

摘 要

本文对 PWO 晶体 Czochralski 与改进的 Bridgman 法生长所遇到的问题和掺 Y^{3+} 与掺 PbF_2 的 PWO 晶体做了研究。首先比较了两种晶体生长方法的不同特点, 分析了 Czochralski 法晶体生长时出现扭曲的原因。界面形状及其稳定性是决定晶体质量的关键因素。同时研究了晶体转动速率和提拉速率对晶体光学性能的影响。文中提出光散射中心是存在于 PWO 晶体中的一类较为严重的宏观缺陷。根据电子探针微区成分分析, 确定 PWO 晶体中的光散射中心有三种类型: 气态包裹物、固态包裹物和微空洞。绝大多数固态包裹物的成分为残留的 WO_3 和因局部的 PbO 过剩而形成的 Pb_2WO_5 颗粒, 主要存在于籽晶熔化线附近。而晶体开裂的主要原因是 PWO 晶体在生长时存在较强的热应力。通过对晶体严格进行 C 轴方向的定向生长, 同时改进晶体生长工艺, 可以减小晶体应力并解决晶体的开裂。本文还对改进的 Bridgman 法生长的 Y^{3+} 掺杂 PWO 晶体进行了研究。大尺寸的 Y: PWO 晶体沿生长方向不同部位的发光峰位十分稳定, 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。 PbF_2 掺杂显著提高了 PWO 晶体 350nm 的透过率和光输出。但是, 晶体发光不均匀; 靠近籽晶端部分, 以蓝发光为主, 光输出中快成分的比例高, 光输出相对低。晶体末端以绿发光为主, 光输出大, 慢成分比例高。沿晶体生长方向, 发光主峰向长波方向移动。

关键词: PWO 晶体; 晶体生长; 掺杂效应; 闪烁性能

Abstract

This dissertation was devoted to study defects and doping effects in PWO crystals grown by Czochralski and modified Bridgman methods. Two dopants Y^{3+} and PbF_2 were introduced into PWO crystals during growth process.

We compared the two methods of crystal growth and analyzed reasons for deformation of crystal grown by Czochralski method. Some important factors related to crystal quality and scintillation performance were investigated, such as shape and stability of solid-melt interface, rotation rate and pulling rate of seed, etc. Light scattering center is serious macroscopic defect, which can be classified into three types: gaseous inclusions, solid inclusions and tiny voids basing on the observation of EPM. Solid inclusions are mainly WO_3 and Pb_2WO_5 particles near the melting line of seed. As the case in other crystals thermal stress induced by temperature gradient in growth furnace is the key item to explain PWO crystals cracking. This problem was solved by using C-axis oriented seed and optimizing parameters of growth process.

Y^{3+} -doped PWO crystal shows consistent emission along crystal length, which the blue peak located at 425nm dominated the emission. So most of the scintillation light is fast component.

It was shown that PbF_2 doping can markedly improve the transmittance at 350nm and emission intensity. But the emission is un-uniform. Seed part emit faster blue component and the light output is relatively low while the top part mainly emit slow green luminescence. The emission peak shifts to longer wavelength along the growth direction.

KEY WORDS: PWO crystal; crystal growth; doping effects; scintillation performance

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含已获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一起工作的同志对本研究所做的任何贡献已在论文中作为明确的说明并表示了感谢。

签名： 韦 强

日期：2003 年 10 月

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

签名： 韦 强

导师签名： 蒋毅军 日期：2003 年 10 月

第1章 绪论

1.1 钨酸铅晶体研制背景

闪烁现象是指某些物质在带电粒子或高能射线的作用下发出脉冲闪烁光的现象,这些能够发出闪烁光的物体称为闪烁体。闪烁体可以用做闪烁计数器来探测高速带电粒子、 γ 及X光子、中子等辐射粒子的数量,也可以做成电磁量能器来探测这些粒子的能量及方向。将闪烁晶体与光电倍增管或二极管耦合制成的电磁量能器是高能物理、核物理和核医学领域中的重要探测手段^[1, 2]。粒子探测器所用的闪烁体必须满足以下的主要要求^[3]:

(1) 对所测的粒子具有较强的阻止能力,表现为有较大的吸收系数、较短的辐射长度和较小的莫来尔半径,通常只有那些原子序数较大、原子排列紧密的材料才会有较强的阻止本领;

(2) 发光效率高,不会使所测的信号淹没在光电倍增管的噪声中;

(3) 发光衰减时间短,以利于提高时间分辨率;

(4) 在发光波段有较高的透过率;

(5) 发射光谱与光电倍增管的光谱响应要匹配,以获得高的光电子产额;

(6) 良好的热机性能;

(7) 化学稳定性好,不潮解;

(8) 辐射硬度高,且辐照后的恢复能力强;

(9) 晶体生产的成本低,价格便宜。

欧洲核子研究中心(CERN)的大型强子对撞机(LHC)对用于建造其紧凑型 μ 子螺线管(CMS)探测器的闪烁晶体提出了很高的要求:(1)密度大于 5 g/cm^3 ;(2)辐照长度小于 2 cm ;(3) 50 ns 以下的闪烁衰减成分不低于80%;(4) 0.1 MGy 的 γ 射线辐照下光产额的减少量在10%以内;(5)光电子产额不低于 10 p. e. /MeV 。现有的闪烁晶体都存在着一些问题,不能满足要求,如NaI:Tl只有光产额符合要求,BGO的衰减时间过长, CdWO_4 和 ZnWO_4 的抗辐照能力差。为此,20世纪90年代初,以欧洲核子研究中心(CERN)的Crystal Clear Cooperation(简称CCC)小组为核心的研究群体,对一些高密度化合物进行了闪烁性能方面的系统研究,发现了一些具有潜在应用价值的材料(见表1-1)。

表 1-1 某些高密度晶体的闪烁特性

Table 1-1 Scintillation characteristic of some high density crystal

晶体	CeF ₃	PWO	GAP:Ce	LSO:Ce	GSO:Ce	LiYbF ₄ :Ce
密度(g/cm ³)	6.16	8.28	7.5	7.41	6.71	6.09
辐射长度(cm)	1.68	0.87	1.1	1.14	1.39	1.56
Moliere 半径(cm)	2.63	2.19	2.3	2.3	2.42	2.70
发射峰值(nm)	300, 340	420, 530	340	440	450	450
相对光输出 (% NaI:Tl)	4~5	0.5		75	20	
辐照硬度(kGy)	>10	>10	研究中	>10 ³	10 ³	10 ²
熔点(°C)	1443	1123	1850	2300	2170	850

其中, 掺 Ce 的 GAP (GdAlO₃)、LSO (Lu₂SiO₅) 和 GSO (Gd₂SiO₅) 晶体的生长温度太高, CeF₃ 以及掺 Ce 的 LiYbF₄ 须在真空中生长, 都难以大批量生产。钨酸铅晶体 (PbWO₄ 简称 PWO) 尽管光输出稍低, 但可用新的雪崩管 (APD) 弥补, 况且其体积最小, 原料便宜, 生长温度较低, 无需隔绝空气生长, 因而可进行大批量生产。在综合考虑了 CMS 实验可接受的闪烁性能指标、晶体生长的可能成本以及 CMS 实验经费等多种因素的基础上, 1994 年 PWO 晶体被确定为 CMS 实验首选闪烁晶体。为此, 欧洲核子研究中心分别与俄罗斯和中国合作, 选定俄罗斯的 Bogoroditsk 技术化工厂 (BTCF), 中国的上海硅酸盐所 (SIC) 和北京玻璃研究院 (BGRI) 研制 CMS 实验用大尺寸的 PWO 晶体。

对 PWO 晶体, 俄罗斯早在 20 世纪 80 年代就开展了有关生长和光电性能方面的研究, 而我国尚属空白。因此, 鉴于中国和俄罗斯之间存在竞争, 而我国又处于落后状态, 北京玻璃研究院和上海硅酸盐所进行互补性合作, 成立了晶体合作组, 共同开展大尺寸 PWO 闪烁晶体的研究和开发。几年来, 我们以提拉法和铂坩埚大气下降法为主研究生长 PWO 闪烁晶体, 在原料制备和处理, 晶体生长和工艺优化, 晶体退火工艺和效应, 晶体加工工艺, 晶体性能表征, 晶体缺陷和效应, 以及晶体掺杂改性研究等方面开展了大量细致的研究探索工作。

1.2 研究现状

1.2.1 PWO 晶体的结构^{[4] [5]}

PWO 晶体存在三种结构变体：一种是钨铅矿（Stolzite），白钨矿（Sheelite）型；一种是斜钨铅矿（Raspite），黑钨矿（Wolframite）型。另一种是高压下的钨酸铅晶体，分别记为 I，II，III 型晶体，目前的结果表明：从高温熔体生长的 PWO 都属于 Stolzite 结构，而 Raspite 结构仅在天然晶体中观测到。

Stolzite 的 PWO 与 CaWO_4 （Sheelite）具有相同的晶体结构，结晶成正方晶系（其 Bravais 格子是体心正方， $a=b \neq c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ），属 C_{4h}^6 空间群，每个晶胞中含有四个分子，晶格参数为： $a=b=5.456\text{\AA}$ ， $c=12.02\text{\AA}$ ，如图 1-1 所示。

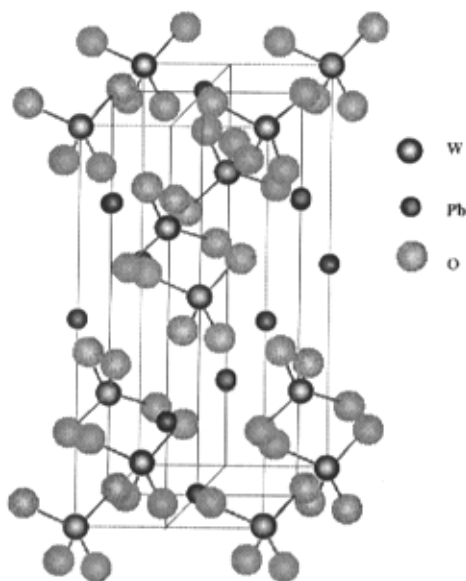


图 1-1 PWO 晶胞结构图

Fig.1-1 PWO crystal structure drawing

Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 均沿 c 轴成四次螺旋轴排列，而在 c 轴方向上 Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 则相间分布， WO_4^{2-} 四面体的短轴均与 c 轴平行， Pb^{2+} 离子和 W^{6+} 离子的位置对称性都是 S_4 。 WO_4^{2-} 根团在晶体中的结构为沿四次倒转轴方向被压扁了的短轴四面体，分子点群对称性从自由状态时的 T_d 对称性下降到 D_{2d} 对称性，其中 W-O 间距为 $1.79\text{\AA}$ ， O-W-O 的夹角为 $113^\circ 17'$ 和 $107^\circ 15'$ （若在正四面体中则所有的 O-W-O 夹角均为 $109^\circ 28'$ ）。 Pb^{2+} 离子则是被八个氧离子所包围（配位数为 8），

分别属于八个不同的 WO_4^{2-} 根团，这八个氧离子分成两组，每组四个，形成两种扭曲的、互相贯穿的四面体。

PWO 晶体的 Raspite 和 Stolzite 结构的原胞体积相差非常小，约为 0.5%，甚至可以把 Raspite 结构看作是 Stolzite 结构的畸变。Raspite 的 PWO 晶体属单斜晶系，空间群为 C_{2h}^4 (P2/c)，晶胞参数为： $a=b=13.555\text{\AA}$ ， $c=5.561\text{\AA}$ ， $\beta=107^\circ 37'$ 。其中七个 O^{2-} 离子围绕 Pb^{2+} 离子构成 Pb-O 七面体。由于 WO_4^{2-} 四面体的畸变程度比在 Stolzite 中的大，因此 W^{6+} 离子除了与其周围的四个 O^{2-} 离子链接外，还与它周围的另两个较远的 O^{2-} 连接，形成 W-O 八面体，两个相邻的 WO_6 八面体沿 c 轴方向拥有共同的两个 O^{2-} 离子，形成平行于 [010] 方向的链，而在具有 Scheelite 结构的 PWO 晶体中，两个相邻的 WO_4^{2-} 根团没有公共的原子。在 Raspite 相结构中，W 与其最近邻的六个 O 原子的间距如下：2.17、1.92、1.97、2.07、1.70、1.83 $\text{\AA}$ ，W-W 间距为 3.24 $\text{\AA}$ （小于在 Stolzite 相中 W-W 间距是 4.05 $\text{\AA}$ ），Pb 与其周围的七个 O 原子间距分别为 2.65、2.77、2.31、2.68、2.85、2.51、2.47 $\text{\AA}$ 。当从 Raspite 相不可逆地转变为 Stolzite 相时，O 原子的位移量较小，而 Pb 和 W 原子的位移量则相对较大一些。

1.2.2 发光特性

PWO 晶体发光研究早在 40 年代就开始了，然而至今对发光中心起源问题尚未有统一的认识，但主要的实验结果可归纳如下^[6-10]：

(1)至少存在一个蓝光发射带和一个位于黄绿区的发光带，PWO 晶体典型的激发发射谱示于图 1-2；

(2)所有的发光带在高温下热淬灭；

(3)绿光有偏振性，而蓝光是非偏振的；

(4)所有样品在脉冲 X 射线激发下具有快的衰减特性，特别是峰值在 430nm，FWHM(半高宽)为 0.5eV 的蓝光，衰减常数仅为 3-5ns。

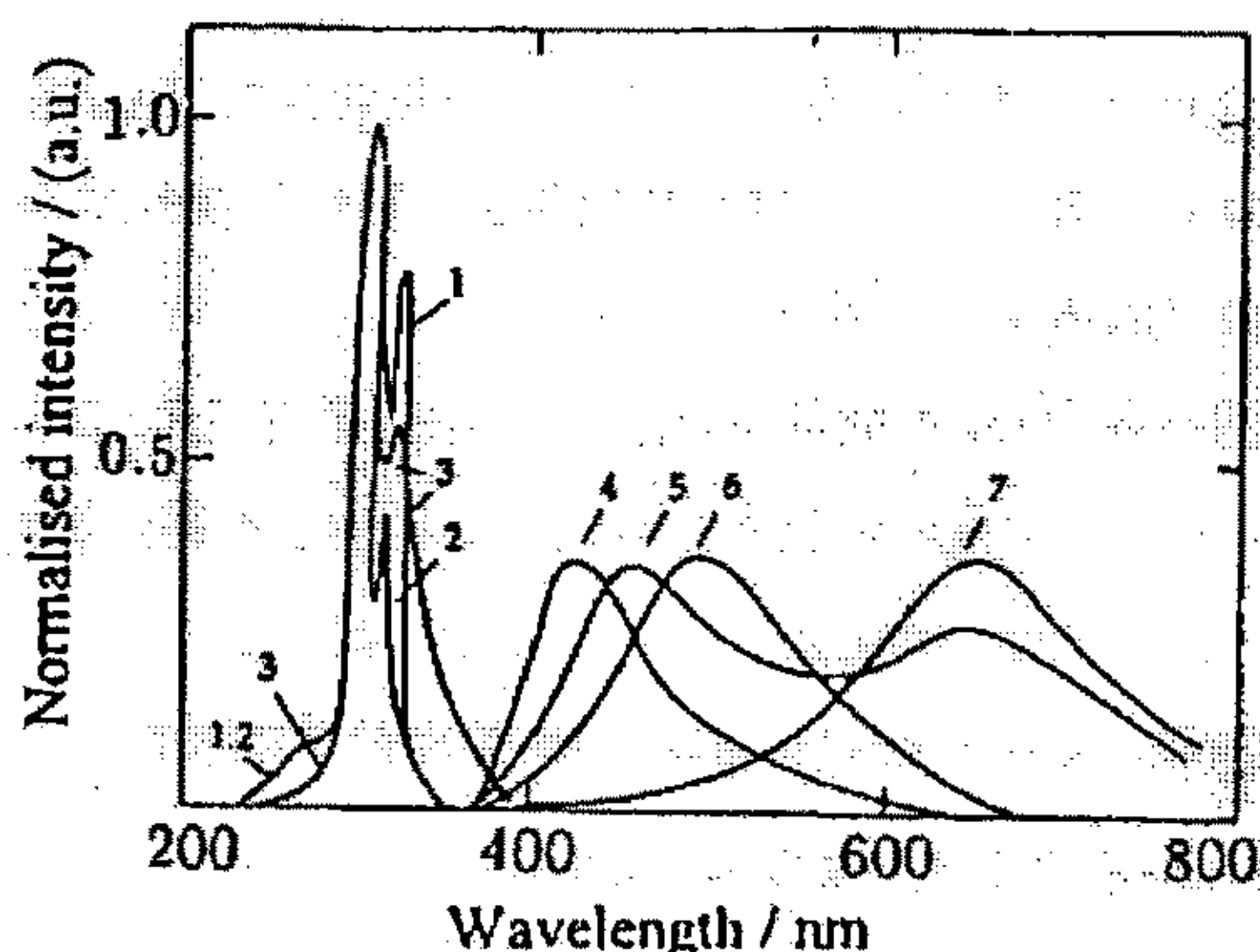


图 1-2 PWO 晶体在 300K 下的激发谱和发射谱

Fig. 1-2 PWO excitation and luminescence spectra at $T=300\text{K}$

Excitation for: 1. $\lambda_1=420\text{nm}$; 2. $\lambda_2=500\text{nm}$; 3. $\lambda_3=650\text{nm}$; luminescence for:

4. $\lambda_{\text{exc}}=275\text{nm}$; 5. $\lambda_{\text{exc}}=308\text{nm}$; 6. $\lambda_{\text{exc}}=325\text{nm}$; 7. $\lambda_{\text{exc}}=350\text{nm}$

