO_3 预先合

本文 1997 年 10 月 27 日收到, 1997 年 12 月 10 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

成的 $\text{PbO}\cdot\text{W}_4$ 多晶粉末,但绝大多数生长者都采用 PbO 和 WO_3 粉末原料直接生长 PWO 晶体^[2-4]。 PWO 晶体的生长方法既可以采用提拉法(Czochralski 法),又可以采用坩埚下降法(Bridgman 法)。文献表明,采用 Czochralski 法生长的大尺寸 PWO 晶体的纵向透光均匀性和发光均匀性较差,而且不同晶体之间也存在较大差异^[3]。我们也以 PbO 和 WO_3 粉末为原料,采用改进的 Bridgman 法生长大尺寸 PWO 晶体。由于有效地抑制了组分的不等量挥发损失,生长出的晶体具有较好的纵向均匀性^[5],克服了 Czochralski 法固有缺点。不过,采用改进的 Bridgman 法从 PbO 和 WO_3 混合粉末原料中生长的 PWO 晶体常常出现黄色芯。由于黄色芯的存在不仅降低了晶体的透光率和光产额,而且容易导致晶体开裂^[6],因而必须消除。本文对黄色芯及其成因进行了剖析,并提出了消除这类缺陷的一些措施。

2 黄色芯的形成特点

黄色芯只出现在生长初期,即在熔化线附近。它一般呈条形状,沿纵向分布,长约几 mm 到 2~3cm,直径大小从零点几 mm 到 2mm 不等。黄色芯从晶种顶部穿过熔化线伸入生长的晶体,并逐渐消失,晶体在生长后期时无肉眼可见的芯。图 1 给出了 1[#] PWO 晶体中的黄色芯的二次电子形貌象,它们表明黄色芯内分布着许多大小不等的颗粒。

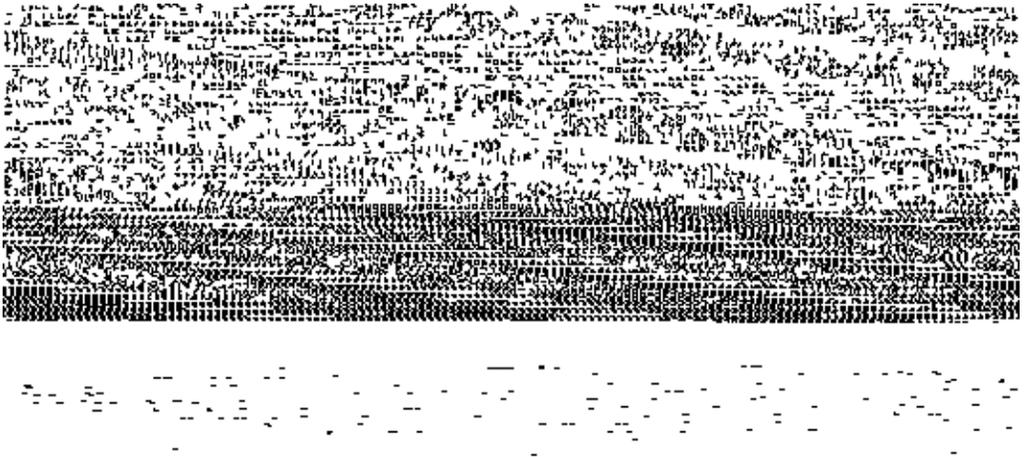


Fig. 1 Secondary electron micrographs(SEM) of a yellow inclusion in No. 1 PWO crystal

3 黄色芯的成因分析

宏观完整生长是获得高质量单晶体的首要条件。为防止晶体生长时出现宏观缺陷,必须了解芯的组成与形成机理。因黄色芯的量较少,我们采用日本岛津株式会社生产的 EPMA-8705 型电子探针微分析仪对黄色芯进行了微区成分分析。仪器工作电压和电流分别为 20kV 和 45mA。对 4 块 PWO 晶体(1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#])内的黄色芯所做的微区分析结果表明,黄色芯内的颗粒按 Pb/W 数据(mol 比)可分为 3 类:(1) $\text{Pb}/\text{W} \approx 2.0$ (例如图 1a 中大颗粒),(2) $\text{Pb}/\text{W} \approx 1.0$ (例如图 1b 中小颗粒),(3) $\text{Pb}/\text{W} \approx 0$ 。其典型的 X 射线能量散射谱(EDS 谱)分别示于图 2a、2b 和 2c。第一类颗粒和第三类颗粒不共存于同一条黄色芯内。在熔化线上下位于同一

