

# 钨酸铅晶体生长及其组份挥发\*

廖晶莹 沈炳孚 邵培发 殷之文  
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文首次报道了用坩埚下降技术生长钨酸铅(PWO)晶体;研究了提拉和坩埚下降两种技术生长PWO晶体的组份挥发,得到的结果是PbO的挥发速率高于WO<sub>3</sub>,并对一组晶体不同部位的X射线发光性能作了研究.

**关键词** 钨酸铅晶体, 坩埚下降技术, 组份挥发, X线发光性能

## 1 引言

PbWO<sub>4</sub>(PWO)化合物虽然早在1948年<sup>[1]</sup>就被研究,但作为闪烁材料,由于它在室温下的发光产额低,而没有受到人们的重视.近年来,因高能物理实验需要很大体积的晶体来建立电磁量能器,而现有的闪烁材料中,或因衰减常数大,如BGO,或因辐射长度长,如CeF<sub>3</sub>而不能令人满意,PWO晶体具有高密度、快速衰减和高抗辐照等特性而被看好.特别是1994年西欧核子研究中心选用PWO作为大型强子对撞机(Large Hadron Collider, LHC)精密电磁量能器的探测材料<sup>[2]</sup>,这使PWO晶体引起许多高能工作者的注目,不少作者对PWO晶体的发光性能和机理作了大量探讨<sup>[3~7]</sup>,虽有多种解释,但有一共同的认识是:PWO晶体的发光特性对它们的制作条件非常灵敏,甚至生长和处理条件的微小不同将引起发射谱和吸收谱有不可忽视的变化.

尽管PWO晶体的生长研究进展很快,特别是俄罗斯已能生长 $\phi 32 \times 220$ mm的大晶体,但到目前为止他们都是采用提拉方法研制,我们首先采用坩埚下降方法成功地生长出 $25 \times 25 \times 250$ mm大晶体;研究了PWO晶体使用坩埚下降法和提拉法两种生长方法组份的挥发以及组份对晶体性能的影响.

## 2 晶体生长

生长PWO晶体的原料是采用4N高纯的PbO和WO<sub>3</sub>按化学组份精确称量配比,仔细混合均匀,然后置于铂坩埚中熔融,并快速冷却成PWO多晶料.采用坩埚下降和提拉两种方法沿 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 001 \rangle$ 方向生长晶体.

### 2.1 坩埚下降方法生长

采用如图1所示的炉子结构,以硅碳棒或硅铜棒电阻加热,由DWK-702精密温度控制仪和Pt/Pt-10%Rh热电偶控制炉温,在生长界面附近的温度梯度为 $20 \sim 30^\circ\text{C}/\text{cm}$ .晶体生长用铂坩埚的形状和大小与所要求的晶体形状大小一致,装有籽晶和原料的铂坩埚被安装在一耐火材料的引下管内,铂坩埚与引下管壁之间用耐火材料粉末填充,由小电机按要求的

\* 1996年1月25日收到初稿, 3月22日收到修改稿

速度带动引下管支撑架连续稳定下降, 当熔融的熔体以此速率经过生长温度点时, 就不断结晶形成单晶, 晶体的生长速度一般  $< 1\text{mm/h}$ , 西欧 LHC 要求晶体的长度为  $230\text{mm}$ . 我们首先采用坩埚下降法成功地生长了优质大晶体, 表 1 列出了一些晶体的性能.

表 1 一些 PWO 晶体的光产额  
Table 1 The light yield of some PWO crystals

Crystal No.	Dimension/mm	Method of wrapping	L.Y. p.e./MeV	Uniformity%
38	190×26×26	1 layer of teflon 120	9.7	10.5
39	210×23×23	idem	10.0	8.5
43	230×23×19	idem	15.0	8.0

## 2.2 提拉方法生长

采用中频感应加热, 称重和计算机程序控制晶体整个生长过程, 盛料容器为  $\phi 97 \times 50\text{mm}$  的铂金坩埚, 晶体的生长速率为  $4\sim 6\text{mm/h}$ , 转速为  $30\sim 50\text{r/min}$ . 在大气环境下生长, 得到  $\phi 25 \times 50$ 、 $\phi 40 \times 70$  和  $\phi 30 \times 100\text{mm}$  各种尺寸的晶体.

## 3 PWO 晶体生长的组份挥发

众所周知, 使用提拉技术在大气环境下生长两元氧化物晶体常出现化学组份变化, 这种变化除了与它们相图的特性有关外, 还与两种氧化物的不同挥发速率息息相关, I. Dafnei<sup>[8]</sup> 和 M. V. Korzhih<sup>[9]</sup> 等认为在 PWO 晶体的生长过程中, 熔体中的  $\text{WO}_3$  具有高的挥发速率, 为了弥补这一现象, 往往在使用的起始原料中富含  $\text{WO}_3$ . 为了正确了解 PWO 晶体生长过程熔体组份的挥发, 对两种方法生长 PWO 晶体的情况作了深入的研究.