以下列举了不同作者对发光机制的一些看法。

(1) GBlasse 等^[11]认为 PWO 晶体的蓝光中心是 Pb^{2+} (蓝光是 Pb^{2+} $6p \rightarrow 6s$ 的跃迁)或是 WO_4^{2-} 根团(W-O 间的电荷迁移过程), 黄光中心为 $\text{Pb}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}$ (其中的 WO_4^{2-} 根团被高浓度的 Pb^{2+} 所包围), 黄光是电子从 Pb^{2+} $6s$ 轨道跃迁到 WO_4^{2-} 中 W $5d$ 空轨道。他们的主要依据是在研究 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ 体系中发现, 孤立的 Pb^{2+} 离子的激发波长 $< 250\text{nm}$, 发射在紫外区, 随着 Pb^{2+} 离子浓度的增加, 激发波长和发射波长都往长波方向移动; 孤立的 WO_4^{2-} 根团的激发波长在 254nm , 发射波长在 400nm , 当晶体中 WO_4^{2-} 的浓度增大时, 发射波长也向长波方向移动; 只有体系中同时存在 Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 时, 才观测到黄光。

(2) W.Van Loo 等^[12]认为蓝光中心是孤立的 WO_4^{2-} 根团, 蓝光是该 WO_4^{2-} 内部的跃迁造成的, 受激时电子从 O 的 $2p$ 轨道转移到 W 的 $5d$ 空轨道, 随后受激电子退激发而回到 O 的 $2p$ 轨道而发出蓝光。而绿光中心是 $\text{Pb}^{3+}-\text{WO}_4^{3-}$ (例如可能是在 WO_4^{2-} 上束缚着一个电子, 同时在其邻近的 Pb^{2+} 上束缚着一个空穴), 由于 Pb^{2+} 有两类同位素 (核自旋分别为 0 和 $1/2$), 因此造成两类不同的绿光中心, 蓝、

绿光中心间有能量传递。

(3) J.A.Groenink 等^[13]认为 (a) 蓝光中心是通常的 WO_4^{2-} 根团, 也含有 Pb^{2+} 的作用 (因为 Pb^{2+} 的自旋-轨道耦合作用很强, 导致能级分裂增大), 在一个适当的温度下, 蓝光的激发能可以发生迁移, 使衰减时间变短; (b) 绿光中心是与氧空位相联系的某种中心, 可能是 WO_3 , 因为 WO_3 具有三角结构 (是一种强晶场), 因此沿 WO_3 的三次轴发射的荧光是偏振光, 实验上观测到绿光是偏振光; (c) 在室温下, 有能量从蓝光中心迁移至绿光中心, 因此蓝光的猝灭是通过晶格向绿光中心传递能量, 而绿光的猝灭可能是 WO_3 内的无辐射过程。

(4) P.Lecoq 等^[14] 认为 PWO 晶体的闪烁发光是 Pb^{2+} 敏化规则的 WO_4^{2-} (蓝光中心) 和非规则的 (WO_3+F) 心 (绿光中心) 的结果, 绿光中心是自由载流子的有效陷阱。因为几乎所有的钨酸盐都有 420nm 的发光, 所以他们认为蓝光中心是 WO_4^{2-} , 而在室温下 PWO 晶体的蓝光强度远低于其他钨酸盐的, 他们推测 PWO 晶体中的温度猝灭效应使蓝光具有快的衰减时间, Pb^{2+} 在其中所起的作用不可忽略, 但需要知道 Pb^{2+} 起的作用: 是增强了温度猝灭还是提高了蓝光的跃迁几率。

(5) A.N.Belsky 等^[15] 以真空紫外、X 射线同步辐射和 γ 射线激发时间分辨光谱来研究 PWO 中快发光带的性质, 并测量了 4–150eV 范围内的激发谱和反射谱, 认为快发光带的激发属于激子型, 这是因为观察到入射光子能量在 4.4–8.0eV 范围内时, 激发效率随光子能量的增加而降低。他们认为 PWO 中存在两种类型的激子, 一种主要与 O^{2-} 有关, 另一种主要与 Pb^{2+} 有关, Pb^{2+} 对发光中心的形成起重要的作用; 由于 Pb^{2+} 6s–6p 的跃迁几率很大 (他们认为这一跃迁导致反射光谱在 4.17eV 处有一很强的峰), 所以当 Pb^{2+} 激子处于稳态而 WO_4^{2-} 激子处在亚稳态时, 可以存在快的发光成分。他们认为 PWO 晶体中的快发光不是由于热猝灭造成的, 而是 Pb^{2+} 6s–6p 的跃迁, 当温度达到 220K 时, 恰好可以激活快发光成分; 当 Pb^{2+} 被直接激发, 或者由一个快电子激发 Pb^{2+} 6s–6p 跃迁时, 可以得到 4–5ns 的快成分, 低的发光效率是由于 Pb^{2+} 周围存在有缺陷 (如 WO_3) 竞争激发能, 常规的 WO_4^{2-} 激子由于热猝灭导致发光衰减在 20–40ns。

(6) M.Nikl 等^[16] 在选择性紫外光激发带间跃迁和 γ 射线激发下都观察到 PWO 晶体的发光中存在慢成分, 在很低的温度下蓝、绿光都是单指数衰减的。他们得到发光衰减时间随温度上升呈单调递减的关系, 从蓝、绿光中都存在的 ms 量级

的非指数衰减过程得到相关的中心能俘获自由载流子,蓝、绿光中心的复合机制不同,蓝光中心可能是最简单的自由载流子的复合,而绿光中心为缺陷,存在有效的传输机制使电子或空穴到达绿光中心并成为局域的,因此在绿光中心出现较强的复合过程。

(7) K. Orzhick^[17]等人认为蓝光中心为 WO_4^{2-} 基团,绿光中心 (WO_3+F_1)、(WO_3+F_2) 是由受激的 Pb^{2+} 离子敏化的,由于 PWO 晶体结构的特殊性以及氧化物晶体中常存在氧缺位,PWO 晶体生长过程中更易挥发而出现阳离子空位 V_{Pb} 其中绿光以及红光的起因都与缺陷态紧密相关。根据所缺失的氧是与 Pb^{2+} 和 W^{6+} 相连,还是只与 W^{6+} 相连,分为两类缺陷 F_1 和 F_2 。晶体中的铅缺位影响着晶体的发光强度和光输出。

以上对 PWO 晶体中发光中心的讨论是不同作者根据各自的实验结果提出的想法。认为蓝光中心是 WO_4^{2-} 根团的主要依据是不同的钨酸盐中都有蓝色发光,而这些钨酸盐的共同点是具有 WO_4^{2-} 。因此,PWO 晶体中的蓝光作为本征发光或者是来源于激子的发光,或者是来源于本征缺陷的发光。认为绿光中心是 WO_3 或 (WO_3+F) 心的依据是绿光为偏振光,而 WO_3 恰好具备近似的 C_3 对称性。

对 PWO 所进行的大量研究已经清楚地显示出其闪烁性能具有明显的结构敏感性,呈现出丰富的缺陷现象。这些缺陷或者作为发光中心,或者作为猝灭中心,或者作为陷阱,它们的浓度分布是密切相关的。以下是不同作者对 PWO 晶体中可能存在的点缺陷的讨论。

1.2.3 缺陷研究

(1) 廖晶莹等^[18]比较了用两种不同方法生长 PWO 晶体过程中的组分挥发问题。他们观察到在晶体生长过程中 PbO 的挥发率高于 WO_3 的,用 X 射线荧光分析表明:用坩埚下降法和提拉法生长的晶体都或多或少地缺铅;采用下降法生长的晶体仅略微缺铅,晶体不同部位的组分变化很小;而在大气环境中用提拉法生长的晶体缺铅较严重。他们认为铅空位增加使 X 射线激发的发射峰值向长波方向移动。

(2) Baoguo Han 等^[19]观察到在氧气中退火可以明显地提高紫外区的透射率,但退火时间过长会导致透射率的下降,在退火过程中 W 比 Pb 更易挥发。因此他

们认为一定时间内的退火可以使增加的钨空位平衡生长过程出现的铅空位,从而抑制了 Pb^{3+} 和 O^- 的浓度,使紫外区的透过率增加,而 Pb^{3+} 和 O^- 的存在导致晶体对 $\lambda < 450\text{nm}$ 范围内的光吸收增强,退火时间过长则会使样品表面受到损伤而导致透射率下降。

(3) W. Van Loo 等^[20]测量了用提拉法生长的 PWO 晶体的电学性质,认为当温度比较低 (400~500K) 时主要是可移动的离子参与导电,主要的离子性缺陷是 V_O 和 V_{Pb} , 缺陷通过氧的次晶格进行移动;在高温下则是电子导电性占优势,当氧分压较低时,主要的载流子是电子,而当氧分压较高时,主要的载流子是空穴。

(4) 对于 PWO 晶体中红光带的起源问题, P. Lecoq 等^[14]对一根提拉法生长的 19cm 的 PWO 晶体沿生长方向选点测量绿光和红光强度的变化,观察到二者发光强度变化的趋势相反,绿光中心主要分布在晶体的籽晶端,而红光中心则主要分布在晶体的末端,他们认为在生长过程中 WO_3 比 PbO 易挥发,造成晶体的尾部缺 W 严重,在晶体中掺入 Nb^{5+} (可以减少 W 空位) 后,红光带消失了,他们认为是因为 Nb^{5+} 抑制了 Pb^{3+} 的存在,所以绿光中心是 (WO_3+F) 心。

(5) 对 PWO 在 200~250K 范围内出现的发光强度、衰减时间随温度的反常变化,以及发光衰减中存在的慢成分等问题,有不少作者(例如文献[21]、[22]等)认为是因为从陷阱中释放出来的电子被发光中心所俘获而参与发光过程的结果,即认为在 PWO 晶体中存在陷阱,而且在相应的温度区间也测到了热释光谱。不同样品测到的热释光谱(含有不只一个热释光峰)并不都相同,比较一致的结果是认为热释光的主要成分是绿光,蓝光主要在低温热释光中出现,几乎所有的热释光峰都伴随有热释电导峰。到目前为止还没有看到令人信服的对构成陷阱的缺陷类型的讨论,但有一点可以肯定:能在 PWO 晶体中形成陷阱的缺陷不只一种,在蓝光、绿光中心都可以发生复合发光过程,但它们的机理并不相同。

(6) 不少 PWO 晶体样品在 420nm 或 350nm 处有明显的吸收峰,这对快成分的发光强度的提高不利。不少作者都发现用提拉法在大气的环境中生长晶体,随着熔体使用次数的增多(即熔体保持熔融状态的时间越长),从中生长出来的晶体的颜色逐渐加深,即 420nm 吸收带的吸收加强。S.C. Sabharwal 等^[23]认为该吸收带是由于偏离化学计量比造成的,他在这种着色晶体中加入一定含量的 PbO 粉末,重新结晶得到了无色晶体。L.L. Nagornaya 等^[21]测量了从富 Pb 原料中

生长出来的晶体的透射光谱,观察到这种晶体虽然在 420nm 的透射率提高了,但在 350–400nm 范围的透射率却下降得很厉害,而从控制氧含量气氛中生长出来的晶体在紫外区有非常高的透射率。M.Nikl 等^[24]观察到掺 K^+ 和未掺杂的 $PbWO_4$ 样品在空气中退火后,在 350–420nm 区间的透射率都下降了,掺 K^+ 样品下降得最多,在真空中退火可以减弱这一范围的吸收,他们认为 420nm 吸收带是处在正常格位上的氧离子俘获一个空穴形成的空穴中心 $O^\cdot$ 造成的:因为 K^+ 取代 Pb^{2+} 后,可以由 $F^\cdot$ 心或 $O^\cdot$ 来达到电中性条件,在空气中退火会使 O 扩散进入晶体中,减少了 Vo 的浓度并有效地增加了 $O^\cdot$ 中心的浓度,420nm 的吸收带起源于电子陷阱 $O^\cdot$,无论+1 价或+3 价阳离子占据 Pb^{2+} 还是占据 W^{6+} 格位都使晶体产生 O 缺陷,而 350nm 的吸收带则起源于 Pb^{3+} 。A.N.Annenkov 等^[25]认为 420nm 吸收带的强度与晶体的生长条件和原料的纯度有关,当原料经过提纯、再结晶、或真空退火后,该带的强度会降低,可能是由 Pb^{3+} 造成的,而 350nm 的吸收带是 $O^\cdot$ 中心造成的。M.Kobayashi 等^[26]观察到掺入少量的 La^{3+} 可以使 $PbWO_4$ 晶体在 320–450nm 范围内的透射率得到提高,他们认为这是由于生长出的晶体一般缺铅,而 Pb^{3+} 引起 350nm 带的吸收, $O^\cdot$ 引起 420nm 带的吸收,掺入的 La^{3+} 进入铅空位,可以抑制 Pb^{3+} 和 $O^\cdot$ 的存在,使 350nm 和 420nm 带的吸收减弱。上述观点的基本出发点是一致的,即认为晶体中存在大量的铅空位,作为负电中心的铅空位(V_{Pb})将诱导正电中心 Pb^{3+} 或 $O^\cdot$ 空穴心的产生,它们是存在近紫外区域的 350, 420nm 吸收带的结构起因,分歧在于 350, 420nm 吸收带的归属。

从现有的实验结果来看,氧空位(Vo)和铅空位(V_{Pb})是 PWO 中的两种缺陷,但是缺少对其缺陷结构的深入而系统的研究,不同作者提出的与组分缺失对应的电荷补偿机制还有待实验的证实。在 PWO 晶体中,氧扮演着一个活跃的角色。大量的实验结果显示:PWO 晶体的光学性质与氧组分的增减有密切的关系,无论是在晶体生长过程还是在后期进行的退火处理,气氛中的氧分压不同会导致 PWO 晶体的性能发生很大的改变。

1.2.4 闪烁性能改进探索

(1) 掺杂离子对晶体闪烁性能的影响

PWO 晶体相对较低的光产额是其作为闪烁晶体应用时最为不利的因素,目前普遍认为提高光产额的有效途径是增加绿发光中心对发光的贡献和提高蓝发

光中心的作用,同时抑制 420nm 吸收带。自 1995 年以来,PWO 晶体的光产额有了稳定的提高,这主要是通过有效的掺质作用使晶体的透光率提高的缘故。以下列举不同掺杂离子对晶体闪烁性能的影响。

1) K、Na、Mg 掺杂的晶体其紫外可见吸收谱很相近,和未掺杂的 PWO 晶体吸收边相比,晶体吸收边紫移,移动程度随掺杂量增加而增大。另外,这些离子的掺入还加重了晶体在 420nm 附近的吸收,吸收程度随掺杂量增加而增大。K、Na、Mg 离子构型都属于稳定组态,因此晶体在 420nm 的吸收峰不是上述离子本身的电子跃迁引起的,而是由于这些离子的引入派生的点缺陷导致的。在发光方面,这三种离子的掺入,导致晶体的蓝光成分降低,并向短波方向移动,绿光成分增强,晶体总的发光强度明显减弱^[27]。

2) 自 1997 年起,发现掺入 La_2O_3 可改善 PWO 晶体的透光性能,提高晶体的抗辐照强度达 10^6Gy ,抑制或减少晶体中的生长云层,导致电子陷阱的氧空位的减少也被认为与 La_2O_3 相关,高掺 La^{3+} 晶体优于低掺 La^{3+} 晶体。掺 La^{3+} 使晶体熔点升高,并将掺 La_2O_3 提高晶体的透光性能归因于 La_2O_3 的加入使熔体组份过热,抑制了局部熔体偏 W 或偏 Pb 造成的过冷现象,掺 La_2O_3 晶体的发光强度弱于未掺杂的晶体,并随掺杂量的增加,晶体的发光越弱。同时,掺 Lu^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 也被发现具有相同的功效,Niki 等人认为 Lu^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} 掺杂能有效的抑制 PWO 晶体结构中深能级陷阱,特别是 Gd^{3+} 掺杂引起了广泛的关注^[28]。

3) A. Annenkov^[29]对掺 Tb^{3+} 离子进行了较为细致的研究,他认为 Tb^{3+} 浓度在 200ppm 时, $^5\text{D}_3\text{—}^7\text{F}_{0-6}$ 跃迁引起的蓝光发射占主导地位,有效的提高了 PWO 晶体的光产额,但当 Tb^{3+} 浓度达到 500ppm 时,快发光减弱, $^5\text{D}_4\text{—}^7\text{F}_{0-6}$ 跃迁引起的绿发光增强,同时 WO_4^{2-} 本征发光被抑制,此时,快发光成份减弱。因此,较低浓度的 Tb^{3+} 的掺入,可以有效的提高 PWO 晶体的光产额。但 Niki 等人^[30]指出 Tb^{3+} 在室温下主要是 $^5\text{D}_4\text{—}^7\text{F}_{0-6}$ 能级跃迁引起的发光位于 543nm,衰减时间是 0.65ms。而文献[31]中说,掺 Tb^{3+} : PWO 晶体在室温下中只存在衰减时间为 1ns 的快成份,这主要是因为 Tb^{3+} 的掺入使绿发光中心淬灭,但同时,与未掺杂的 PWO 晶体相比,它的光产额并没有得到提高。同是该文作者认为掺 Tb^{3+} 的机制和掺 La^{3+} 的机制相类似。

4) 目前,众多学者做了 PWO 晶体的掺杂研究^[32-38],包括 Th^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{3+} ,

Mn⁵⁺, Pr³⁺等离子, 以期获得较好的闪烁性能, 但是测试表明, 这几种离子的掺杂效果不如目前俄罗斯所采用的 Y³⁺, Nb⁵⁺双掺。因此掺杂提高晶体闪烁性能的研究, 还有待进一步进行。

