

PbWO₄ 晶体中的生长层研究

任国浩, 沈定中, 倪海洪, 蔡晓琳, 刘光煜, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 利用光学显微镜和电子探针研究了存在于钨酸铅晶体中的生长层, 确定这些生长层的成分为固体的铂金颗粒。根据对 PbO 和 WO₃ 原料所做的 GDMS 分析结果, 排除了这些铂金颗粒来自原料的可能性, 而是认为它们来自生长晶体所用的铂金坩埚。并在此基础上提出, PbO-WO₃ 熔体在高温下对铂金坩埚的熔蚀和溶解为生长层的形成提供了物质基础, 但由于停电、停降或温度波动而导致固液界面的暂时静止则为熔体中铂金的析出和沉降提供了机会和场所。为抑制生长层的出现, 建议在生长过程中适当降低液相区的温度或适当缩短晶体的生长周期。

关键词: 钨酸铅; 晶体; 生长层; 铂金

中图分类号: O785.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2000)04-0329-06

A Study on the Growth Layer in PbWO₄ Crystals

REN Guo-hao, SHEN Ding-zhong, NI Hai-hong, CAI Xiao-lin, LIU Guang-yu, YIN Zhi-wen

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

(Received 21 February 2000)

Abstract: Growth layer existing in PbWO₄ crystals were investigated with optical microscope and electron microprobe and were recognized to be platinum particles. According to GDMS analysis result on the impurities of PbO and WO₃, which were starting materials for growing PbWO₄ crystals, these platinum particles could not come from the raw materials, but from the platinum crucible used for growing crystals. Based on these test results, it was proposed that the etching of PbO-WO₃ melt on the platinum crucible at high temperature and dissolving of the platinum in the melt supply materials for the formation of the growth layer. And the temporary motionless (such as power failure or lowering pausing) of solid-liquid interface provides an opportunity for the condensing and depositing of the platinum from the melt. It is suggested that decreasing the temperature of liquid zone or increasing the lowering rate of crucible might be effective measures to minimize the etching of the melt on the platinum and prevent the formation of growth layer.

Key words: lead tungstate; crystal; growth layer; platinum

收稿日期: 2000-02-21

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(No. 59732040)

作者简介: 任国浩(1961-), 男, 河南省人, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 博士, 副研究员

1 引言

对 PbWO_4 化合物(以下简称为 PWO)的研究始于 1948 年^[1]。但一直到 1990 年, S. E. Derenzo 等发现粉末状的 PWO 具有闪烁性能以后^[2], PWO 晶体才引起高度重视。与其它已知的典型无机闪烁晶体(如 $\text{NaI} \cdot \text{Tl}$ 和 BGO)相比, PWO 晶体具有密度高(8.3 g/cm^3)、辐射长度小(0.92 cm)、衰减时间短(大部分光输出的衰减时间 $< 10 \text{ ns}$)和抗辐照损伤能力强等优点^[3], 因而在高能物理和核医学仪器方面有重要的应用前景。欧洲核子研究中心(CERN)已经确定 PWO 晶体为建造本世纪大型强子对撞机(LHC)上高分辨电磁量能器用的闪烁晶体^[4]。

但是, 与其它已知的典型无机闪烁晶体相比, PbWO_4 晶体的发光效率是比较低的。正因如此, 曾有人对该晶体的使用价值表示怀疑。近年来, 随着原料纯度的不断提高和生长工艺的不断改进, PbWO_4 晶体的光输出已经由原来的 3.6% 提高到 6.4%(相对 BGO 晶体), 透光率和抗辐照损伤性能也有明显的改善。然而, 在实际生长过程中, 如果工艺控制不当, 则会在晶体内部产生一些与生长方向垂直的生长层(条纹), 表现为若干层黑色的曲面或平面, 与无色透明的晶体构成明显的反差。特别是在接种、停电或引下系统出现停降的情况下, 这些生长层无论在厚度或颜色上都显得更加醒目。试验表明, 生长层的存在不仅降低了晶体的透过率和光输出, 而且也降低了晶体的抗辐照损伤能力。因此, 有必要对这些生长层的本质和成因进行研究。

