

PbWO₄ 晶体的热膨胀及坍塌下降技术生长 晶体开裂分析*

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

本文报道了坍塌下降技术生长钨酸铅(PWO)晶体的热膨胀系数测量结果,讨论了热膨胀对晶体开裂的影响.同时探讨了克服晶体开裂的途径.由于生长时纵向温场效应以及(PWO)晶体大的热膨胀系数和它的显著的各向异性而引起的应变是导致晶体开裂的重要因素.

关键词 钨酸铅晶体,坍塌下降技术,热膨胀系数,晶体开裂

1 引言

PbWO₄(PWO)晶体具有高的密度,为8.28g/cm³,辐射长度比目前已知的闪烁晶体都短,仅0.89cm,快的衰减时间,短于100ns,γ射线激发的发光峰值波长在460~520nm之间,与光电倍增管和二极管的灵敏接收波长吻合,强的抗辐照能力,当经受10⁷rad辐照后透过率仅减少百分之几^[1~3],不潮解,这些优越的闪烁性能使PWO晶体成为新一代大型强子对撞机(Large Hadron Collider, LHC)电磁量能器的、很有前景的候选材料.

PWO属钨铅矿结构,空间群为C_{4h}⁶-I4₁/a,熔点为1123°C,在(101)面有弱解理,晶体很容易碎裂,严重地影响了晶体的质量和利用率,特别是LHC用的闪烁晶体长度要求>23cm,因此要得到优质大尺寸LHC用晶体,分析讨论晶体的开裂原因和克服途径是十分重要的.在晶体制备和处理过程中的热效应,生长工艺参数和晶体缺陷等因素因晶体开裂的影响曾为一些作者作过研究^[4~6],但他们都是针对用提拉方法生长的晶体,本文报道PWO晶体的热膨胀测量结果;观察坍塌下降方法生长大尺寸PWO晶体过程中所遇到的有关晶体开裂的一些现象,并分析讨论其原因及克服途径.

2 晶体的热膨胀系数测量

使用德国Netzsch Gerätebau的402E型高温膨胀仪测量了PWO晶体a(或b)和c轴向的热膨胀系数,测量样品尺寸分别为8.00×8.00×39.00mm(c×b×a)和8.00×8.00×39.36mm(a×b×c),测量沿a=39.00, c=39.36mm长度方向上进行,温度范围为20~800°C之间,所得结果列于图1和表1.

从图1和表1可见, PWO晶体的热膨胀有如下特点: (1) 不论是a(或b)轴向还是c轴向的热膨胀都是随温度升高而增大,而且升幅相当大. (2) 不论是a(或b)轴向还是c轴向的热膨胀系数值相当大,就是相对较低的α_a值也比铂金的α_a大. (3) 热膨胀表现出显著的各向异性, α_c/α_a在2.4倍左右.

* 1996年1月25日收到初稿, 4月22日收到修改稿

表 1 PWO 晶体热膨胀系数的测量结果

Table 1 Results of measurement of thermal expansion coefficient of PWO crystal

Temperature range/ $^{\circ}C$	Data of different orientation	
	$a \times 10^{-6}$	$c \times 10^{-6}$
20-100	9.58	22.60
20-200	9.91	23.70
20-300	10.07	24.13
20-400	10.27	24.73
20-500	10.39	25.22
20-600	10.62	25.69
20-700	10.89	26.65
20-800	11.09	27.17

3 晶体的开裂规律

采用坍塌下降技术生长 PWO 晶体, 常发现在晶体的表面有小的裂缝, 或在晶体的头部或尾部引起开裂, 或是整根晶体严重开裂. 实验发现 PWO 晶体的开裂与生长方向有着密切的关系, 当采用 c 轴或略偏离 c 轴向的籽晶进行生长时, 晶体严重开裂成大小不同的碎块, 或沿 (001) 晶面开裂成许多片状; 当采用 a 轴或偏离 a 轴一小角度的籽晶进行生长时, 晶体不容易开裂, 可获得 $25 \times 25 \times 250 \text{mm}$ 大尺寸完整优质晶体, 此外其它工艺参数, 如晶体生长的温度分布等对晶体开裂也有很大影响.

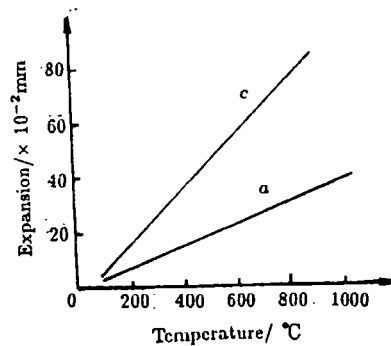


图 1 PWO 晶体热膨胀曲线

Fig.1 Thermal expansion curves of PWO crystal

4 坍塌下降技术生长 PWO 晶体开裂原因及克服途径

由于 LHC 用闪烁晶体要求大尺寸、大批量 ($2 \times 2 \times 23 \text{cm}$ 尺寸, 数量在 11 万根以上)、高质量、低成本, 我们所采用的坍塌下降技术生长 PWO 晶体无疑是一种比提拉技术更有优势的方法^[7], 两种技术比较, 在工艺上有着许多不同特点, 为此对坍塌下降技术生长 PWO 晶体的开裂原因和克服途径作如下讨论.