(2) 退火对 PWO 晶体闪烁性能的影响

退火处理是改进晶体质量的重要手段。退火对 PWO 晶体宏观性能的作用, 如消除内部应力和由于缺氧引起的局部还原微粒已十分清楚。但是退火对 PWO 晶体闪烁性能的影响, 包括实验结果, 则存在较大的分歧。如 Nikl 等人^[39]对未掺杂的 PWO 晶体进行富氧退火后(高于 600℃, 12h), 观察到 350nm—500nm 波段范围光吸收增加, 并经真空退火得到恢复。

如果在氧分压高的环境下进行热处理, 氧空位难以形成, 由于 Pb 的可变价性, 则可以有另一种电荷补偿机制, 即形成新的 Pb³⁺补偿 Pb 空位:

$\text{Pb}^{2+}_{1-x}(\text{V}_{\text{Pb}})^{''}_{x/3}\text{Pb}^{3+}_{2x/3}\text{W}^{6+}\text{O}^{2-}_4$ 。其中 Pb³⁺为处于正常点阵位置上的三价 Pb 离子, 这种补偿机制称为 Pb³⁺模型。这种情况下, 氧亚点阵保持不变^[40]。显然, 由于补偿方式的不同, 晶体的电学和光学性质将产生相应的变化, 由此可见, PWO 中的氧组份在晶体的闪烁性能研究中是不容忽视的重要因素。另一方面, 通过对 PWO 晶体退火效应的系统研究, 可能了解晶体中色心的产生和转换过程。为提高 PWO 晶体光输出和抗辐照能力提供重要的参考途径。同时, 紫外光辐照与 γ 射线辐照对 PWO 晶体的作用效果在某些方面是相同的, 所以研究晶体中固有色心或退火引入色心随温度变化规律及其与紫外光辐照诱导产生色心的关系, 可以了解退火及辐照对晶体中色心影响的规律。

1.3 本文研究方案

本选题是在研发用于 LHC 工程的大尺寸 PWO 晶体的基础上, 致力于提高 PWO 晶体的光输出, 以扩展 PWO 晶体的应用领域。同时本选题也是北京市自然科学基金资助项目。

1.3.1 总体思路

在现有工作的基础上, 从温场、生长工艺和掺杂等方面探索改进 PWO 光输出及其它闪烁性能的途径。主要的工作有:

- (1) 改变生长参数和生长方法, 优化生长工艺;

(2) 进行系列掺杂实验, 研究掺杂效应。

1.3.2 实验方案及技术路线

(1) 掺杂离子的选择

选择掺杂离子时应考虑以下几个影响因素:

1) 离子掺入后不应影响 PWO 晶体的透过率, 不引起晶体在可见波段即工作波段的额外的光吸收, 因此不能选择色素离子。若离子的电子结构每一个轨道上都有两个电子, 它们的自旋是相反的, 这样的离子不是色素离子。

2) 掺杂离子与被取代的离子半径匹配, 不应相差太大, 最好可满足类质同象条件。

(2) 晶体生长

采用提拉法和大气下降法两种方法进行晶体生长实验。大气下降炉按实验需要自己搭建, 采用硅碳棒或硅钼棒作为加热体。提拉生长选用中频感应炉, 控制系统采用 EURO818 温度程序控制调节器, 可以根据晶体生长的需要, 设计不同的升温, 降温程序, 温度波动在 0.1 度范围内。坩埚为铂金坩埚, 具体尺寸为 $\Phi 80\text{mm} \times 60\text{mm}$ 。保温系统为我们自己设计加工的氧化铝砖保温罩。提拉法是一种自由生长晶体的方法, 生长层很薄, 基本是按籽晶的结构、组分长成晶体, 所以能够获得结构完整性好、杂质含量少的晶体。由于熔体中存在自然对流, 所以所生长的晶体的组分沿生长方向的分布是相当均匀的。同时由于提拉法便于观察、易于控制、原料用量小等特点, 所以更加适合于研究实验。晶体生长分为引晶、放肩、等径生长和降温几个过程。

(3) 综合实验

1) 掺质含量分析

掺质离子并不都能在晶体生长过程中进入晶体点阵, 成为晶体的一部分, 一般以分凝系数 K 来表示掺质离子进入晶格的难易程度, 为了计算各掺质离子的 K 值, 用等离子发射光谱测定晶体中各掺质离子的实际含量。

2) 透过率

作为闪烁体, 一般应具有较高的透过率, 尤其在其自身发光的波长位置透过率要尽可能的高, 因为这一波长的透光率高低影响着晶体光输出的大小。同时对 PWO 而言, 在 350nm 和 420nm 的透过率与抗辐照性能和光产额相关。样品的透

射光谱采用 Hitachi U-3210 分光光度计测量, 扫描范围为 190nm—800nm。

3) 光发射和光输出

通过发射光谱可以初步判断晶体的光输出(又称为光产额)情况。紫外激发光谱测试仪器为 LS-50B 荧光光谱仪。

光产额表示在一次闪烁过程中产生的光子数目与高能射线在闪烁体中损失的能量之比 (p.e/MeV), 反映了闪烁晶体的发光效率, 是表征晶体闪烁性能的重要指标。

4) 辐照硬度

研究紫外激光辐照对 PWO 晶体光输出的影响。采用准分子激光(波长为 248nm) 辐照 PWO 晶体, 以探索紫外激光辐照和 γ 射线辐照之间的相关性。

第2章 PWO 晶体的生长

从熔体中生长晶体的方法有多种,如提拉法(Czochralski 法),坩埚下降法(Bridgman-Stockbarger 法),焰熔法(Verneuil 法),泡生法(Kyropoule 法),区熔法等。其中,提拉法和坩埚下降法是从熔体中批量生长大尺寸晶体的两种主要方法。

从实验研究的角度而言,提拉法是最常用的方法。很多实用的晶体都是用提拉法制备的。其特点是:(1)在生长过程中可以直接观察晶体生长的情况,可以进行实时控制;(2)晶体不接触坩埚,坩埚对晶体不产生应力作用,减少晶体的内应力,同时可防止了寄生晶核的产生;(3)可以通过缩颈降低晶体的位错密度;(4)提拉法是一种自由生长晶体的方法,生长层很薄,基本是按籽晶的结构、组分长成晶体,所以能够获得结构完整性好、杂质含量少的晶体。由于熔体中存在自然对流,所以所生长的晶体的组分沿生长方向的分布是相当均匀的。但是一台提拉炉子一次只能生长一根毛坯,生长成本相对较高。在 PWO 的提拉生长中,我们发现在靠近籽晶的部分 Pb:W 非常接近于 1:1,随着熔体中 Pb 的挥发,Pb:W 开始小于 1,即从晶体的籽晶端到末端, V_{pb} 逐渐增多。同时因为在晶体生长过程中晶体与坩埚壁不接触,所以不会在晶体中产生内应力。

从生产的角度而言,对于熔点不太高(如 1400℃以下)的氧化物晶体如果采用铂坩埚大气下降炉生长,则较为合适。因为:(1)生长用的下降炉造价较低;(2)通过调节炉膛尺寸以及加热元件的间距、卡口砖的大小和形状,选择保温隔热砖等,可以调节和控制温度梯度;(3)铂易于加工成型,可制成各种形状和大小的坩埚,可方便地生长出特定截面形状(方形或圆形)的晶体毛坯,减少了晶体加工时的原料损耗;(4)一台炉子可放置多只坩埚,一次生长多根晶体,因而晶体生长的成本相对较低。同时,Bridgman 方法是一种强迫生长晶体的方法。由于坩埚是密封的,并且整个坩埚基本被原料填满(内部含有的空气很少),因此所有的原料都参与了晶体的生长,Pb 挥发得少,但是因为生长层较厚,形成层错和发生结构畸变的可能性增大。另外,熔体在整个熔化、结晶过程中是静止的,没有自然对流发生,仅靠热扩散来达到熔体组分分布均匀,因此容易因原料中的不均匀而造成所生长的晶体的组分沿生长方向的不均匀分布。如果能保证配

料（多晶料）组分分布是均匀的，那么用 Bridgman 方法生长出来的晶体对化学计量比的偏离较小。熔体从高温区下降到低温结晶区的过程也是一个排杂过程，即从晶体的头部到尾部，杂质逐渐增多。因为生长成的晶体一般都将受到坩埚壁的约束，所以降温过程会造成晶体中的应力。因此，用 Bridgman 方法生长的晶体的性能比较容易受到生长过程的干扰。表 2-1 列出了晶体提拉法和坩埚下降法的比较。

表 2-1 晶体提拉法和坩埚下降法的比较表

table 2-1 Compare Czochralski with Bridgman

项目		提拉法	真空下降法	大气下降法
国产炉子	造价	高	高	低
	生产（加工）	周期较长	周期较长	周期较短
	常用坩埚	铂、铱、石墨、石英	铂、石英、石墨、铱、钼	铂、石英
	最高使用炉温	2000℃	2000℃	1400℃
	单炉产量	1 根/炉次	6 根/炉次	20 根以上/炉次
生长条件与过程	生长气氛	空气, He, Ar, H ₂ , N ₂	真空，也可充入惰性气体	空气
	生长控制	可实时控制	不能实时控制	不能实时控制
	生长速度	较快	较慢	较慢
	可否直接观察	可以	不可以	不可以

综上所述特点，我们决定先用提拉法生长结构完整的晶体以用做籽晶，再用下降法进行较大规模的晶体生长试验。

2.1 提拉法晶体生长

2.1.1 提拉炉简介

晶体生长所用提拉炉，可常压下或在 0.05Mpa/cm^3 正压下工作。采用中频感应加热，最高熔炼温度为 1600°C 。炉温由铂铑（10%）-铂丝热电偶测定，控制系统采用 EURO818 温度程序控制调节器控制炉温。单晶炉籽晶杆的升降速率为 $0.2\text{--}10\text{mm/h}$ ，籽晶杆在炉内的总行程为 600mm 。图 2-1 为提拉单晶炉炉体结构。

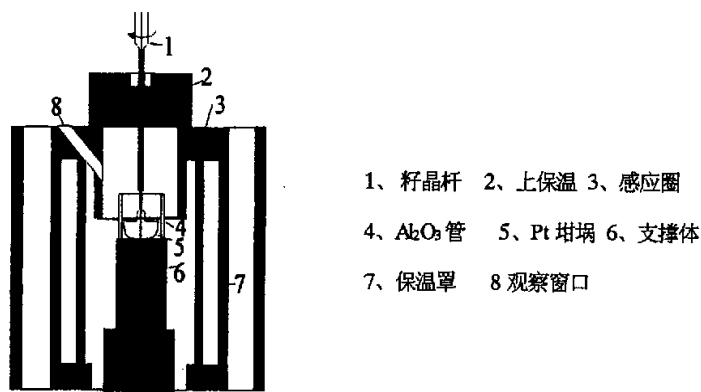


图 2-1 提拉单晶炉炉体结构

Fig .2-1 Configuration of the pulling furnace

2.1.2 PWO 晶体的生长参数

PWO 晶体生长使用铂金坩埚，原料由 PbO 和 WO_3 按化学计量比配制，将原料混合均匀后置于坩埚中，然后将坩埚及原料放入单晶炉内生长。单晶炉的各项工艺参数控制为：表头控制温度为 1250°C ；籽晶杆旋转速度为 30r/min ，籽晶杆提拉速度为 2mm/hr ；晶体直径控制在 30mm ，总长度约为 50mm ；生长气氛为空气，炉腔压力为常压。

2.1.3 影响晶体生长界面及扭曲的因素

在上述工艺条件下，所生长晶体存在的突出问题是：晶体容易偏心生长，晶体扭曲，容易开裂。图 2-2 为一扭曲开裂晶体的照片，由于晶体扭曲，晶体直径已不能准确地控制在 30mm 。在晶体生长初期，扭曲还不是很严重，随着生长的

进行,晶体扭曲开始加剧,而且还出现开裂。经过长时间的细致观察,我们发现晶体扭曲开裂与生长界面联系在一起,扭曲开裂晶体的生长界面往往是凹面。图 2-2 中给出了扭曲晶体的照片。

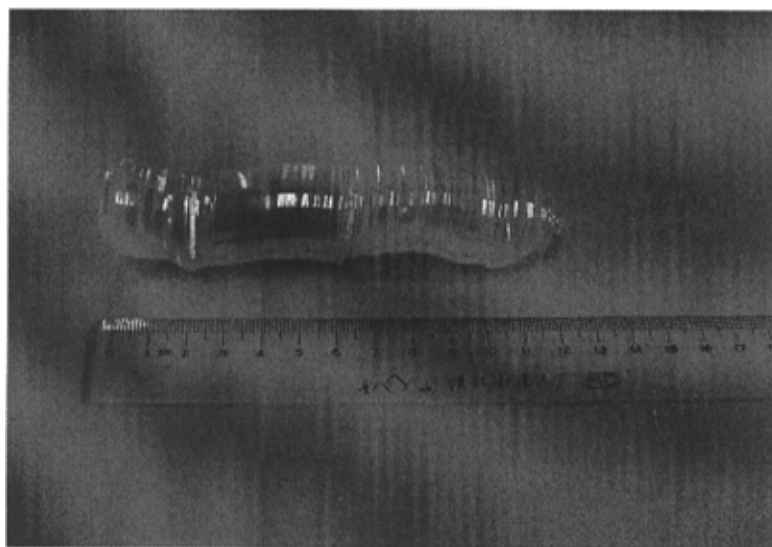


图 2-2 一扭曲开裂的 PWO 晶体

Fig. 2-2 One PWO crystal with distortion and craze

界面形状及其稳定性是决定晶体质量的关键因素之一。凹形界面生长时,晶体附近的自然对流变得紊乱,晶体的直径变得难以控制。同时,由于凹形界面中心处的应力远大于晶体周边的应力,应力集中将促进位错的形成和迁移,凹形界面生长时将会显著增加晶体中的位错密度,使晶体中容易出现各种宏观缺陷并极易开裂。凸形界面生长时,晶体直径容易控制,界面也很稳定,而且随着凸界面的推移有淘汰原有位错的作用,但是凸形界面生长会出现结晶小面与等温面生长共存的情况。因此,保持平界面生长是最重要理想的。

影响晶体生长界面形状的重要因素之一是晶体转动速率。提拉法生长晶体时,坩埚内的熔体中存在两种形式的对流:自然对流和强迫对流。一般来说,浮力产生的向心自然对流倾向于界面凸向熔体,随着自然对流的加强,晶体界面有

从凹面变为平面再变为凸面的趋势，而晶体旋转产生的强迫对流将灼热的熔体输送到晶体下方，等温面向上移动，倾向于使界面凹向熔体，随着强制对流的加强，界面有从凸面变为平面再变为凹面的趋势。当自然对流占优势时，生长面为凸界面，当强制对流足以压倒自然对流时，凸界面将变为平界面甚至凹界面。从下籽晶到晶体生长完毕的整个过程，由于熔体逐渐减少，自然对流由强变弱，而晶体旋转产生的强制对流由弱转强，因此，在生长过程中往往出现强制对流压倒自然对流的突变，生长界面也可能由凸面变为凹面，或者由微凹面变得更凹，在生长后期，晶体直径变得更难控制，晶体也更易开裂，图 2-2 所示的晶体照片也证明了这一点。强制对流由晶体旋转引起，降低晶体转速可以使晶体更趋凸面生长。

影响晶体生长界面形状的另一重要因素是晶体中的径向温度分布。径向温度分布影响着晶体与环境之间的热交换，如果坩埚内熔体表面附近的温度分布是轴心处温度高，边缘温度低，生长时表现为周围的气氛冷却晶体，生长界面倾向于凹面。如果轴心温度低，边缘温度高，生长时表现为周围的气氛加热晶体，生长界面倾向于凸面。坩埚内边缘温度高出轴心温度越多，环境向晶体传输的热量越多，晶体更多地通过晶籽散热，生长界面越倾向于凸面。

图 2-3 是工艺调整后所提拉晶体的照片。该晶体提拉时籽晶转速为 25r/min，籽晶杆提拉速率为 3mm/hr。从图中可看出，通过工艺调整，晶体的生长界面从凹面变为凸面，晶体直径得到有效控制，长度达到 90mm，不扭曲，也不开裂。

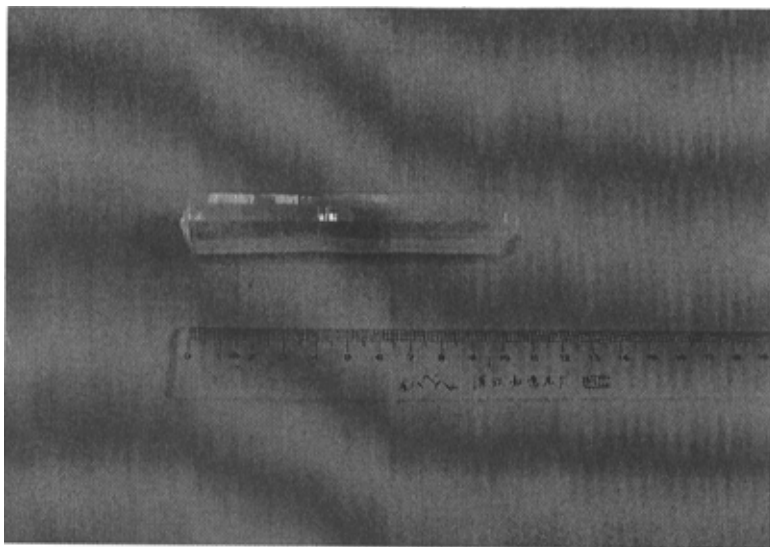


图 2-3 工艺调整后提拉的 PWO 晶体

Fig. 2-3 The pulling crystal after adjusting techniques

2.1.4 提拉速度对晶体光学性能的影响

加大 Cz 法生长 PWO 晶体时的提拉速度，可以提高晶体的生长效率，及时为改进的下降法生长大尺寸 PWO 晶体提供晶种。晶体生长时提拉速度的加大必须考虑到晶体的质量，如果提拉速度太大，生长出的晶体各种缺陷过多，当它作为晶种，其缺陷会延伸并最终影响大尺寸晶体的质量。