2 实验

以纯度为 4N 的 PbO 和 WO_3 粉末为原料, 按照 $\text{PbO} \cdot \text{WO}_3 = 1:1$ 的比例配料并混合均匀, 同时掺入 Y_2O_3 杂质。采用铂坩埚 Bridgman 法沿 $[001]$ 方向生长 PbWO_4 晶体, 坩埚下降速度为 1 mm/h , 固液界面处的温度梯度为 $30 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C/cm}$ 。

毛坯出炉后, 用 He-Ne 激光器垂直于生长方向照射晶体, 发现从籽晶接种线向上存在若干个散射强烈的生长层, 它们通常为凸向熔体(晶体生长方向)的曲面。用 Shimadzu UV-2501PC 分光光度计垂直于晶体生长方向依次测量了生长层内和层间对 420nm 和 350nm 光的透过率。然后, 在垂直和平行于层面的方向分别截取若干个厚度为 3mm 的薄片, 并磨平、抛光, 把光片放在 CARL ZEISS 公司生产的 JENA 光学显微镜下进行观察。根据光学显微镜的观察结果和所确定的位置, 再用日本岛津 EMPA-8750 型电子探针对生长层的成分进行显微分析。

生长 PWO 晶体所用原料 PbO 和 WO_3 中的杂质组分是在欧洲核子研究中心用灰光质谱仪(GDMS)分析的, 分析结果示于表 1。

3 结果

从垂直于晶体生长的方向上看, 暴露在晶体表面的生长层呈黑色条带状, 带宽约 1mm; 空间上则为一个凸向上的曲面。透过率测试表明, 生长层所在位置的透过率很低, 尤其是对 420nm, 而 350nm 则不是很明显。层与层之间的透过率则相对较高, 见图 1 所示。

生长层最经常出现的位置是在籽晶接种线和晶体中, 特别是在出现停电、停降时间较长或

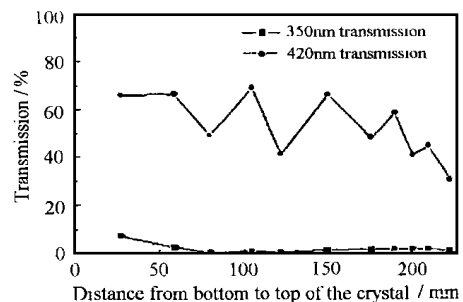


Fig. 1 Transversal transmission of PWO crystal for 350nm and 420nm at different distance from the bottom