### 3.1 样品制备

#### 3.1.1 坩埚下降法生长晶体样品

将上述制备好的多晶原料装入预备有籽晶的铂坩埚中, 然后封闭坩埚, 按坩埚下降方法的工艺条件生长了  $25 \times 25 \times 250\text{mm}$  晶体, 分析样品分别取自接近晶种端的晶体 No.1 和与 No.1 相距  $130\text{mm}$  处晶体 No.2.

#### 3.1.2 提拉法生长晶体样品

使用与坩埚下降法一样配制的原料  $800\text{g}$ , 在大气环境中生长  $\phi 25 \times 60\text{mm}$  晶体, 取晶体的扩大部位 No.3 和晶体的尾端 No.4, 坩埚中的余料 No.5 和附着于生长炉壁上的挥发物 No.6 作为分析样品.

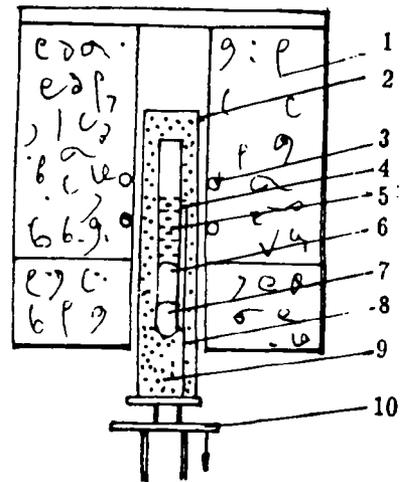


图 1 坩埚下降生长 PWO 晶体装置示意图  
Fig.1 Schematic drawing of the bridgman apparatus used for growing PWO crystals

1-Furnace; 2-Refractory tube; 3-Heater; 4-Pt crucible; 5-Melt; 6-Crowing crystal; 7-Seed; 8-Thermocouple; 9-Refractory powder; 10-Lowering mechanism

### 3.2 分析方法和结果

采用荷兰菲利普公司的 PW1400 型 X 射线荧光光谱仪定量分析上述样品组份, 所得结果列于表 2 中:

表 2 PWO 样品组分的 X 射线荧光分析结果

Table 2 X-ray fluorescence analysis data of PWO sample composition

Sample No.	Sample composition/wt%		Pb/W atomic ratio
	PbO	WO <sub>3</sub>	
1	48.90	50.80	0.9999
2	48.94	50.85	0.9997
3	48.62	50.94	0.9914
4	48.64	51.13	0.9881
5	47.69	51.83	0.9559
6	66.06	32.93	2.0838

从表 2 可以看到, 所有的 PWO 晶体都或多或少地缺 Pb, 采用提拉法从化学计量配比原料中生长的晶体扩大部位就出现 Pb 缺少, 尾部缺得更多, 坩埚中的急冷料更明显地缺 Pb, 而挥发物中 PbO 的含量却大大高于 PWO 的化学计量比. 由实验结果清楚地看到, 在大气环境中以提拉技术生长 PWO 晶体时, PbO 的挥发速率比 WO<sub>3</sub> 高, 而不是如 I. Dafinei 等所说的是 WO<sub>3</sub> 挥发速率大.

从 No.1 和 No.2 的数值可看出, 采用坩埚下降技术生长晶体的组份仅略微缺 Pb, 与化学组份相当接近, 而且晶体不同部位组份变化很小, 因此采用这种方法生长晶体对组份的均匀性是十分有利的.

### 3.3 晶体组份对性能影响

PWO 晶体的发光机制相当复杂, 也有许多种解释, Lecoq 等<sup>[10]</sup> 从许多作者的分析中综合了 PWO 晶体在光子激发下出现闪烁是由于 Pb<sup>2+</sup> 离子敏化 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 心和 (WO<sub>3</sub>+F) 心发光产生的, 图 2 为 PWO 能量传输过程示意图, 一个蓝光发光带与晶体中固有的 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 心有关; 两个绿光发光带与 (WO<sub>3</sub>+F) 心有关; 发射谱位置随激发波长的不同而有变动, 图 3 为 PWO 激发和发射谱. PWO 的  $\gamma$  射线激发发光从 340~580nm 之间展示了宽阔而复杂的发光带, 发射谱峰值在 460~520nm 之间变化, 发射谱的形状与晶体中 W 的含量直接有关.

表 3 PWO 晶体不同部位 X 射线发光峰值波长

Table 3 X-ray luminescence peak wavelength of PWO crystals for the different positions

Crystal No.	Growth method	Dimension/mm	X-ray luminescence peak w.l. of different position/nm		
			Head	Middle	Tail
38	Bridgman	220×26×26	502.0	507.3	509.3
39	idem	235×23×23	503.9	506.0	508.2
42	idem	168×23×20	503.7	504.8	506.3
14	Czochralski	45×22×22	511.8	512.0	512.3

坩埚下降法生长 PWO 晶体, 由于 Pt 坩埚的密闭较好, 限制了熔体的挥发, 使晶体组份偏离很小, 但由于这种技术生长晶体速度慢、周期长, 因此对于长晶体的头部和尾部, 组份不可避免地总有些差异, 我们对一批使用同样原料及热处理工艺的坩埚下降法和提拉

法生长晶体的头中尾三部位测试 X 射线发光光谱, 所得结果列于表 3. 由表 3 的数据看出, 从晶体的头部到尾部的 X 射线发光光谱峰值位置有向长波移动的趋势, 提拉法生长晶体比下降法缺 Pb 严重, 其峰值位置向长波移动得更多.