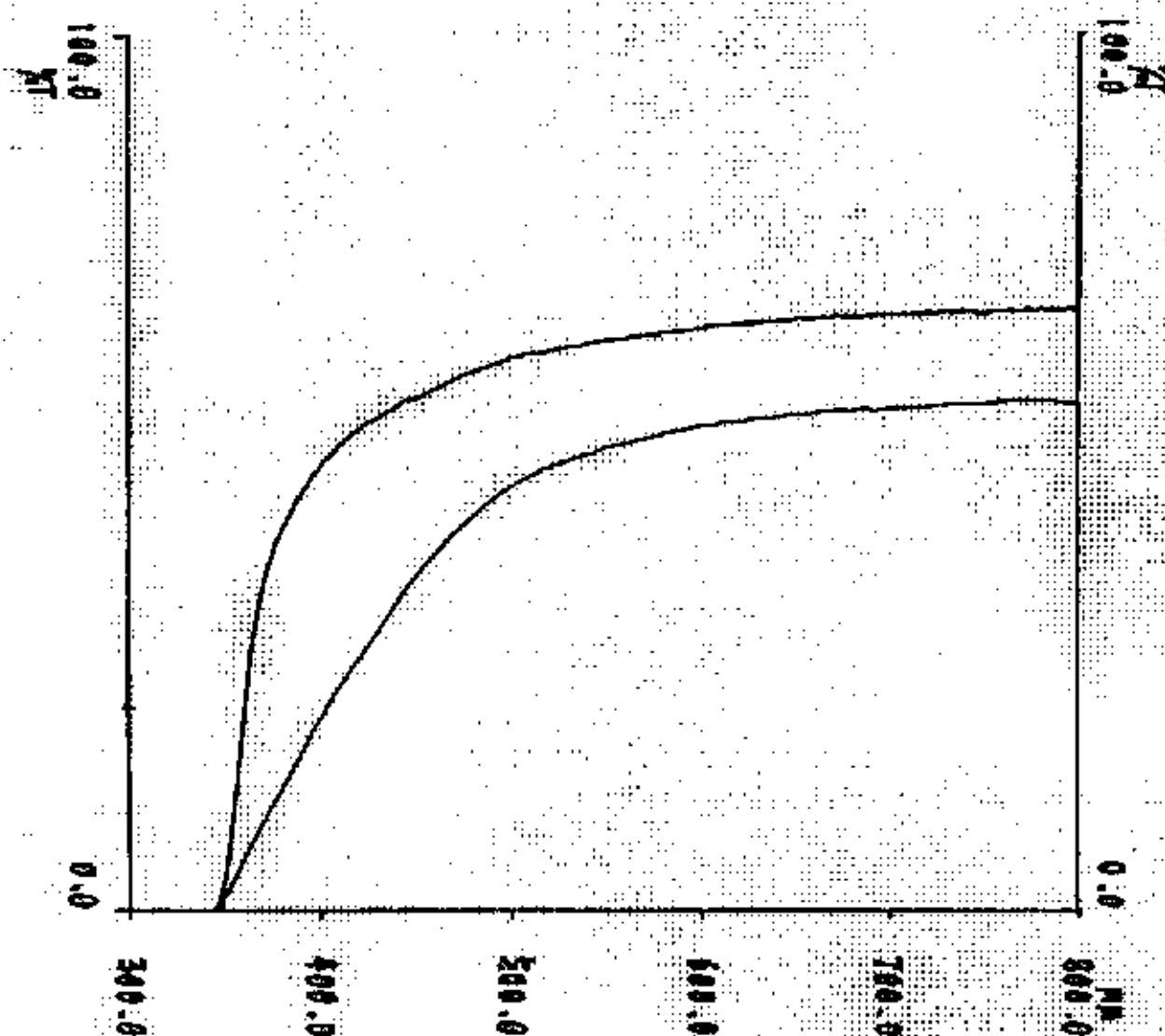


图 2-4 PWO 晶体在不同拉速下的透过率曲线

Fig. 2-4 The transmission curves of PWO crystals with different pulling rate

单晶炉的籽晶杆升降速度为 0.2-10mm/hr，图 2-3 所示晶体的提拉速度已经从原来的 2mm/hr 加大到 3mm/hr，但在保证晶体质量的前提下提拉速度为多大才较合适是值得探讨的。图 2-4 是一根提拉晶体沿生长轴方向不同部位的透过率曲线，透光光程为 10mm。该晶体在不同的生长阶段采用了不同的提拉速度，前半段 30mm 的提拉速度为 3mm/hr，后半段 30mm 的提拉速度为 8mm/hr。图示结果表明，提拉速度为 3mm/hr 时，晶体依然能保持较好的光学透过率，不存在明显吸收带，而提拉速度为 8mm/hr，晶体的光学透过率明显下降。

从宏观上看，在不同的提拉速度下，晶体的质量也存在着明显的差异，前半段晶体本底好，未见明显散射，后半段却存在大量宏观缺陷，散射较为严重。

以上结果及分析表明，加大提拉速度，晶体存在大量宏观缺陷，散射较为严重，为保证提拉晶体的光学质量，晶体的提拉速度应在 3mm/hr 左右。

2.2 铂坩埚大气下降法晶体生长

坩埚下降炉一般由 5 个部分构成：(1) 炉体，包括上部的炉芯和外壳，下部的支撑架；(2) 坩埚的支撑结构；(3) 导引坩埚下降的机电装置；(4) 电加热部分及其控制系统；(5) 炉温的测量及控制部分。

2.2.1 生长炉的设计和建造

生长炉炉芯腔体的结构、尺寸，加热元件及其安放位置，至关重要，决定着温场的分布。卡口砖的形状、尺寸对温场也有影响。此外，建造炉芯的材料，如保温砖、隔热砖、保温棉、以及高温粘结剂等，也必须根据生长炉的最高使用温度来加以选择。

坩埚下降炉生长大尺寸晶体的炉子较大，我们设计和制造的用于“CMS 实验用钨酸铅闪烁晶体的研究”项目的铂坩埚大气下降炉其外形尺寸达 $110 \times 200 \times 350 \text{cm}^3$ ，目前国内尚没有厂家专门生产。图 2-5 是我们设计和建造的可同时生长 28 根 CMS 实验用 PWO 晶体毛坯的铂坩埚大气下降炉。图 2-6 是我们设计和建造的可同时生长 28 根 CMS 实验用 PWO 晶体毛坯的铂坩埚大气下降炉温场曲线。

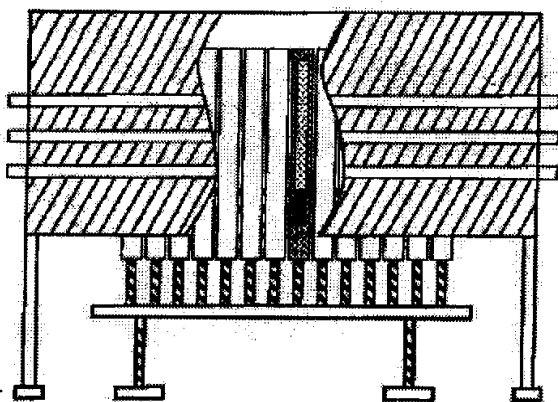


图 2-5 铂坩埚大气下降炉结构图

Fig. 2-5 Schematic drawing of the Bridgman apparatus

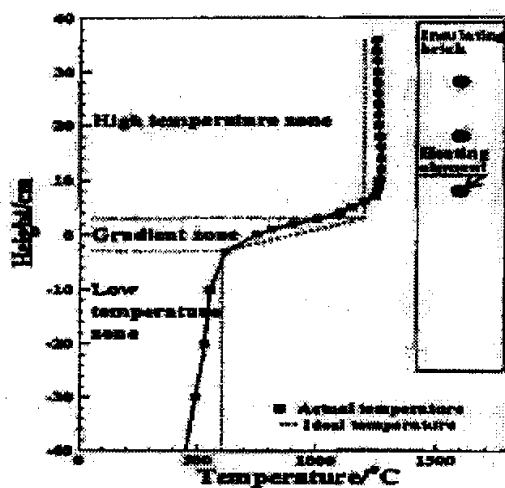


图 2-6 铂坩埚大气下降炉温场曲线

Fig. 2-6 Temperature curve of Bridgman furnace

2.2.2 坩埚的支撑结构图

图 2-7 是坩埚的支撑结构图

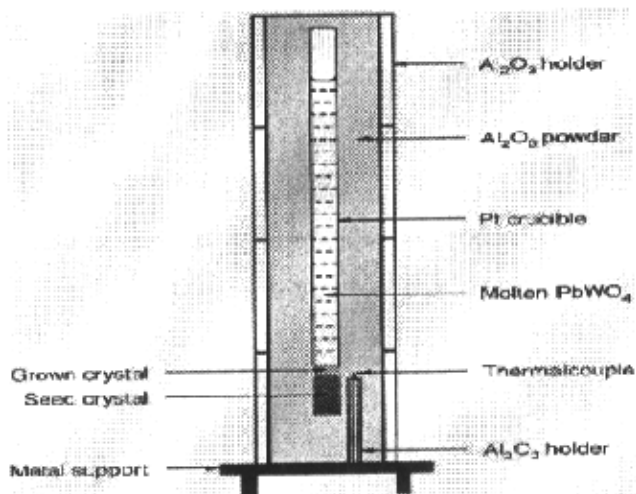


图 2-7 坩埚的支撑结构图

Fig.2-7 Schematic drawing of uphold for the crucible

2.2.3 生长炉的电学控制系统

生长炉的电学控制分为下降机构的自动控制部分以及炉温的测量与控制部分。

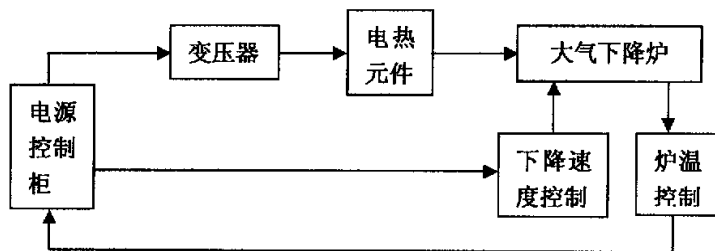


图 2-8 生长炉的电学控制系统示意图

Fig .2-8 Schematic drawing of the electronic controlling system

在温度的测定与控制方面，我们摒弃了国内晶体生长单位通常采用的 702 可控硅控制系统，而采用了自动化程度更高，控温更为精确的英国 EURO818 程序控制器，实现温度的直接测量和数字显示。采用铂（90%）铑（10%）—铂热电偶进行温度的测定，控温精度达到 0.2°C 。

在下降速度的测定与控制方面，采用多组齿轮组合和微型步进马达，通过加工的特种转换工件，实现了对下降机构的机电自动控制，下降速率的可变范围为 $0.08\sim 4$ 毫米/小时。

2.2.4 晶体的生长

下降法生长晶体，不便于直接观察。晶体生长情况的好坏，需要等到生长完毕晶体从坩埚中取出后才能知道。下降法生长晶体用的铂坩埚，一方面作为在整个生长过程中充当盛装高温熔体（ 1200°C 以上）的容器，另一方面又与由熔体定向凝固而成的晶体存在应力作用，所以铂坩埚的厚度、内表面的平整度以及坩埚的焊接质量影响着晶体生长的质量和成败。

通过多次试验，我们摸索出了一整套铂坩埚加工的工序工艺，可制作厚度大于 0.1mm ，直径为 $10\sim 65\text{mm}$ ，长度最大可达 600mm 的铂坩埚，完全满足大尺寸 PWO 晶体对生长坩埚的要求。不仅如此，我们还可加工了其它形状（方形、

异型)和大小铂坩埚,满足其它尺寸的PWO晶体以及其它晶体(如锗酸铋晶体、碘化铯晶体)生长的需要。

(1) 生长过程

图 2-9 是 PbO-WO_3 二元体系相图。

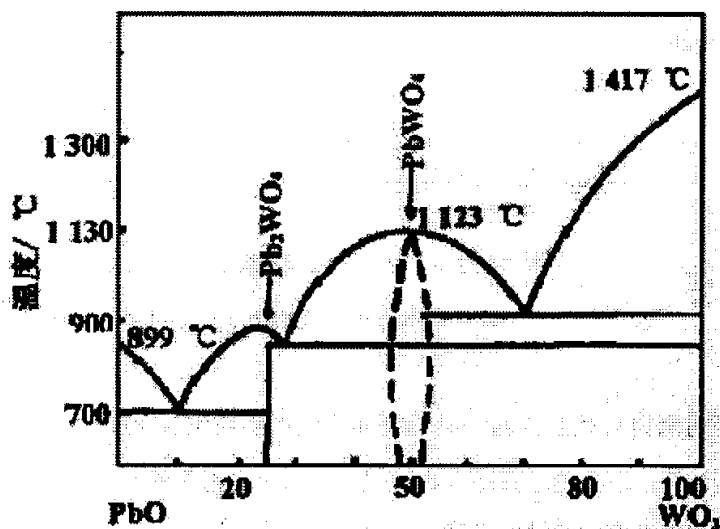


图 2-9 PbO-WO_3 二元体系相图

Fig. 2-9 Phase correction in PbO-WO_3 system

4N 的 PbO 与 4N 的 WO_3 按化学计量比 1:1 称取,选用的掺杂剂为光谱纯的 Y_2O_3 ,称好后将初始原料经过充分混合均匀后经高温烧结,得到多晶料,放入生长用的坩埚中,同时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°C 。待料完全熔化,上摇坩埚接种后,引下装置开始以 0.5mm/hr 速度下降,梯度区内固液界面外的纵向温度梯度保持在 $30\text{—}40^\circ\text{C/cm}$,晶体长至 220 mm 长度时,下降装置停止下降,同时生长炉以 40°C/hr 速率降温。

(2) 接种对晶体生长的影响

接种是晶体生长中的重要工艺过程,在坩埚下降过程中,由于无法象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,大尺寸的晶体接种温度更高,因为晶体在熔

化中所需的热量多,相应的熔料温度就高,如果熔料温度过高,则籽晶极易被熔化掉,导致生长完全失败。因为坩埚下降法中,熔体的对流性差,因此熔料时需要保温一定的时间,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,这些色芯是应力相对集中的区域,部分的晶体开裂正是源于这类固态色芯,并在晶体内延伸。造成晶体开裂的最要的因素是晶体生长时的温度梯度,横向温度变化较小,因此纵向梯度是晶体生长的主要因素,实验中发现,如果纵向温度梯度过大,晶体沿生长方向产生的热应力就大,容易使晶体在垂直生长方向发生开裂,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,在激光的照射下,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的消除生长过程中的组分过冷。

(3) 籽晶定向熔结

PWO 晶体的下降生长,需要籽晶。由于籽晶生长过程中一直处于熔体下方,因此籽晶包覆和熔接的好坏影响着晶体的生长成败。如果籽晶包覆得不好,熔体就可能沿着铂坩埚内壁流下,而使籽晶开裂,甚至完全熔化掉。如果籽晶熔接得不好即接种温度控制的不合适时,则籽晶将全部熔掉—熔接过头(接种温度过高)或者籽晶未熔(未接上),接种温度过低,那么籽晶便失去了其应起的作用,从而导致晶体生长失败。

籽晶熔接的好坏除了与接种的温度有关外,还与炉膛的纵向温度梯度的大小以及坩埚下降前的保持时间长短也有关系。纵向温梯太小,保持时间过长,籽晶也可能熔接过度;相反,纵向温梯太大,保持时间过长,籽晶则可能接不上。他们都会使晶体生长失败。

在充分考虑以上问题的基础上,我们通过几年来的实验研究,成功设计和建造了可一次生长 24 根满尺寸的钨酸铅晶体毛坯的大型铂坩埚大气下降炉。同时,较成功地摸索出了一整套生长高质量大尺寸钨酸铅晶体的工艺,晶体生长成品率最高可达 80% 以上。图 2-10 是我们生长的部分 PWO 晶体。

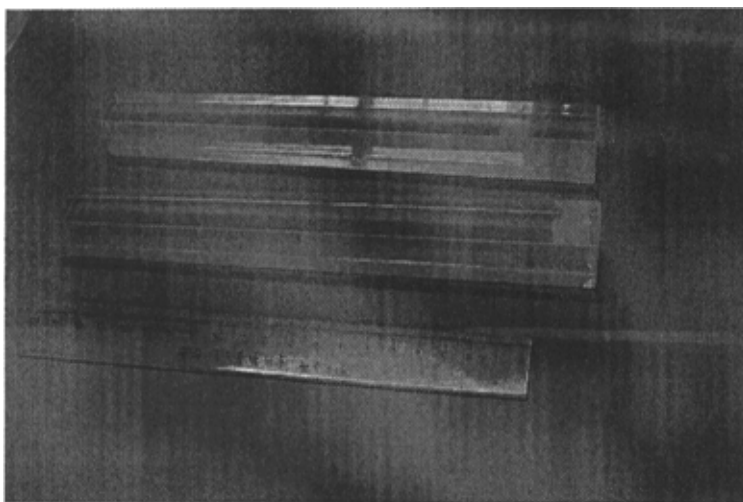


图 2-10 坩埚下降法生长的 PWO 晶体

Fig.2-10 The PWO crystal growing by Bridgman

2.2.5 下降法生长晶体光散射中心

(1) 光散射中心的构成与特征

含有散射中心 PWO 晶体突出的特点是晶体中出现发朦现象。用氩-氟离子激光束照射晶体时,可以看到晶体中烟雾状的光柱,而没有光散射中心的晶体是看不到光柱的。当肉眼能够看到晶体中雾珠状的包裹物时,可以看到激光光路中“雨点状”散射中心。经过高温退火后的发朦晶体常常出现雾芯,沿晶体的轴向呈近似圆柱状,激光照射时也有烟雾状光柱,我们称之为散射雾芯。根据显微观察, PWO 晶体的光散射中心由气态包裹物和固态包裹物构成,并以气态包裹物为主。气态包裹物俗称气泡,沿晶体生长轴方向呈串珠状分布。晶体籽晶端无气泡或气泡少而小,晶体的中部气泡小且分布均匀,使晶体明显发朦,晶体末端气泡增多变大并沿生长方向呈束状分布,甚至肉眼可观察到。发育在 PWO 晶体末端的气泡常常呈黄色,使晶体看上去发黄。在籽晶部分,气泡的分布自下而上由多变少、由大变小,并时常在接种线附近生成异常的空洞。对有芯的晶体用高倍显微镜及透射电镜观察,在晶体中发现大量不规则的类似于固态的包裹物,但是,电子探针微区成份分析表明,这些包裹物的成份与基体成分相同,具有明显的凹坑特性。