出现温度波动幅度较大的时候。

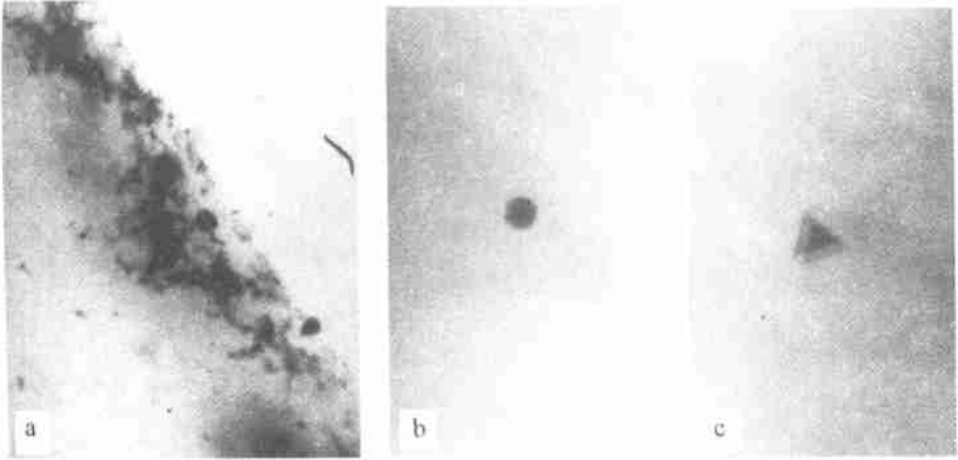


Fig. 2 Optical micrographs of growth layer in PWO crystals

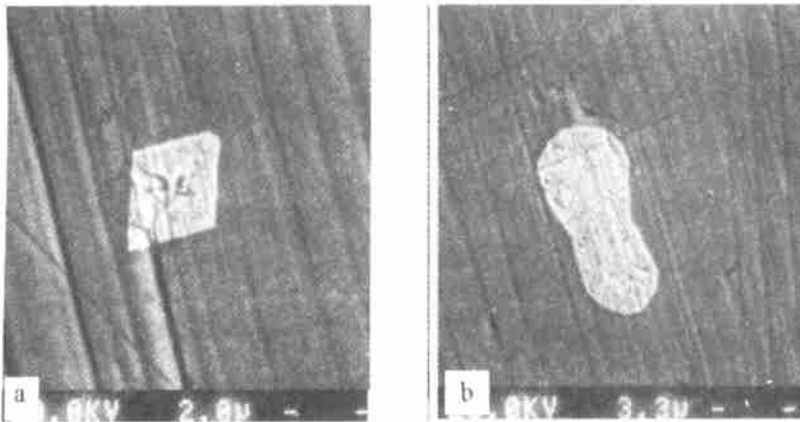


Fig. 3 SEM micrographs of rhombic (a) and irregular (b) solid particles existing in the growth layer

显微观察发现,生长层内为固体颗粒所构成。它们在透射光下为全黑色,即完全不透光(图 2a),在反射光下具有比较高的反射率。轮廓清晰,与周围的 PbWO_4 基体有明显的分界线。从形态上看,这些固体颗粒有两种形态:一类具有非常规则的几何形态,多数为正六边形(图 2b),少数为三角形(图 2c)、菱形(图 3a)或四边形;另一类为不规则形,没有明显的棱角,呈鹅卵石形(图 3b),它们或者单独出现,或者在空间连接成葡萄枝状,延伸方向与生长层平行(图 2a)。规则形颗粒粒度小,一般有 $10 \sim 25 \mu\text{m}$,在空间成星散状分布,但三角形颗粒总有一个顶角指向晶体的生长方向。不规则形颗粒的粒度一般较大,直径为 $20 \sim 35 \mu\text{m}$,长轴方向通常与生长层的层面方向平行。规则形颗粒和无规则形颗粒的数量比约为 $1:1$ 。

电子探针的能谱分析表明,位于生长层内的这些固体颗粒的化学成分为铂(图 4)。图 5 分别给出了生长层面上颗粒的分布特征以及铂元素的面扫描(图 5b)和线扫描图(图 5c),它们都清楚地显示,无论是规则形或不规则形固体颗粒,它们的化学组成都是铂。

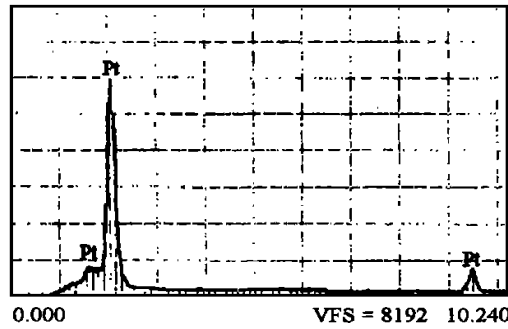


Fig. 4 X-ray energy spectrum of solid particle in growth layer

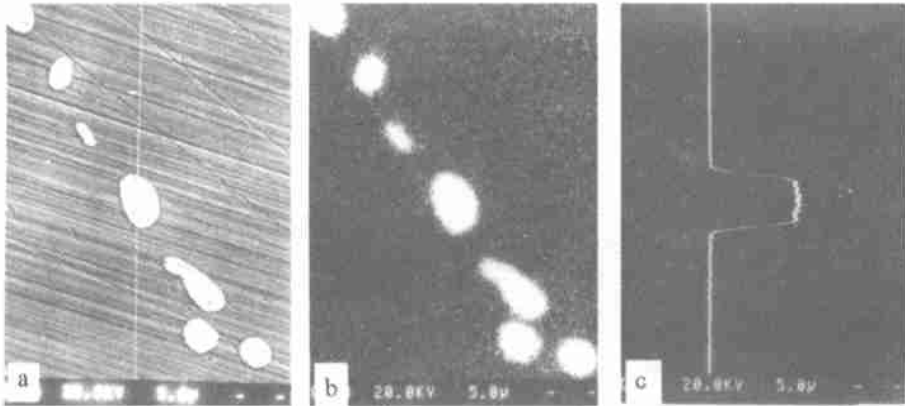


Fig. 5 Distribution of particles (a) as well as the planer scanning (b) and linear scanning (c) of platinum element content in the growth layer of PWO crystal