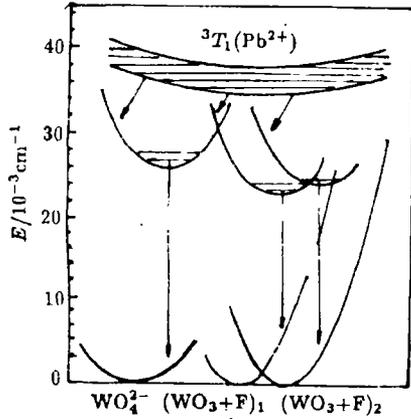


图 2 PWO 晶体能量传输过程示意图  
Fig.2 Scheme of energy transfer process in PWO scintillators

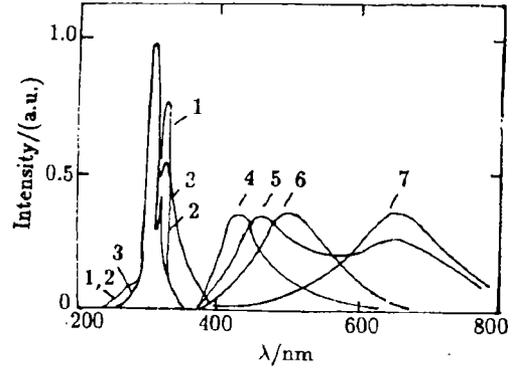


图 3 在室温下 PWO 晶体发光和激光光谱  
Fig.3 PWO excitation and luminescence spectra at T=300K

Excitation for: 1.  $\lambda_L=420\text{nm}$ ; 2.  $\lambda_L=500\text{nm}$ ; 3.  $\lambda_L=650\text{nm}$   
luminescence for: 4.  $\lambda_{exc}=275\text{nm}$ ; 5.  $\lambda_{exc}=308\text{nm}$ ;  
6.  $\lambda_{exc}=325\text{nm}$ ; 7.  $\lambda_{exc}=350\text{nm}$

由于 PWO 的发光机制较复杂, W 和 Pb 离子都参与发光, 发光性能对晶体的制备条件十分灵敏, 本文只初步分析了组份一个因素, 有关其它因素, 如杂质、结构缺陷等对性能的影响和 W 或 Pb 缺少对发光机制的影响还有待更深入地研究.

## 4 结论

1. 采用提拉技术在大气环境中生长 PWO 晶体时, 熔体中 PbO 的挥发速率比  $\text{WO}_3$  高, 这与 PbO 的熔点比  $\text{WO}_3$  低是一致的.
2. 首创用坩埚下降技术成功地生长了  $25 \times 25 \times 250\text{mm}$  大尺寸优质 PWO 晶体, 此方法有效地控制了 PbO 组份的挥发, 使晶体组份偏离十分小, 它无疑是生长大尺寸、优质、低成本 PWO 晶体最可取的方法.
3. PWO 晶体中 Pb 组份缺少能使 X 射线发光光谱峰值朝长波移动.

致谢 作者对沈定中、邓群同志在 PWO 晶体性能测试方面做了大量工作表示感谢.

## 参 考 文 献

- 1 Kroger F A. *Some aspects of the luminescence of solids*, Chapter III. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- 2 The compad muon solenoid technical proposal, CERN/LHCC 94-38, LHCC/P1, 1994.
- 3 Blasse G, Brill A. *Philips Res. Rep.*, 1969, 24: 275.
- 4 Van Loo W. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1975, 27: 565.
- 5 Van Loo W. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1975, 28: 225.

- 6 Groenink J A, Blasse G. *J. Sol. St. Chem.*, 1980, 32: 9.
- 7 Grasser R, Scharmann A, Vlachos K. Presented on the Int. Conf. LCL'93, Aug. 9-13, Storrs, USA.
- 8 Dafinei I, *et al.* MRS Spring Meeting'94, San Francisco, April, 1994.
- 9 Korzhik M V, *et al.* MRS Spring Meeting'94 San Francisco, April, 1994.
- 10 Lecoq P, *et al.* CERN-PPE/94-225, 14 December 94, CMS TN/94-308.

## Growth and Composition Evaporated of Lead Tungstate Crystals

LIAO Jingying SHEN Bingfu SHAO Peifa YIN Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

This paper described PWO crystals grown by Bridgman technology for the first time. The materials evaporated from the  $\text{PbWO}_4$  melt were studied during the growth of PWO crystals by means of both Czochralski and Bridgman method. The results indicated that the evaporation rate of  $\text{PbO}$  is higher than that of  $\text{WO}_3$ . Further the X-ray luminescence properties were investigated of different positions of PWO crystals.

**Key words** lead tungstate crystal, Bridgman technology, composition evaporated, X-ray luminescence property