对该晶体进行高温退火后再用显微镜进行观察,发现原来不规则的包裹物变成了圆形并增大了许多倍,显示出典型的气泡特征。因此我们认为:气态包裹物是导致 PWO 晶体发朦的主要原因。

固态包裹物主要存在于籽晶熔化线附近,呈黄色或黄绿色。固态包裹物的成分往往与气泡分布一致,向上呈喷泉状散开。多数情况下,这些固态包裹物很快过渡成气态包裹物并常常延伸至晶体的下端,形成晶体下端的光散射中心。

籽晶熔化线附近的黄色、黄绿色包裹物的电子探针微区成分分析结果表明,黄色包裹物的氧化钨含量高,大约是 PbO 的 2.4 倍,而黄色包裹物中的氧化钨含量比 PbO 高 5 倍多,并含有杂质成分。虽然包裹物中的主要元素都是 Pb 和 W ,但是它们在不同的包裹物中的含量差别很大。

将籽晶附近的固态包裹物收集起来,碾成粉末,测定其 X-射线粉末衍射图,鉴定出 PWO 晶体中的黄色及黄绿色包裹物的主要物相还是 PbWO_4 ,同时,还有 WO_3 和 Pb_2WO_5 。

(2) 光散射中心的形成

在下降法生长晶体的过程中,在物料熔化阶段,由于生长炉的高温区位于坩埚的中部,这个部位的多晶体料首先熔化成熔体,对其下的多晶料形成了盖层,导致原料中大量的气体被封闭起来。这样,形成的熔体中必然含有大量的气体。在熔体保温阶段,熔体中的气泡开始向上运移,由于外部压力的减小而逐步由小气泡变成大气泡。熔体开始结晶时,气泡位于固—液界面的上方或稍远离固—液界面。如果气泡向上运移的速度为 V_1 ,固液界面运移的速度为 V_2 ,则当 $V_2 \leq V_1$ 时,晶体中不易形成气态包裹物;反之,晶体结晶时,则会把气泡捕捉进来,形成晶体中的气态包裹物。由于 PWO 熔体中 W-O 之间为共价键结合,当熔体中的 PbO 相对 WO_3 的过量挥发而低于化学计量比时,很容易形成 W-O-W 网络。网络的聚合度越大,熔体的粘度越高,过高的粘度很容易降低气泡向上运移的速度。我们曾做过几次实验,来研究 V_1 和 V_2 的相对运移速度。从熔体结晶开始,坩埚每下降一段距离后,停降保温 4 小时,然后继续下降生长。如此反复 3 次,最后生长的晶体中有三处无气泡或气泡相对较多的层,这三个层的厚度一般在 1-3mm。从实验中可以看出,气泡的运移速度是很慢的,远远低于固液界面的运移速度,造成这一现象的原因除了与熔体的粘度有关外,还与固—液界面的温度

梯度以及坩埚内熔体温度在晶体生长过程中逐渐降低而导致的晶体生长速率过快有关。

存在于 PWO 晶体中的固态包裹物主要是偏离 PWO 化学计量配比的中间反应物, 如 (Pb_2WO_5) 和没有彻底完成固相反应的残余物, 如 WO_3 或 PbO ; 其次是晶体结晶过程中排杂作用形成的杂质聚合物, 如 Al_2O_3 、 CaO 和 FeO 等。在固相反应阶段, 熔点低的 PbO (870°C) 与熔点高的 WO_3 (1417°C) 首先通过界面进行固相反应来生成 PbWO_4 。局部 PbO 的过剩会导致 Pb_2WO_5 形成以及没有参加固相反应的 PbO 残留, 而少量的 PbO 的过量和过量的 WO_3 反应则形成 PbWO_4 和 WO_3 组合。我们对黄色及黄绿色包裹物进行的成分分析表明, WO_3 的含量远高于 PbO 的含量, 而物相分析则表明其主要物相是 WO_3 、 Pb_2WO_5 和 PbWO_4 。

(3) 光散射中心的消除

我们认为, 导致黄色芯的原因是局部熔体的组成过大地偏离了 PWO 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够均匀; (2) 坩埚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。

从 $\text{PbO}-\text{WO}_3$ 二元体系的相图可以看出, 局部熔体的组成偏离化学计量比, 无论是 $\text{Pb}/\text{W} > 1$ 还是 $\text{Pb}/\text{W} < 1$, 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与其接触的固-液界面成为凹向熔体的胞状界面随着坩埚的下降, 低熔点熔体附近的胞状界面上的凸缘被拉, 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 WO_3 颗粒与 PbWO_4 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 ($\text{PbO} + \text{PbWO}_4$ 或 $\text{WO}_3 + \text{PbWO}_4$) 的组成 (即 PbO/PbWO_4 或 $\text{WO}_3/\text{PbWO}_4$ 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 PbWO_4 晶粒的 Pb_2WO_5 颗粒。

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 WO_3 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；2)、充分研磨，将颗粒度控制在 100 目以内，以使 PbO 和 WO_3 粉末充分混合；3)、下降前保温阶段不宜太短；4)、控制接种处，即熔化线附近的温度梯度，使其不低于某个特定值，这可以通过特定的炉膛结构来实现；5)、控制坩埚下降速度，使晶体生长速度不致于太快。

2.2.6 晶体开裂

PWO 晶体的开裂形态因晶种方向差异而不同。这与晶体热机性能的各向异性有关。在改进 Bridgman 法生长过程中，晶体的生长是在密封坩埚中进行的，晶体和熔体处在一定温度梯度的温场中。晶体在下降过程中由于所处温度的变化，必然因膨胀或收缩产生热应力；同时，晶体也因温度的梯度分布不同部位的热应力出不同，因此晶体各个方向上膨胀系数的差异在晶体温度变化时导致晶体内部热应力的差异是影响晶体开裂的重要因素。PWO 晶体无论 a 方向还是 c 方向的膨胀系数值都相当大，且两者相差较大， $(\alpha_c/\alpha_a) \sim 2.4$ 。晶体降温过程中，沿 c 方向产生的热应变大于 a 方向的热应变，当热应变引起晶体的形变超过形变范围时，晶体将产生开裂。因此，在同样的温场中，晶体沿 c 方向开裂的可能性大于沿 a 方向开裂的可能性。当然，从根本上 PWO 晶体的开裂与其结构特点有关，图 2-11 是 PWO 晶体结构的 a 方向投影图。从 c 方向来看，晶体是由一个个原子层堆积而成，即 W-Pb 层和 O 层。由图 2-11 中可以看，晶体中存在两类原子层堆积：正离子层与负离子层相邻，即 W-Pb 层和 O 层相邻；负离子层和负离子层相邻，即 O 层和 O 层相邻。由于负离子层和负离子层之间存在强的静电斥力，晶体容易从两负离子层之间开裂，即 c 方向开裂。事实上，PWO 晶体确实存在着 001 解理面。同时，负离子层与负离子层之间也是杂质正离子富集的地方，当其中杂质离子浓度过大时，晶格产生的畸变也容易使晶体从该处开裂。

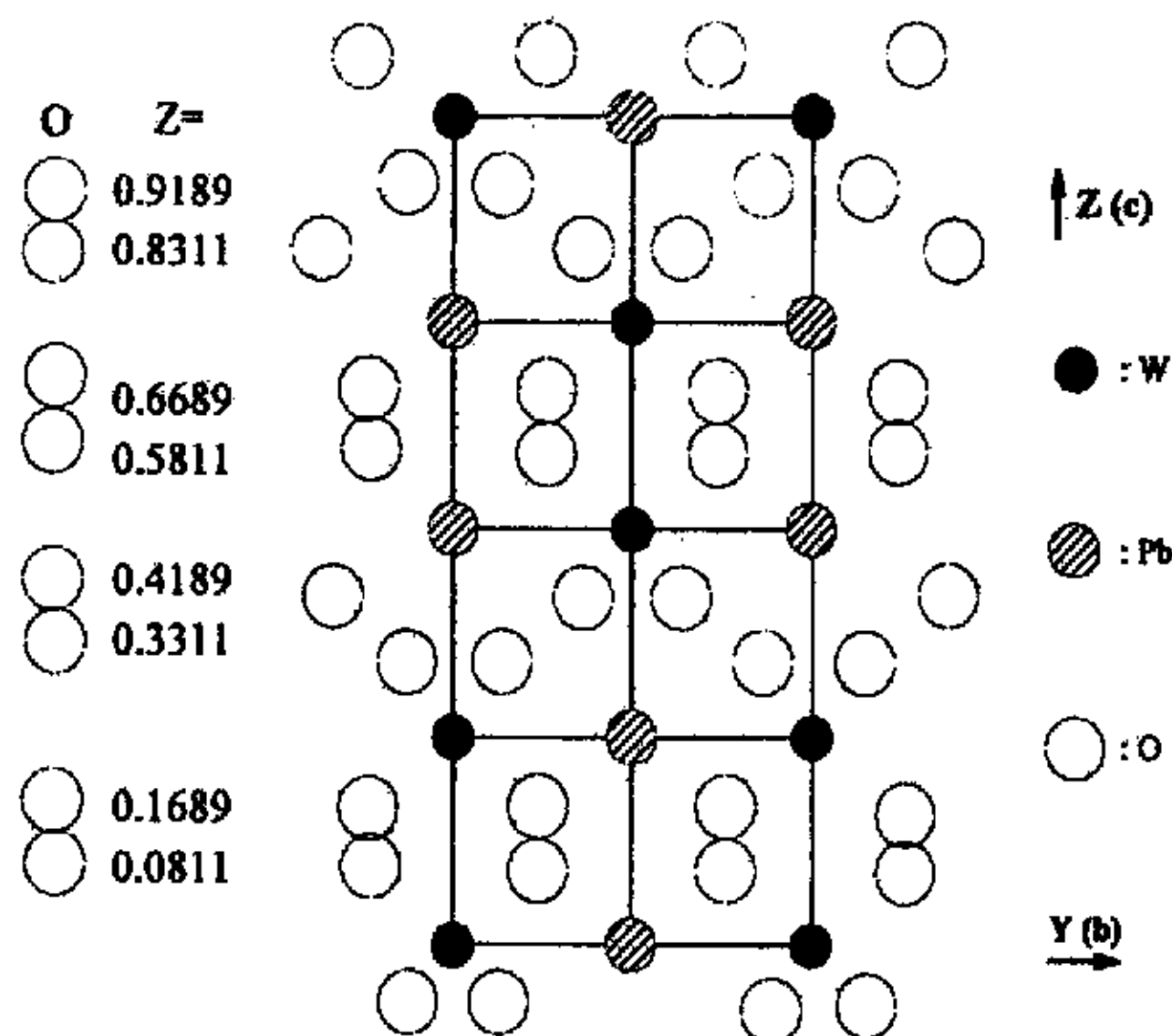


图 2-11 PWO 晶体结构沿 a 方向的投影图

Fig. 2-11 Projection of the PWO structure along a axis

综上所述，PWO 晶体容易从 c 方向开裂。为避免开裂，应该采用 c 向或偏 c 向生长晶体，这样可将晶体开裂的延伸限制在晶体的侧面，也就是晶体倾向于横向层状或斜向开裂，而不是纵向开裂波及整根晶体。

2.3 本章小结

(1). 分析比较了提拉法晶体生长和下降法晶体生长的各自特点后，决定用提拉法生长结构完整的晶体以用做籽晶，再用下降法进行较大规模的晶体生长试验的方案。

(2). 界面形状及其稳定性是决定晶体质量的关键因素之一。而晶体转动速率和晶体中的径向温度分布是影响晶体界面稳定性的重要因素。

(3). 通过工艺调整，晶体提拉时籽晶转速为 25r/min，籽晶杆提拉速率为 3mm/hr 时，晶体的生长界面从凹面变为凸面，晶体直径得到有效控制，生长所得的 PWO 晶体不扭曲，也不开裂。

(4). PWO 晶体的光散射中心由气态包裹物和固态包裹物构成, 并以气态包裹物为主。黄色及黄绿色的固态包裹物的主要物相还是 PbWO_4 , 同时, 还有还有残留的 WO_3 和因局部 PbO 过剩而形成的 Pb_2WO_5 颗粒。

(5). 在同样的温场中, 晶体沿 c 方向开裂的可能性大于沿 a 方向开裂的可能性。

第 3 章 PWO 晶体 Y_2O_3 掺杂效应

3.1 掺杂剂的选择

在晶体生长中,通过采取有效的工艺措施,可以消除晶体的宏观缺陷,这仅仅解决了晶体的“本底”问题。对于纯 PWO 晶体来说,其光学透过率、光输出和辐射硬度三项重要指标还是难以达到使用要求。350nm 透过率很低几乎是所有纯 PWO 晶体的共性,而辐射损伤严重更是纯 PWO 晶体中存在的突出问题。PWO 晶体是结构敏感型的晶体,影响 PWO 晶体的光学透过率和辐照硬度的根本原因是晶体中存在工艺上无法根除的微观点缺陷,如 Pb、O 空位以及由它们形成或诱导的各种缔合缺陷^[41]。选择一种既能补铅又能补氧的掺杂剂也许是消除 PWO 晶体中 Pb、O 空位的途径之一。为此,人们进行了大量的掺杂实验,研究较多的掺入物质是 La_2O_3 ^[42-44],它的掺入可将 La^{3+} 引入 Pb^{2+} 格位消除铅空位并抑制诱导色心的产生,能有效地提高晶体的透过率和抗辐照能力,但它会降低晶体的光产额。做为新的尝试,我们选择了 Y_2O_3 和 PbF_2 作为掺杂剂,探索通过掺杂改善 PWO 晶体综合性能的途径。

掺杂的目的有三:(1)提高 PWO 晶体 350nm 和 420nm 的光学透过率,以便得到较高的光输出;(2)消除导致晶体辐照损伤的结构点缺陷来提高晶体的辐照硬度;(3)通过掺杂降低晶体中 Pb、O 空位浓度,降低微空洞成核几率,并解决晶体光散射朦芯问题。

大量研究已经表明,具有较强绿光的 PWO 晶体不适合高能物理应用,因为发光衰减中存在很强的慢分量^[45-47],因此,只有发蓝光的晶体才能使用。由于 PWO 晶体中的蓝光属于本征发光^[48-50],所以我们选择的掺杂离子应有效补充晶体中的 Pb、O 空位而不能损害晶体的本征发光,同时也不能产生绿光。在试用掺杂剂前,首先要对掺杂离子进行电子结构分析,避免掺入色素离子。如果离子中电子自旋都已配对并且也没有内组态电子跃迁的话,这样的离子一般都是没有颜色的。表 3-1 列出了这些掺杂剂离子的电子结构,从中可以分析出这些离子不是色素离子,也不会有导致晶体着色和损害晶体光输出的电子吸收跃迁。

表 3-1 掺杂剂离子的电子结构特征与离子颜色

Table 3-1 The electron configuration and color of doping ions

原子序数	离子	与离子的电子结构有关的电子结构特征	离子的颜色
39	Y^{3+}	$[\text{Kr}]4d^05s^0/d^0$	无色
9	F	$[\text{He}]2s^22p^6/s^2p^6$	无色

Y^{3+} 离子没有 4f 电子, 它和 $\text{La}^{3+}(\text{df}^0)$ 及 df 全满的 $\text{Lu}^{3+}(\text{df}^{14})$ 等三价稀土离子一样都有封闭的壳层, 故受外界的电场、磁场和配位场等影响较小, 加之它又是无色的离子, 具有光学惰性。

3.2 Y 及 Y_2O_3 的性质

在元素周期表中, Y 位于第五周期 IIIB 族, 原子序数为 39, 原子量 88.90。Y 的活泼性接近于碱土金属, 在空气中 Y 能迅速地氧化。表 3-2 列出了 Y、Pb、W 和 O 等原子构型、氧化性、离子半径和电负性。

在晶体生长实验中, 采用 Y 的氧化物 Y_2O_3 作为掺杂剂。 Y_2O_3 分子量为 225.84, 为白色结晶粉末, 立方晶系; 密度 4.84g/cm^3 , 纯度为光谱纯; 熔点为 2415°C , 沸点为 4300°C 。

表 3-2 Y、Pb、W 和 O 等原子构型、氧化性、离子半径和电负性

Table 3-2 The properties of the Y、Pb、W and O

元素	原子的电子构型	氧化态	配位数	离子半径 (10^{-3}nm)	电负性
Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	+3	八配位	11.0nm	1.20
Pb	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	+2	八配位	13.7nm	1.60
W	$[\text{Xe}]4f^{14}5s^25p^65d^46s^2$	+6	四配位	5.0nm	2.10
O	$[\text{He}]2s^22p^4$	-2	三配位	12.8nm	3.50