表 1 给出了生长 PWO 所用原料 PbO 和 WO_3 的 GDMS 分析结果。在 PbO 和 WO_3 中的杂质组分中, 铂元素的含量非常低。这就是说, 生长层内的那些铂金颗粒不可能来自原料, 而很可能是来自生长晶体所用的铂金坩埚。

Table 1 Impurities of PbO and WO_3 raw materials analyzed by GDMS

Elements	PbO	WO_3	Elements	PbO	WO_3	Elements	PbO	WO_3
Li	< 0.005	0.02	Ca	0.12	0.32	As	0.02	1.0
B	0.009	0.04	Ti	< 0.005	0.02	Y	< 0.01	< 0.01
O	Matrix	Matrix	V	< 0.01	0.002	Zr	< 0.005	0.01
Na	0.50	1.3	Cr	0.01	0.07	Nb	< 0.01	< 0.01
Mg	0.03	0.07	Mn	< 0.01	< 0.01	Mo	< 0.01	0.40
Al	0.28	0.37	Fe	0.04	0.09	Cd	< 0.5	< 0.5
Si	0.29	1.7	Ni	0.03	0.11	Ba	0.06	0.01
P	0.04	0.30	Cu	0.07	0.06	W	Matrix	Matrix
S	0.47	0.95	Zn	< 0.02	< 0.02	La	< 0.005	0.02
Cl	2.2	7.9	Ga	< 0.05	< 0.05	Pb	Matrix	Matrix
K	0.14	0.32	Ge	< 0.1	< 0.1	Pt	< 0.05	< 0.05

4 讨 论

Seguttuvan 等曾在高温退火后的 PbWO_4 晶体中观察到有三角形/六边形的包裹物,他们认为这是 PbWO_4 在高温下分解为 Pb_2WO_5 的缘故^[3]。但该结论缺乏详细的实验证据。而在 CaWO_4 、 ZnWO_4 、 CdWO_4 和一些钨酸盐晶体中所观察到的具有类似形态的夹杂物则均被证明为铂金包裹体^[6-9]。本文的测试结果又进一步确定存在于 PbWO_4 晶体中的生长层是由许多铂金颗粒所构成的一种宏观缺陷。由此可见,钨酸盐类高温熔体对铂金坩埚的熔蚀具有一定的普遍性。

从理论上讲,铂是一个化学性质非常稳定的惰性元素,一般不与其它元素反应。但在用作生长 PbWO_4 晶体的坩埚时,由于要在高达 1400°C 的温度下长时间处于 $\text{PbO}\cdot\text{WO}_3$ 熔体的接触中,熔体很容易对铂金产生腐蚀和溶解。加上 PbO 具有很强的助熔作用,所以,即便不起化学反应,但高温熔体对铂金的物理熔蚀作用则是难以避免的。这里,时间和温度是决定熔蚀程度的两个主要因素。早期在用铂金坩埚生长 PbWO_4 晶体时经常出现坩埚漏料问题,原因就在于当时所采用的生长速度较慢,生长周期较长,致使铂金坩埚长时间处于被熔体的接触和熔蚀状态。如今由于生长速度的加快,漏料问题已不复存在,但每当出现生长速度接近于零的状态,如接种阶段、停降阶段或停电处理阶段,便很容易产生一个与这些阶段相对应的生长层。这说明熔体的长时接触不仅会增强对铂金的熔蚀,同时也有助于铂金的析出。此外,液相区的温度过高必然增加液体内各质点的能量,提高了熔体对铂金的腐蚀、溶解和扩散能力。因此为减轻熔体对铂金的熔蚀,可适当降低液相区的温度或适当缩短晶体的生长周期。