条黄色芯内的的颗粒具有相近的 Pb/W 值。第二类颗粒一般与第一类颗粒或第三类颗粒共存。

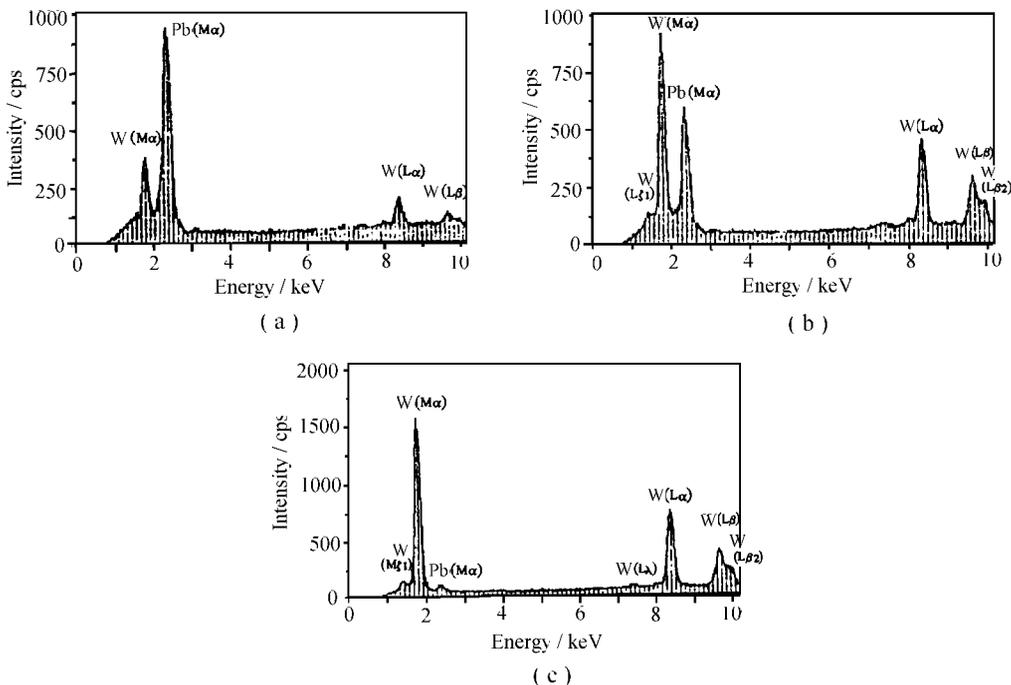


Fig. 2 Typical energy dispersion spectra(EDS) of some yellow inclusions in PbWO_4 crystals

将多块晶体中的黄色芯富集起来,用日本理学 D/M ax-III型 X 射线粉末衍射仪测定富集物的 X 射线粉末衍射图(示于图 3),采用 Cu 靶(K_α 线)和 Ni 滤波器, X 射线管的工作电压和电流分别为 40kV 和 100mA。对富集物进行物相分析,发现图 3 所示的 XRD 线可归属于 3 种化合物: PbWO_4 (JCPDS; No. 19-708)、 Pb_2WO_5 (JCPDS; No. 37-306)和 WO_3 (JCPDS; No. 32-1395)。它们的 Pb/W 值与电子探针微区分析所得的 3 种颗粒的结果相吻合。

由于 3 种化合物中 PbWO_4 颗粒为白色,而 Pb_2WO_5 颗粒和 WO_3 颗粒都呈黄色,所以我们认为 PbWO_4 晶体中的黄色芯为混杂有 PbWO_4 晶粒的 Pb_2WO_5 颗粒或 WO_3 颗粒。为什么采用下降法从 $\text{PbO}/\text{WO}_3 = 1.00$ (mole 比)的混合原料中生长的 PbWO_4 晶体会出现上述组成的黄色芯呢?为什么黄色芯也存在于熔化线下方的无色透明的籽晶中呢?

我们认为,导致黄色芯的产生原因是局部熔体的组成过大地偏离了 PbWO_4 晶体的化学计量($\text{PbO}:\text{WO}_3 = 1:1$)。而与此有关的工艺因素有二:(1)两种原料研磨混合得不很均匀;(2)坩