3.3 Y^{3+} 在晶体中的分配系数

在晶体生长中,为了使晶体获得所需要的物理性能,我们有意识地加入某些微量元素,掺入的微量元素称为溶质。除此之外,各种因素进入原料中的杂质以及某种原料称量过量或某种原料挥发量过多而导致的熔体组分过量,这些也可称为溶质。

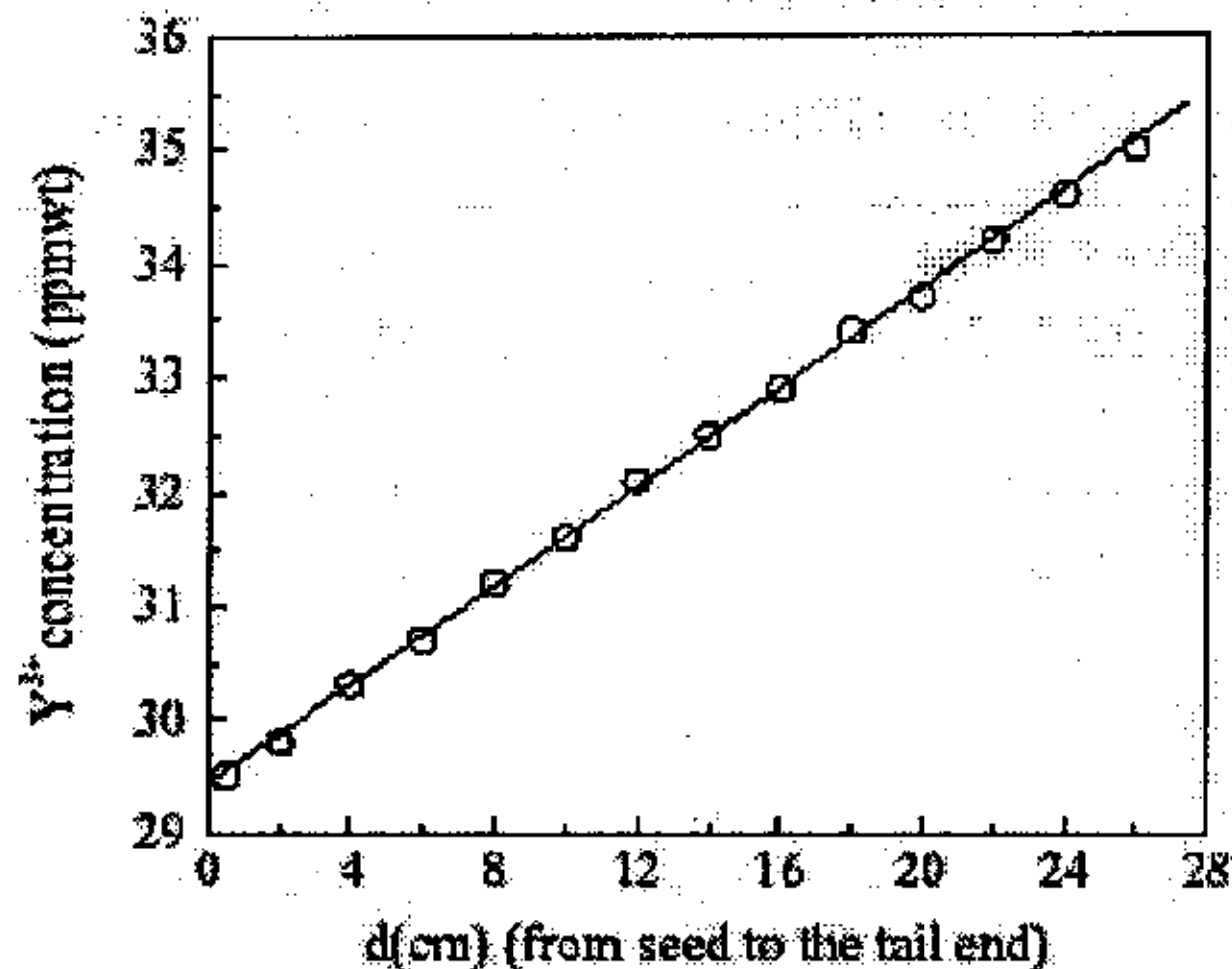
微量的溶质对晶体生长和晶体性能影响极大。我们主要关注两个问题,其一是在恒定的生长速率下溶质在晶体中沿晶体生长方向的分布规律。其二是反过来溶质是如何影响晶体的生长过程的。

熔体结晶过程是由液相向固相转变的过程,可以近似地认为:在一定的温度下,当熔体结晶速度非常缓慢时,固、液两相处于热力学平衡状态。当溶质的浓度远小于溶剂的浓度时,则溶质在固、液两相中的化学位相等。由此可以推出,溶质在固、液两相中的浓度(准确的应称为活度)比为 $k=C_s/C_l$, k 称之为平衡分配系数。在一定的温度和压力下,它可视为常数。

采用坩埚下降法生长 PWO 晶体,是典型的溶质保守系统,即在生长的全过程中溶质的数量基本上不增加也不减少,溶质总量保持守恒。若晶体生长速度非常缓慢,可以把生长过程近似地看作热力学平衡过程。固溶体(晶体)中任意点(z)的浓度 $C_s(z)$ 与溶液的初始浓度 C_0 之间存在如下关系:

$$C_s(z) = kC_l^0 (1-z/L)^{k-1} \quad (3-1)$$

式中, k 为分凝系数; L 为晶体长度; C_l^0 为熔体中溶质的初始浓度; z 为测量样品在晶体中所处部位距晶种的距离; $C_s(z)$ 为当生长界面移至 z 时凝固的晶体中溶质的平衡浓度。图 3-1 是 Y^{3+} 在晶体中沿生长方向的浓度分布。

图 3-1 Y^{3+} 在晶体中沿生长方向的浓度分布Fig. 3-1 Variation of Y^{3+} ion concentration along the growth direction

3.4 晶体生长原料的控制

晶体中的杂质含量不仅会影响晶体的性能,而且会影响晶体的透过率和闪烁性能。PWO 晶体的杂质分析采用辉光放电质谱仪 (GDMS), 分析结果如表 3-3 所示, 杂质离子尤其是低价阳离子的含量均在 1ppm 以下, 通常认为钨酸铅晶体中的一价阳离子 (如 Na^+ 、 K^+ 和 Li^+ 等) 会导致 420nm 的吸收, 从而使 PWO 晶体产生严重的辐照损伤, 因而从原料开始就必须严格控制这些杂质离子的含量。在原料制备阶段, 有效的控制 Mo 等有害离子的含量, 可以明显的降低晶体发光中慢分量的比例。另外, 在生长过程中适当改变温度梯度, 增加排杂能力, 也可降低杂质离子的含量。表 3-3 GDMS 数据显示, 我们所用的原料具有很高的纯度。

表 3-3 PWO 纯晶体中杂质元素 GDMS 分析结果

Table 3-3 The GDMS result of the Pure PWO crystal

Element	Concentration /ppm wt	Element	Concentration /ppm wt	Element	Concentration /ppm wt
Li	<0.01	Sc	<0.05	Se	<0.01
Be	<0.005	Ti	<0.01	Br	<0.01
B	<0.005	V	<0.005	Ru	<0.01
F	<0.02	Cr	0.02	Sr	0.005
Na	0.1	Mn	<0.01	Bi	<0.5
Mg	<0.01	Fe	0.02	Mo	0.35
Al	0.01	Co	<0.005	Ag	0.15
Si	<0.01	Ni	<0.02	Ba	0.03
P	0.02	Cu	0.2	Gd	<0.005
S	0.03	Zn	<0.01	Ru	<0.05
Cl	<0.01	Ga	<0.05	Yb	<0.005
K	0.13	Ge	0.1	Ce	0.03
Ca	0.03	As	0.46	Ta	<1

3.5 Y^{3+} :PWO 晶体在室温下的闪烁特性

3.5.1 透光性能

采用Hitachi U-3210分光光度紫外-可见-红外分光光度计测得晶体的光学透过率。透射光谱的测量范围为190-800nm。分光光度计的步长为2nm, 狭缝宽度为5nm. 图3-2是 Y^{3+} :PWO晶体和纯PWO晶体透过率比较曲线。

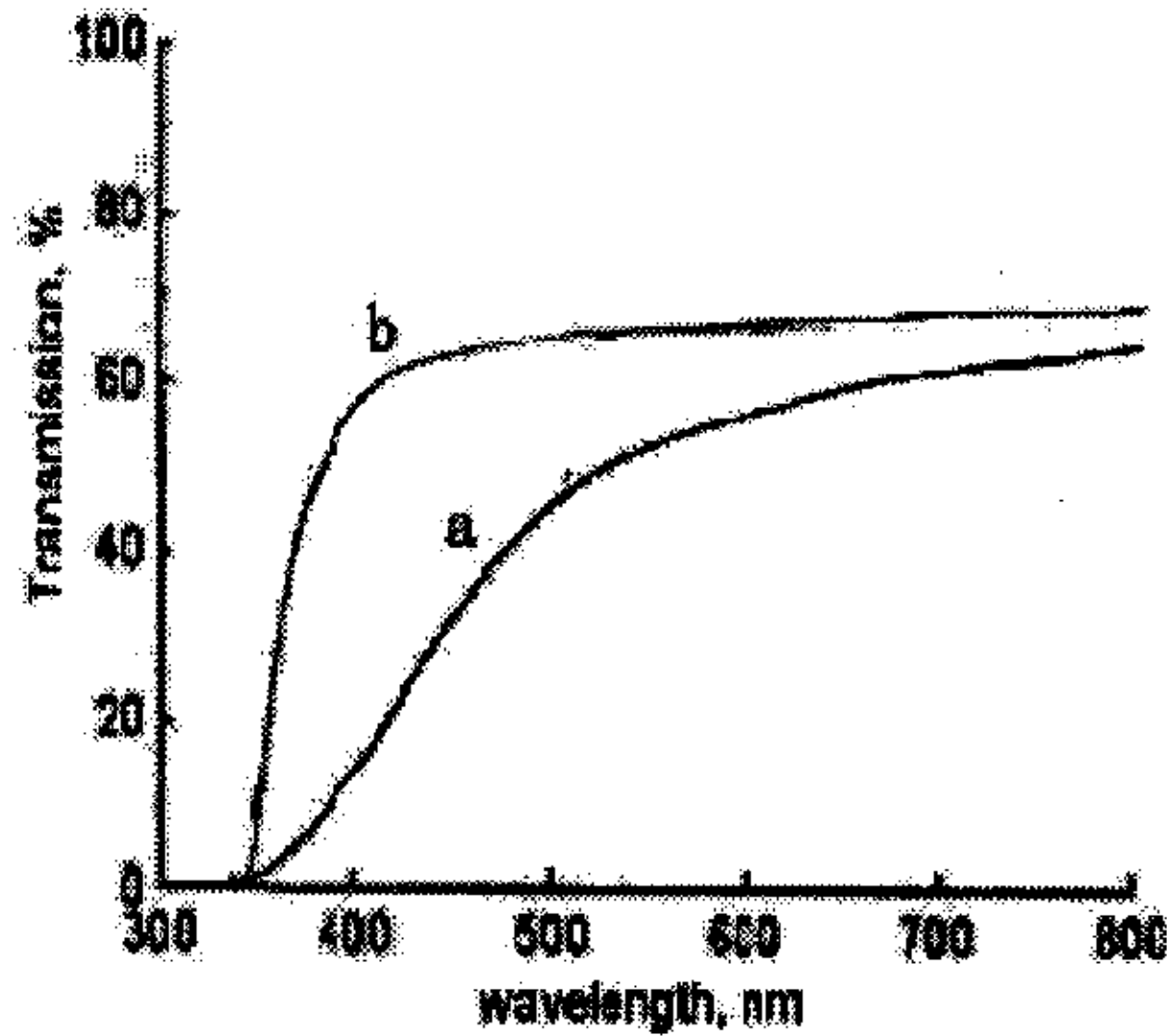


图 3-2 Y^{3+} :PWO 和纯 PWO 晶体轴向透过率的比较

a: 纯 PWO b: Y^{3+} :PWO

Fig.3-2 Transmission of Y^{3+} -doped crystal compared with pure crystal

a: pure PWO b: Y^{3+} :PWO

与纯 PWO 晶体相比, Y^{3+} :PWO 晶体在光学透过率上具有几个显著的特点:

(1) 是晶体整体透过率得到明显改善; (2) 350nm、420nm 透过率显著提高; (3) 沿生长方向的光学透过率更加均匀。

同时, 我们测量了晶体横向不同位置在不同波段的透过率, 对 PWO 晶体而言, 360nm 和 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位置, 该波长处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 360 nm 处的透过率则与晶体的辐照硬度相关。如图 3-3 所示, 晶体的透光性能一致性较好。

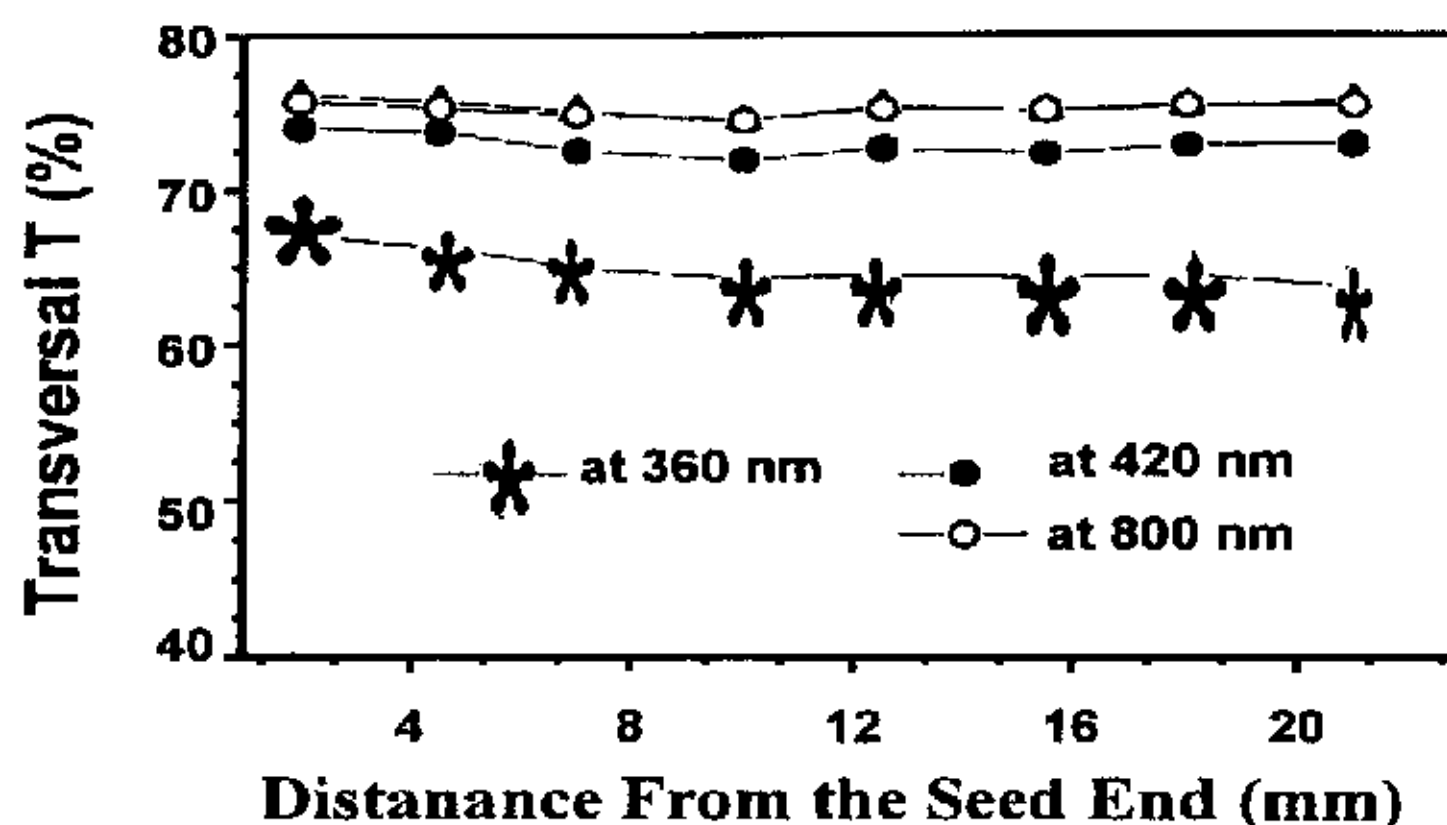


图 3-3 沿晶体生长方向不同部位透过率

Fig. 3-3 Transmission in different part along the length direction

3.5.2 发光特性

我们对 $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体进行了紫外激发发射谱测量, 所用装置为 Hitachi 4500 荧光光谱仪。装置结构如图 3-4 所示, 一束紫外激发光打在晶体样品裸露的表面上, 晶体光致发光经单色仪分光, 由光电倍增管 (PMT) 测量。