被熔蚀后的铂金进入熔体中,由于铂金的化学惰性,它不可能与其它元素反应形成化合物,而是依然以金属单质的形式存在于熔体之中。但这些铂金在熔体中的溶解度是十分有限的,它取决于熔体的温度。如果熔体的温度较高,则铂金在熔体中保存的时间就比较长,否则,由于铂金的凝固温度为 1773°C ,高于 PbWO_4 晶体的凝固温度 1123°C ,它很容易在 PbWO_4 晶体结晶之前从熔体中析出。此时结晶的铂金颗粒由于受空间的限制较小,能够形成比较规则的几何外形。已知铂晶为等轴晶系,空间群为 O_hFm3m ,属于六八面体晶类,最常见的单形是立方体。当从平面上观察时,则变形成正方形、四边形、菱形或六边形等。铂金颗粒析出后,由于铂金的密度为 21.45,远大于 $\text{PbO}\cdot\text{WO}_3$ 熔体或 PbWO_4 晶体的密度,这些结晶出的铂金颗粒会在重力作用下沉降到固液界面上。

如果在某一时刻在固液界面上出现生长停顿,如停电、停降或温度波动等,则会出现许多铂金颗粒沉降到同一界面上的现象,从而形成生长层(或生长条纹)。如果固液界面是在连续、匀速地向熔体推进,从熔体中析出的铂金颗粒虽然也在不断地沉降,但不会都落到同一个生长界面上,也就难以形成一个完整的“层”,只能形成一些呈星散状分布的散射颗粒。另一方面,如果存在于熔体中的铂金在结晶之前是以熔体的形式沉降到固液界面上,由于界面下部的晶体,直接与散热系统相连,温度的急剧降低必然导致铂金熔体的快速凝固,自然没有充裕的时间结晶出规则的形态,只能以不规则的鹅卵石形析出。

大部分生长层为凸向熔体的曲面,这反映出晶体生长时沿纵向的散热量大于沿横向的散热量。这种现象的产生既与 PbWO_4 晶体的各向异性有关,也与实际的散热、导热系统有关。

5 结 论

存在于 PbWO_4 晶体中的生长层是由铂金颗粒在同一生长界面上沉降、富集的结果,这些

铂金颗粒来自生长晶体所使用的铂金坩埚,而不可能是来自原料。 $\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ 熔体在高温下与铂金坩埚的长时间接触导致铂金的熔蚀,而生长界面的暂时静止则为铂金从熔体中析出提供了条件。因此,我们建议适当降低液相区的温度或适当缩短晶体的生长周期来抑制生长层的产生。

参 考 文 献

- 1 Kroge F A. Some Aspects of the Luminescence of Solids. Chapter III, Amsterdam; Elsevier, 1948; 194
- 2 Derenzo S E, et al. Prospect for New Inorganic Scintillators. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1990, **NS-37**, 203-208
- 3 Woody C L, et al. A Study of the Optical and Radiation Damage Properties of Lead Tungstate Crystals. *IEEE, Trans. Nucl. Sci.*, 1996 **43**(3); 1585-1589
- 4 Egidio Longo. PbWO_4 Calorimeter in CMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1996, **A384**, 225-229
- 5 Sergutuvan N, et al. Czochralski Growth of Lead Tungstate Single Crystals and Their Characterization. *J. Crystal Growth*, 1993, **183**, 391-397
- 6 Nassau K, Broyer A M. Calcium Tungstate, Czochralski Growth Perfection and Substitution. *J. Appl. Phys.*, 1962, **33**, 3064
- 7 Bom P J. The Preparation and Scintillation Properties of Zinc Tungstate (ZnWO_4) Single Crystals. *J. Lum.*, 1981, **24**-**25**, 131
- 8 徐军, 等. 闪烁晶体 CdWO_4 的生长. *人工晶体学报*, 1990, **19**(4); 283-287
- 9 Brixner L H. Single Crystal Growth of the $\text{Ln}(\text{MO}_4)_3$ -type Earth Molybdates. *J. Crystal Growth*, 1973, **18**, 297