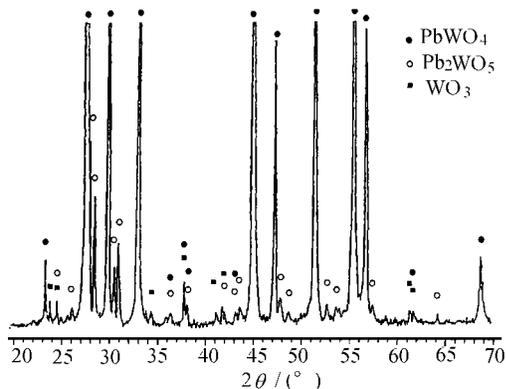


Fig. 3 XRD Pattern of yellow inclusions in PbWO_4 crystals

坩下降前混合原料的熔化保温的时间过短。由于下降法中不存在强迫对流,熔体组分是否均

匀主要决定于原料混合的均匀程度。倘若下降炉膛的构造产生了区域熔化现象,即整个原料柱未能都处于熔融状态时,原料混合的不均匀性便会继续存在于熔体中。

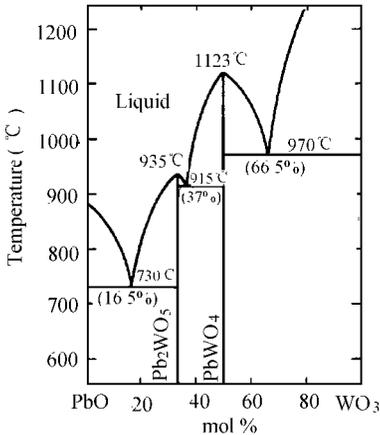


Fig. 4 Phase relationship of PbO and WO₃ system

从 PbO-WO₃ 系统的相图^[7] (见图 4) 可以看出,局部熔体的组成偏离化学计量比,无论是 Pb/W > 1 还是 Pb/W < 1,都会使其凝固点低于纯 PWO 晶体的熔点 (1123 °C),这种熔体我们称之为低熔点熔体。低熔点熔体的存在将使其接触的固-液界面成为凹向熔体的胞状界面^[8]。随着坩埚的下降,低熔点熔体附近的胞状界面上的凸缘被拉长,凸缘之间的沟槽(凹坑)变深变窄直至消失。沟槽内的低熔点熔体冷凝后便成为条状黄色芯。在坩埚下降前晶种熔化线处,未被分散开的 PbO 或 WO₃ 颗粒与 PbWO₄ 也形成低熔点熔体,并侵蚀晶种形成凹坑(蚀坑),蚀坑内的低熔点熔体 (PbO + PbWO₄ 或 WO₃ + PbWO₄) 的组成 (即 PbO/PbWO₄ 或 WO₃/PbWO₄ 的比值) 随着侵蚀深度的不断增

加而不断改变,直至蚀坑下缘温度等于低共熔体的固-液平衡温度。当坩埚下降时蚀坑变窄,并被向上拉长即穿过熔化线朝上延伸,冷凝后便成为贯穿熔化线的黄色芯。由于 PbO 颗粒较大,熔点低 (887 °C),所以由 PbO 产生的蚀坑通常较深。一般地,那些贯穿熔化线且在熔化线下具有较长尺寸的黄色芯,多为混杂有 PWO 晶粒的 Pb₂WO₅ 颗粒。

4 黄色芯的消除

黄色芯的形成是熔体局部严重偏离化学计量所致。因此,防止黄色芯产生的最有效的办法是采用单一组分的 PWO 多晶原料。然而,有时基于生产工艺和成本的考虑,又必须采用 PbO 和 WO₃ 粉末原料来生长 PWO 晶体。在晶体生长过程中应做到以下几点: (1) 配料准确,使原料混合物在总体上满足化学计量 (Pb/W 偏离量小于 ±0.001); (2) 充分研磨原料,将颗粒度控制在 100 目以内,以使 PbO 和 WO₃ 粉末充分混合; (3) 坩埚下降前的保温阶段不宜太短。

此外,还需控制接种处,即熔化线附近的固-液界面的温度梯度,使其不低于某个定值,这可以通过特定的炉膛结构来实现。另外,还须控制坩埚下降速度,使晶体生长速度不致于太快。

参 考 文 献

- [1] Compact Muon Solenoid Technical Proposal CERN/LHCC 94-38, 1994; LHCC/P1.
- [2] Nitsch K, Nikl M, Ganschow S, et al. Growth of PbWO₄ Single Crystal Scintillators. *J. Cryst. Growth*, 1996, **166**: 163-165
- [3] Lecoq P, Dafinei I, Auffray E, et al. Lead Tungstate (PbWO₄) Scintillators for LHC EM Calorimetry. *Nucl. Instr. Meth.*, A, 1995, **365**: 291-298
- [4] Oeder R, Schamann A, Schwabe D, Vitt B. Growth and Properties of PbWO₄ and Pb(WO₄)_{1-x}(MoO₄)_x Mixed Crystals. *J. Crystal Growth*, 1978, **43**: 537-540
- [5] 张明荣, 胡关钦, 李培俊等. Bridgman 法生长的 PbWO₄ 晶体的发光特性和透光特性. *无机材料学报*, 1998, **13**(13): 303~307
- [6] 胡关钦, 张明荣, 李培俊等. Bridgman 法生长的 PbWO₄ 晶体开裂的探讨. *人工晶体学报*, 1997, **21**(3/4): 391
- [7] Luke L. Y. Chang. Phase Relations in the System PbO-WO₃. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971, **54**(7): 357-358
- [8] 阎乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科技出版社, 1982; 189