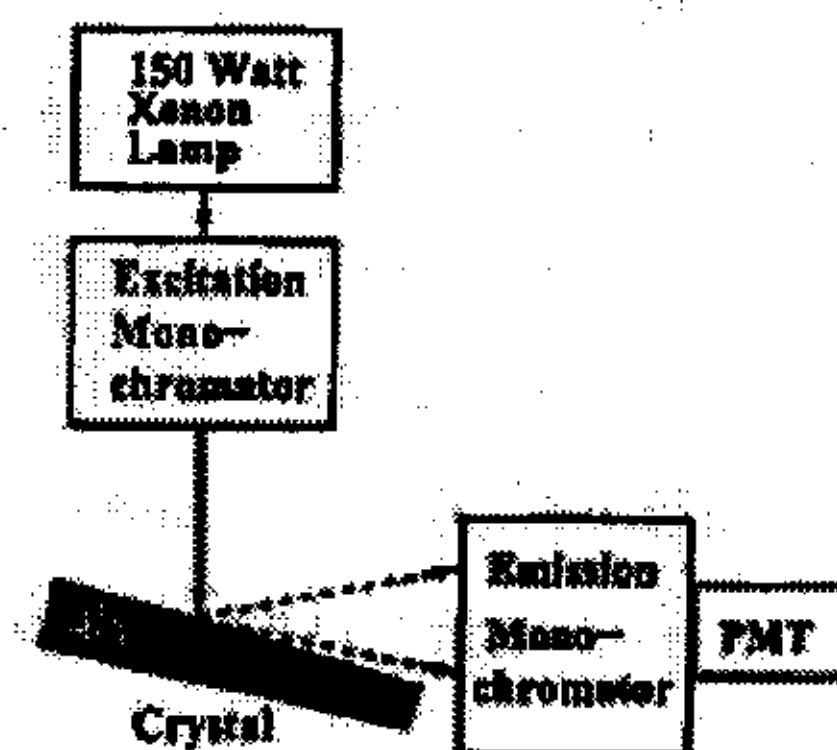


图 3-4 光致发光光谱测量装置图

Fig. 3-4 Schematic of setup used to measure photo luminescence

$\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体光致发光结果示于图 3-4, 从图中可以看出, $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体的发光峰位十分稳定, 基本都位于 425nm, 不同部位的晶体发光一致性好。同时说明晶体的均匀性较好。

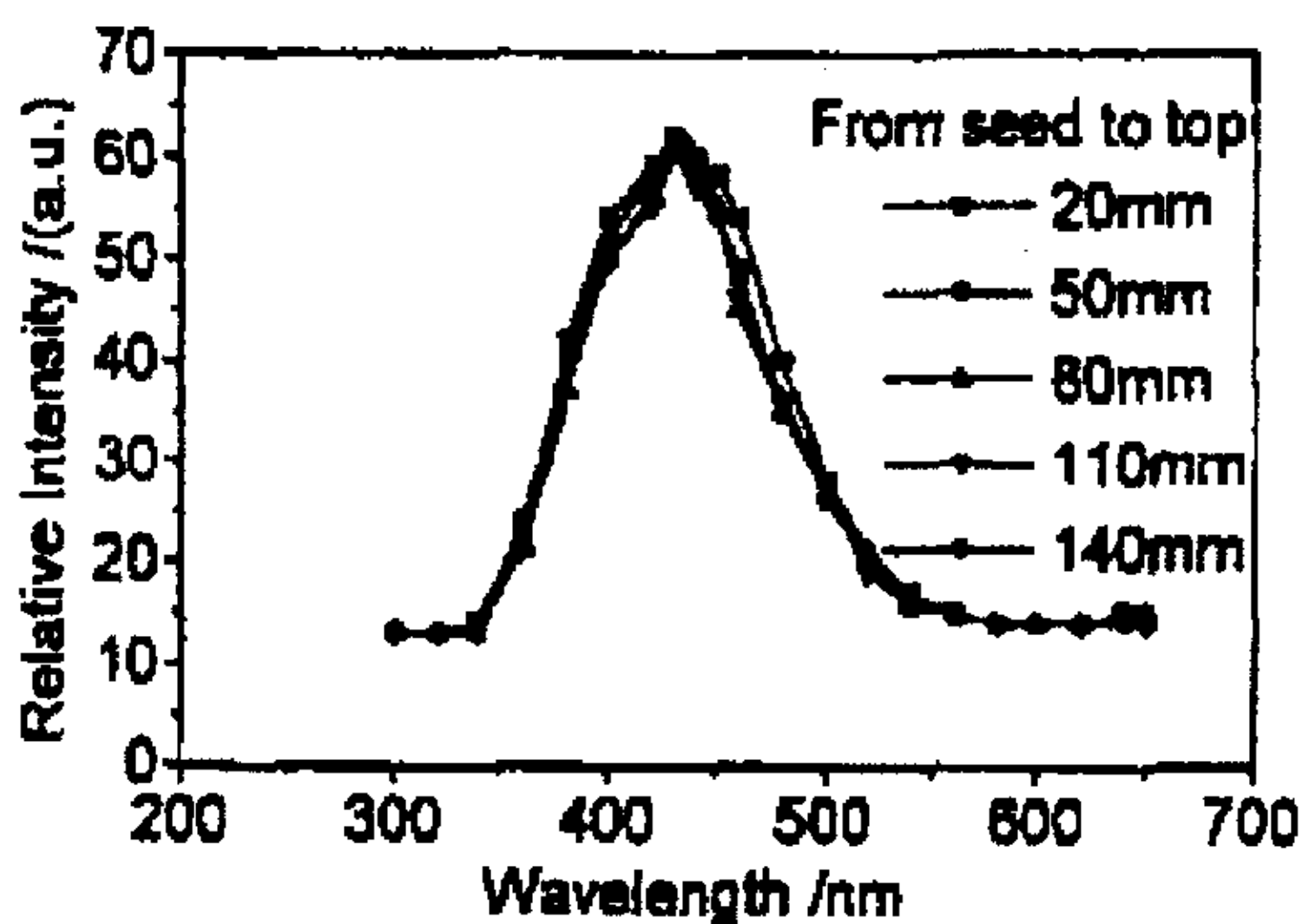


图 3-5 沿晶体生长方向不同部位的晶体发射光谱

Fig. 3-5 The excited-emission spectra of Y^{3+} -doped crystal along different part

3.5.3 光输出

测量光产额的装置如图 3-6 所示。实验采用的光电倍增管型号为 XP2262B, 其主要特点在于它不仅对 PWO 的发射谱有良好的光谱响应, 而且对 PMT 热发射产生的单光电子谱具有很好的分辨本领。

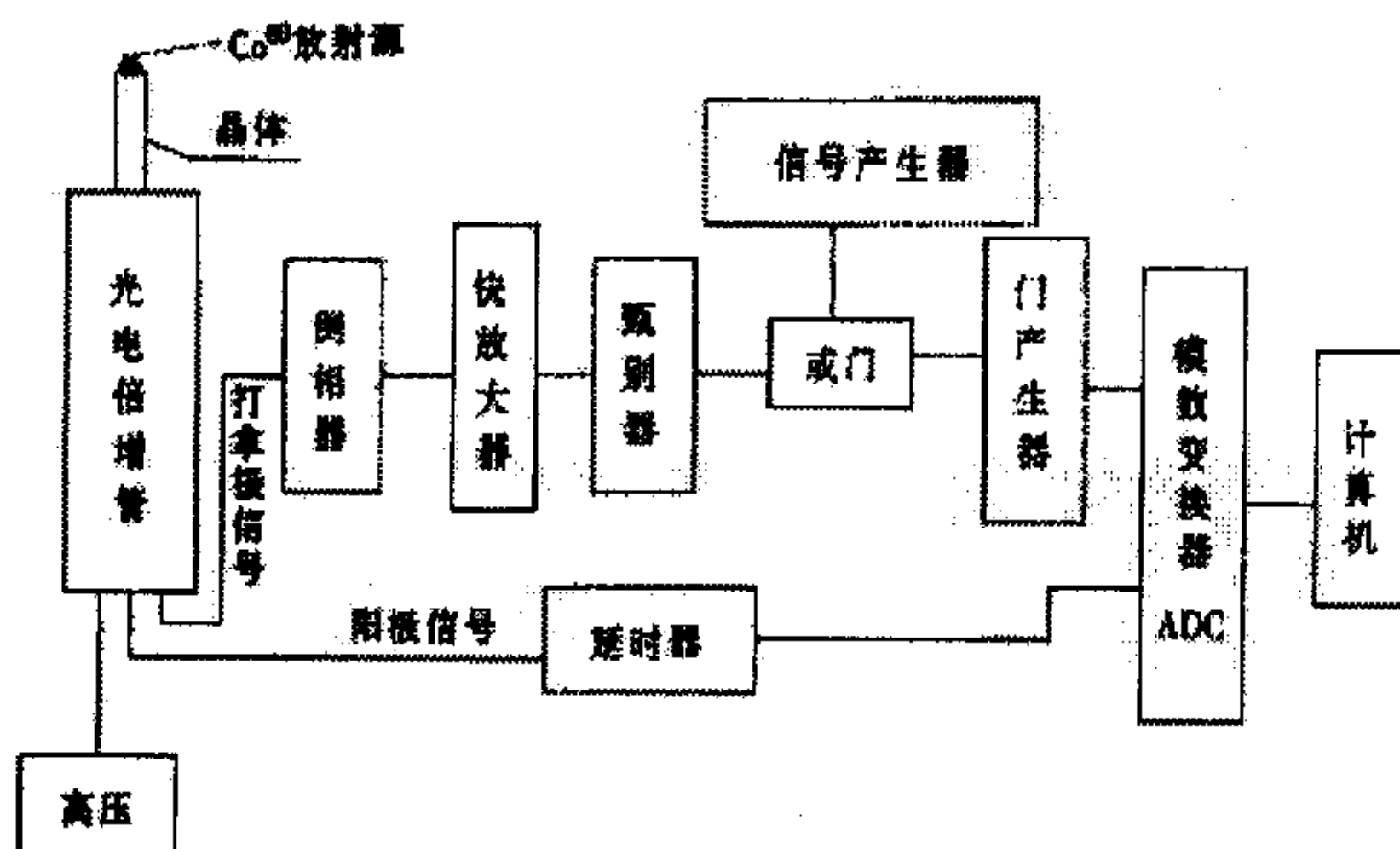


图 3-6 测量光产额的装置

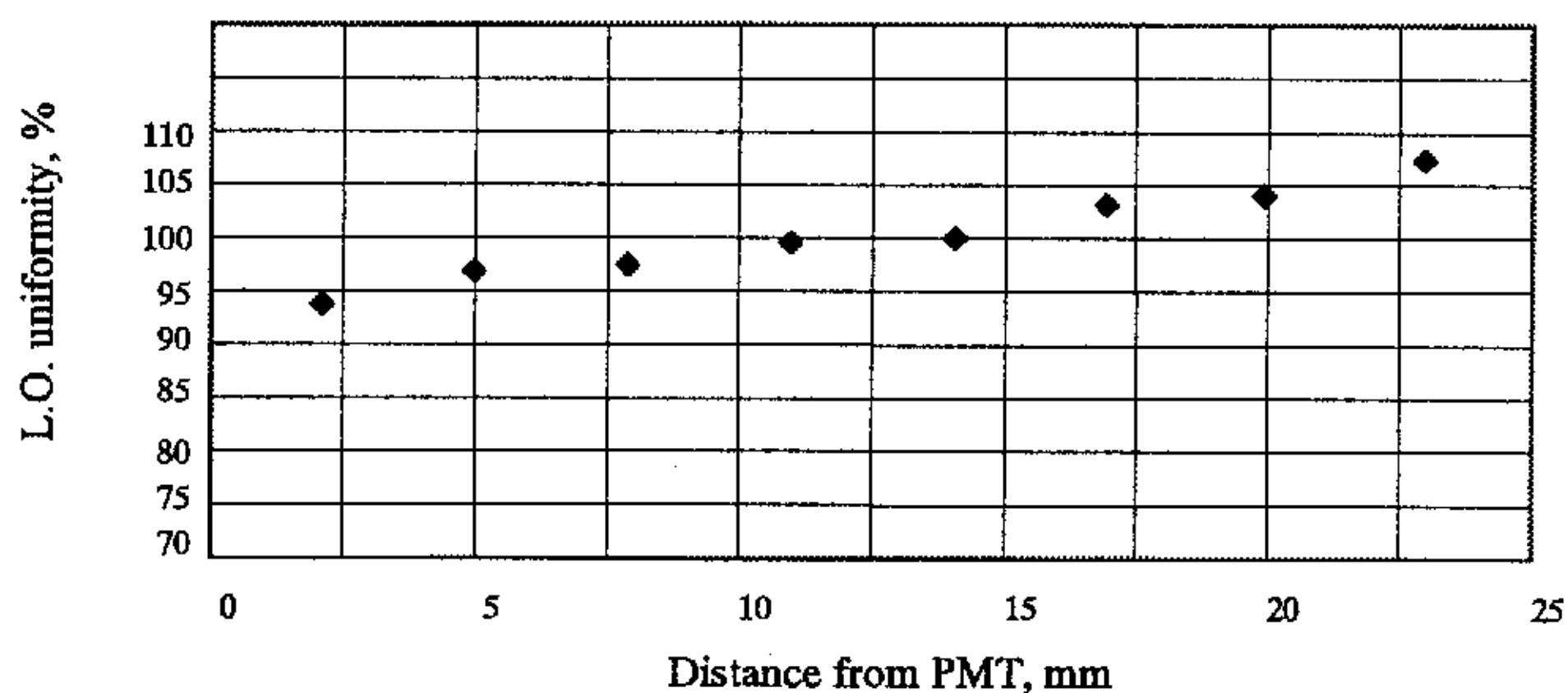
Fig. 3-6 The Schematic drawing for test output light

表 3-4 列出了 $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 的光输出情况。从表中可以看出, 掺 Y^{3+} 晶体的光输出明显高于纯 PWO 晶体, 同时, 晶体发光的快分量比例明显提高。

表 3-4 $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 与纯 PWO 晶体光产额比较Table 3-4 Compared the light output of Y^{3+} -doped crystal and pure PWO crystal

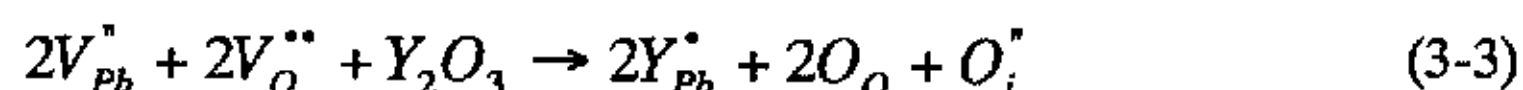
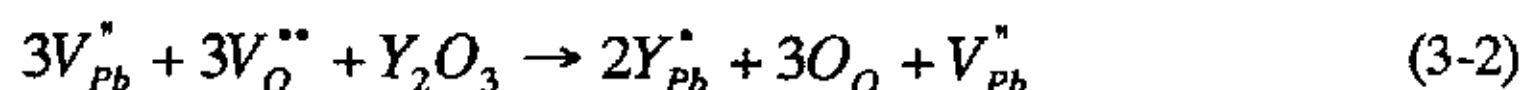
编号	尺寸	掺 Y^{3+} 浓度 (ppm)	光产额		
			L.Y.@200ns	L.Y.@1000ns	L.Y.@200ns / L.Y.@1000ns
440	$20 \times 20 \times 160$	none	5.10	6.02	84.71%
1023	$26 \times 26 \times 230$	10	8.50	9.20	92.39%
471	$30 \times 30 \times 243$	20	10.3	10.89	94.58%
473	$26 \times 26 \times 230$	30	14.37	14.95	96.12%
823	$26 \times 26 \times 230$	30	17.12	17.19	99.65%
824	$22 \times 22 \times 230$	30	16.68	16.94	99.59%
826	$22 \times 22 \times 230$	30	15.56	15.94	97.61%
1035	$27 \times 27 \times 230$	50	10.23	11.38	89.98%

测定全尺寸 $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体光输出均匀性, 结果如图 3-7 所示。从图中可看出, $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体的光输出均匀性较好, 这与 Y^{3+} 在 PWO 晶体中的分布均匀有关。

图 3-7 $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ 晶体光输出的均匀性Fig. 3-7 Light output uniformity of the $\text{Y}^{3+}:\text{PWO}$ crystal

3.5.4 讨论

如前所述, PWO 晶体中的铅缺位是晶体缺陷的主要根源。在 PWO 晶体中掺入 Y_2O_3 , 也就是要克服和弥补晶体中的铅缺位。从而能够较好地提高 PWO 晶体的透过率和光输出等各项性能, 其作用机理可通过下面的缺陷反应方程式来讨论



(3-2)、(3-3) 式表明, PWO 晶体中的 Pb 空位主要由 O 空位来补偿。如果 Y_2O_3 的掺入使晶体中的 O 空位全部得到补偿的话, 那么, 根据晶体电荷平衡的要求, 将会残存一定浓度的 Pb 空位, 如 (3-2) 式; 如果 Y_2O_3 的掺入将晶体中的 Pb、O 空位全部补偿了的话, 由于电荷平衡的需要, 晶体中应该存在一定浓度的间隙氧离子, 如 (3-3) 式。但由于阴离子 O^{2-} 的半径较大, 在晶体中难以进入间隙位置形成间隙 O^{2-} 离子。Y:PWO 晶体的光学透过率测量结果已经表明, 晶体横向透过曲线显示微弱的 420nm 吸收, 而轴向透过曲线则显示明显的 420nm 吸收, 所以缺陷方程式 (3-3) 的可能性不大, Y_2O_3 掺杂提高晶体闪烁性能的作用机理主要表现为 (3-2) 式。

根据缺陷方程式 (3-2), Y_2O_3 掺杂补偿了晶体中的 Pb、O 空位, 从而提高了晶体 350nm 和 420nm 透过率。但是, 由于晶体中尚存在一定浓度的 Pb 空位, 所以晶体中仍然存在微弱的 420nm 吸收。

3.6 本章小结

(1). 与纯 PWO 晶体相比, Y^{3+} :PWO 晶体在光学透过率得到明显改善; 350nm、420nm 透过率显著提高; 沿生长方向的光学透过率更加均匀。