4.1 热效应

晶体生长、热处理和加工过程中受热效应、结构应力、化学应力和机械应力的影响可能引起开裂, 特别是高温难熔、范性形变范围很窄的氧化物晶体就更容易开裂, PWO 晶体的热膨胀系数大, 而且各方差异显著, 即使在均匀性好的温场中也将形成热应变, 更何况在晶体生长时为了使熔体结晶, 必然要建立一个有温度梯度的温场, 因此晶体不同部位所处的温度就有差异, 温度的差异和热膨胀的各向异性都将导致热应变, 当这个热应变引起晶体的形变超过范性形变范围时, 晶体将产生开裂, 因此引起 PWO 晶体开裂的诸多因素中, 热应变是一个十分重要的原因. 晶体生长过程中和生长结束后, 由于温场不合理, 温梯过高, 冷却速度过快都会使晶体产生热应变而引起形变, 在坍塌下降技术生长 PWO 晶体条件下, 温场分布沿横向的温度梯度很小, 晶体生长的固液界面几乎为平界面; 沿纵向温度分

布如图2所示. 另一方面随着晶体生长过程坩埚向低温区移动, 由晶体和坩埚传输掉的热能渐多, 往往使生长界面位置下移, 纵向温梯变大; 同时随着晶体熔体渐少, 坩埚顶部空位渐多, 即由铂坩埚顶部传输掉的热能也渐多, 生长将结束时, 晶体顶端正处于高温梯区.

因此使晶体底部和顶部所受热效应较大, 当它们的形变超过范性形变时就会开裂, 这是晶体底部和顶部容易引起开裂现象的原因所在. 即在坩埚下降技术中, 热应变主要是由于纵向温场的不合理起主要作用, 为了改善这种情况, 在保证生长优质晶体的温场下要求温梯

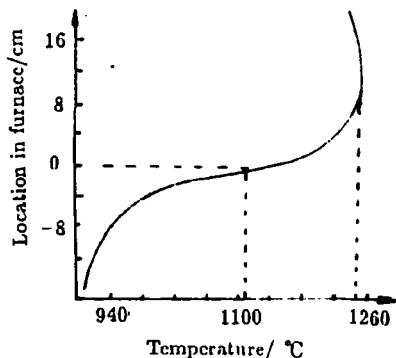


图2 坩埚下降炉子纵向温度分布示意图
Fig.2 Temperature distribution in the Bridgman furnace

综上所述, 采用坩埚下降技术生长PWO晶体时, 选择适宜的、小温度梯度的温场分布, 生长过程逐渐升高炉温以弥补热能传输损失和选择 a 轴或略偏离 a 轴的生长方向是生长无开裂优质大尺寸PWO晶体的关键, 其次对晶种位置的放置、生长起始时的升温、升位置的速率和生长结束后的降温速度都要适宜地控制, 在生长后进行合理的热处理等, 将可使PWO晶体的开裂得到很大的改善.

参 考 文 献

- 1 Kobayashi M, et al. *Nucl. Instr. Meth. A* 1993, 333: 429.
- 2 Baryshevsky V G, et al. *Nucl. Instr. Meth. A* 1992, 322: 231.
- 3 Lecoq P, et al. *CERN-PPE/94-225*, December 14, 1994.
- 4 Brice J C. *J. Crystal Growth*, 1977, 42: 427.
- 5 刘景和等. *人工晶体*, 1982, 13: 281.
- 6 唐鼎元等. *人工晶体学报*, 1993, 22: 285.
- 7 廖晶莹等. 钨酸铅晶体生长及其组份挥发, *无机材料学报*, 待发表.

The Expansion and Analysis of the Cracking of $PbWO_4$ Crystal Grown by Bridgman Technology

LIAO Jingying SHEN Bingfu SHAO Peifa YIN Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The thermal expansion coefficient of PWO crystals grown by Bridgman technology was measured and its effects on the cracking of the crystals were discussed. The approach of overcoming the crack was also investigated. It was shown that the strains resulted from temperature distribution along the longitude during manufacture, and the large thermal expansion coefficient with the marked anisotropy of the crystals are the important reason of the cracking.

Key words lead tungstate crystal, Bridgman technology, thermal expansion coefficient, crystal crack