(2). Y^{3+} :PWO 晶体的发光峰位十分稳定, 基本都位于 425nm, 不同部位的晶体发光一致性好。晶体的均匀性较好。

(1). Y^{3+} :PWO 晶体的光输出明显高于纯 PWO 晶体, 同时, 晶体发光的快分量比例明显提高。

第 4 章 PWO 晶体阴离子掺杂效应

为了提高 PWO 晶体的综合性能,国内外学者进行的大量实验,基本上都是基于阳离子掺杂的。事实上,作为一种含氧盐晶体, PWO 晶体中同样存在着氧空位及其诱导色心。晶体的闪烁性能也与其中的氧元素密切相关,在氧位置上引入杂质离子也应该起到影响晶体性能的作用。考虑到掺入+3 价离子的出发点是它的掺入可在晶体中和 Pb^{2+} 位置形成正电中心,补偿缺铅导致的局域电荷不平衡,我们选用的阴离子为同样可在晶体中氧位置形成正电中心的一价阴离子。

我们选择 PbF_2 作为掺杂剂,目的是探索阴离子杂质 F 对 PWO 晶体性能的影响,希望将氟离子引入氧位来消除空位抑制诱导缺陷的产生而改善晶体性能。

4.1 F 和 PbF_2 的性质

在元素周期表中, F 位于第二周期 VII 族,原子序数 9,原子量 18.9984。在所有的元素中, F 的电负性最大,离子半径又小,它与正离子之间的吸引力远超过了离子极化作用的影响。表 4-1 列出了 F、Pb、W 和 O 等原子的电子构型、氧化态、配位数、离子半径和电负性。

表 4-1 Pb、W、O、F 的电子构型及晶体化学性质

Table 4-1 The electron configuration and chemical properties of Pb、W、O、F

元素	原子的电子构型	氧化态	配位数	离子半径(nm)	电负性
Pb	(Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	+2	8	13.7nm	1.6
W	(Xe) $4f^{14}5s^25p^65d^46s^2$	+6	4	5.0nm	2.1
O	(He) $2s^22p^4$	-2	3	12.8nm	3.5
F	(He) $2s^22p^5$	-1	3	12.2nm	4.0

掺杂剂 PbF_2 为白色结晶粉末,熔点 822°C ,接近 PbO 的熔点 886°C ,沸点 1292°C ;它有两种结构:立方晶系和斜方晶系。前者密度为 $7.77\text{g}/\text{cm}^3(10^\circ\text{C})$,后者密度为 $8.437\text{g}/\text{cm}^3(10^\circ\text{C})$ 。

4.2 PWO:(PbF₂) 晶体在室温下的闪烁特性

4.2.1 透光特性

将 PWO:(PbF₂)晶体毛坯加工成 20*20*50(mm)的长方体, 将其六面细磨抛光后, 测量光学透过率。图 4-1 列出了透过曲线, 其中 a 曲线: PWO:(PbF₂)晶体长轴方向横向测量晶体两端的透过率情况; b 曲线: 无色透明纯 PWO 晶体透过率。通过比较透过率曲线可以看出, 在 330-450nm 波段范围内, 曲线 a 高于纯 PWO 晶体的透过率 (曲线 b), 看来存在于纯 PWO 晶体中的 350nm 和 420nm 吸收在 PWO:(PbF₂)晶体中已基本消除。这是 PWO 晶体掺入 PbF₂ 所表现出来的掺杂效应之一。

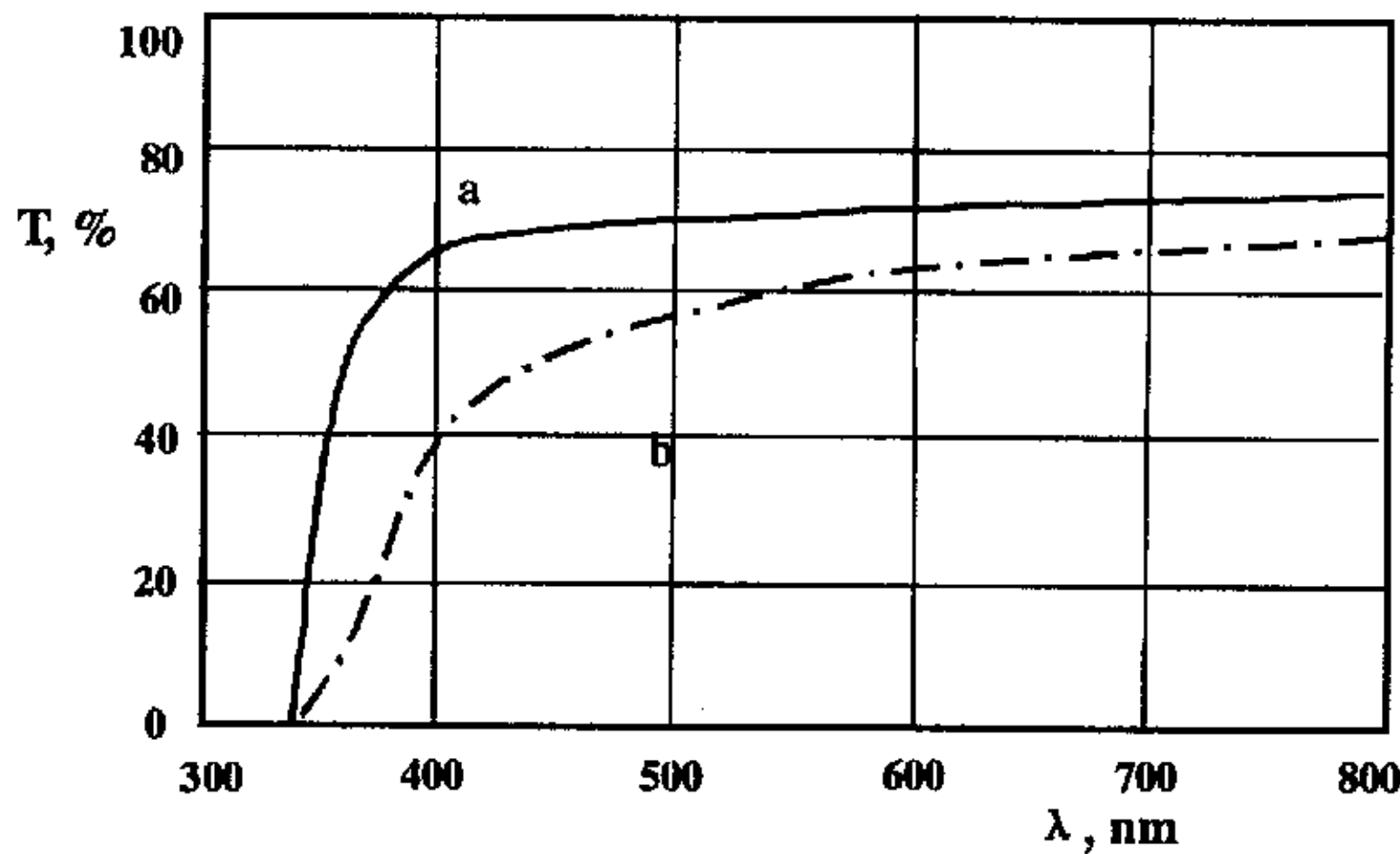
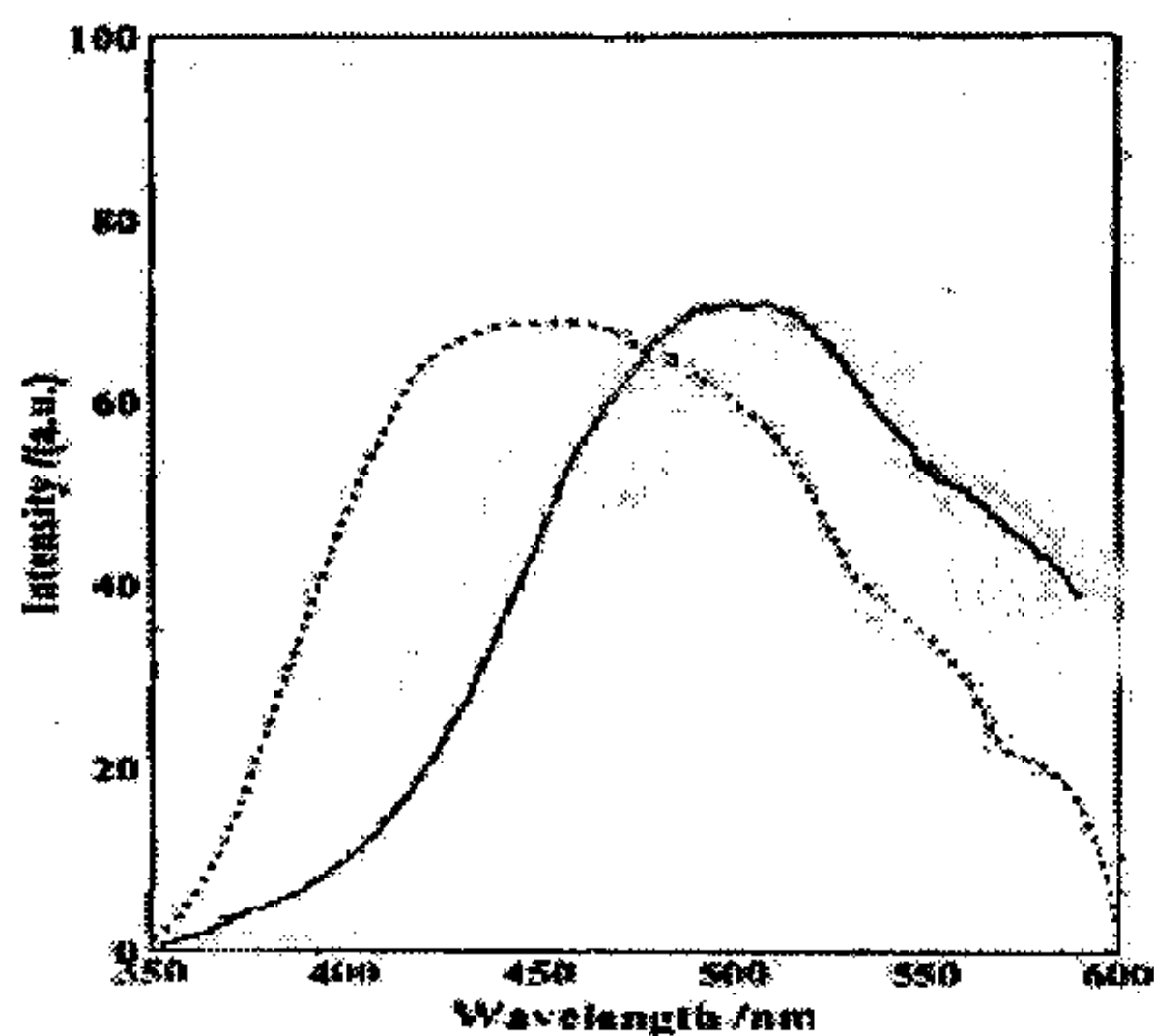


图 4-1 PWO:(PbF₂)和纯 PWO 晶体透过率曲线

Fig .4.1 Transmission of PWO:(PbF₂) crystal and pure crystal

4.2.2 发光特性

PWO:(PbF₂)晶体的紫外发射谱如图 4-2。激发峰位于 320nm, 发射峰位于 510nm。与纯 PWO 晶体的激发发射谱 (图中虚线)对比, 发射峰向长波方向移动, 发光强度增强, 特别是绿光。

图 4 -2 PbF₂:PWO 晶体的紫外发射谱Fig .4-2 Emission spectra of PbF₂:PWO crystal

4. 2. 3 光输出

将晶体末端(简称 LD)端面与光电倍增管耦合, 放射源置于晶体的籽晶端, 时间门宽在 200ns 内的光输出为 16.80pe/MEV, 时间门宽在 1000ns 内的光输出为 31.23pe/MEV, 发光快分量(200ns 内)占总光输出(1000ns 内)的 53.79%。见表 4-1。

表 4.1 PWO:(PbF₂)晶体光产额数据Table4-1 The light yield of PWO:(PbF₂) and pure crystal

编号	尺寸	掺质	光产额		
			L.Y.@200ns	L.Y.@1000ns	L.Y.@200ns / L.Y.@1000ns
422	23×33×60	none	8.01	8.68	92.28%
0031	23×23×60	PbF ₂	16.80	31.23	53.79%

4. 3 PWO: (PbF₂) 晶体的辐照损伤

4. 3. 1 光输出

用 ⁶⁰Co γ射线对晶体进行辐照, 剂量率 35rad/h, 辐照时间为 72 小时。对靠近籽晶端(简称 SD)的晶体光输出测量结果显示, 光输出基本没有降低, 如图 4-3, 说明该部分晶体具有良好的抗辐照损伤能力。

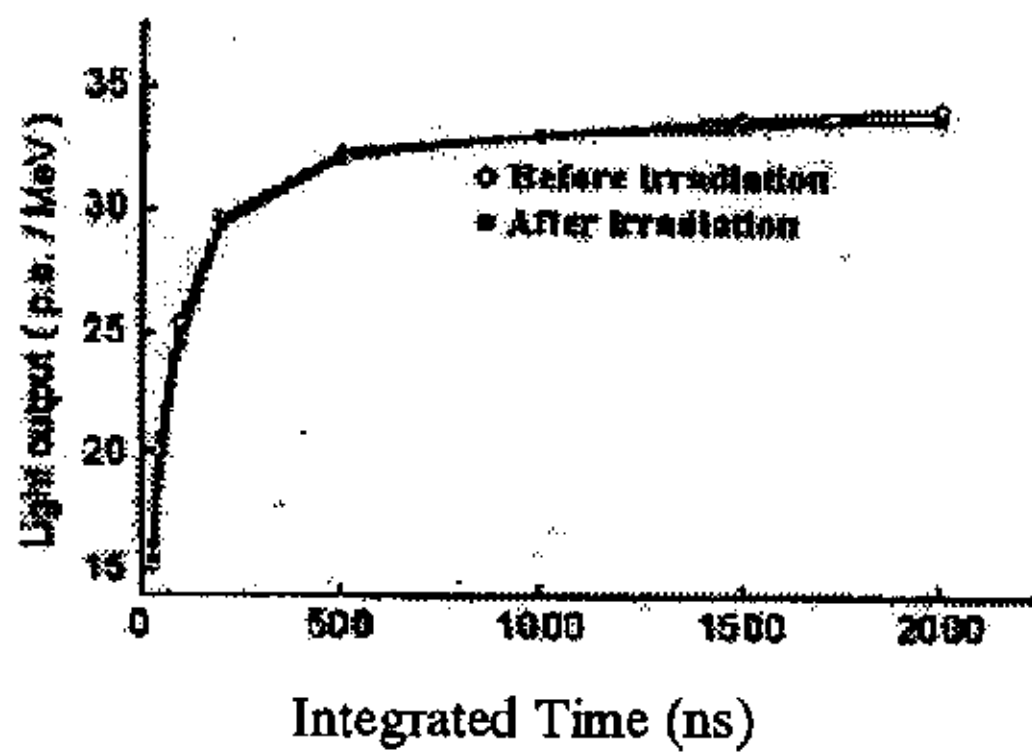
图 4-3 PWO:(PbF₂)晶体籽晶端辐照后光产额

Fig.4-3 Light output after radiation for

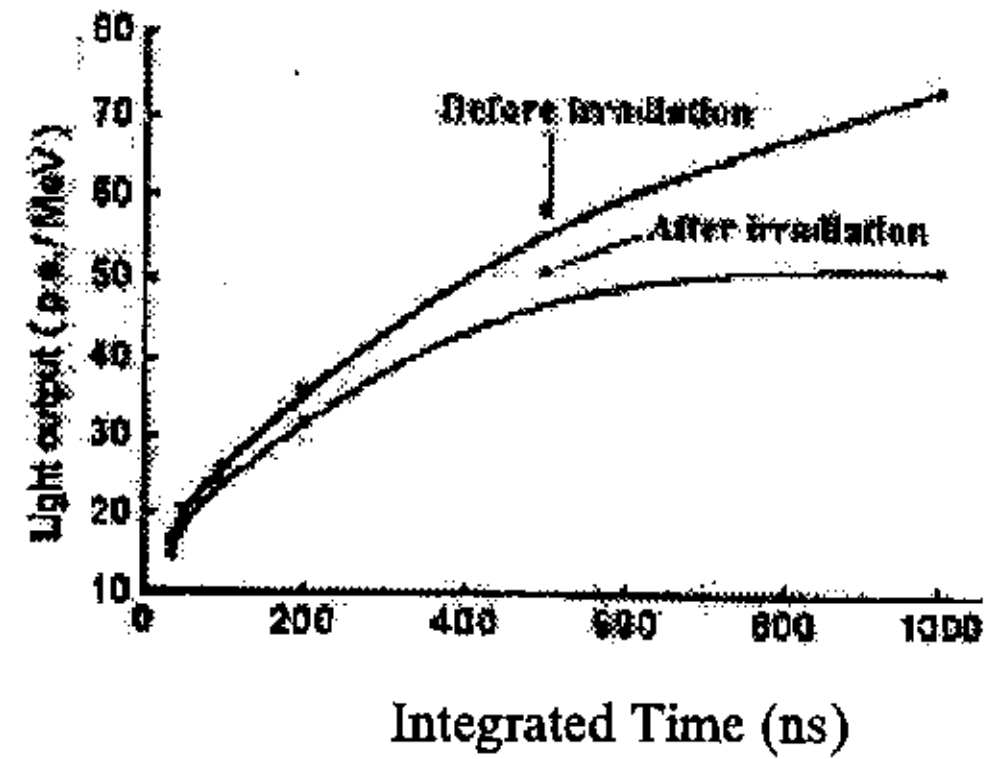
SD PWO:(PbF₂) crystal图 4-4 PWO:(PbF₂)晶体末端辐照后光产额

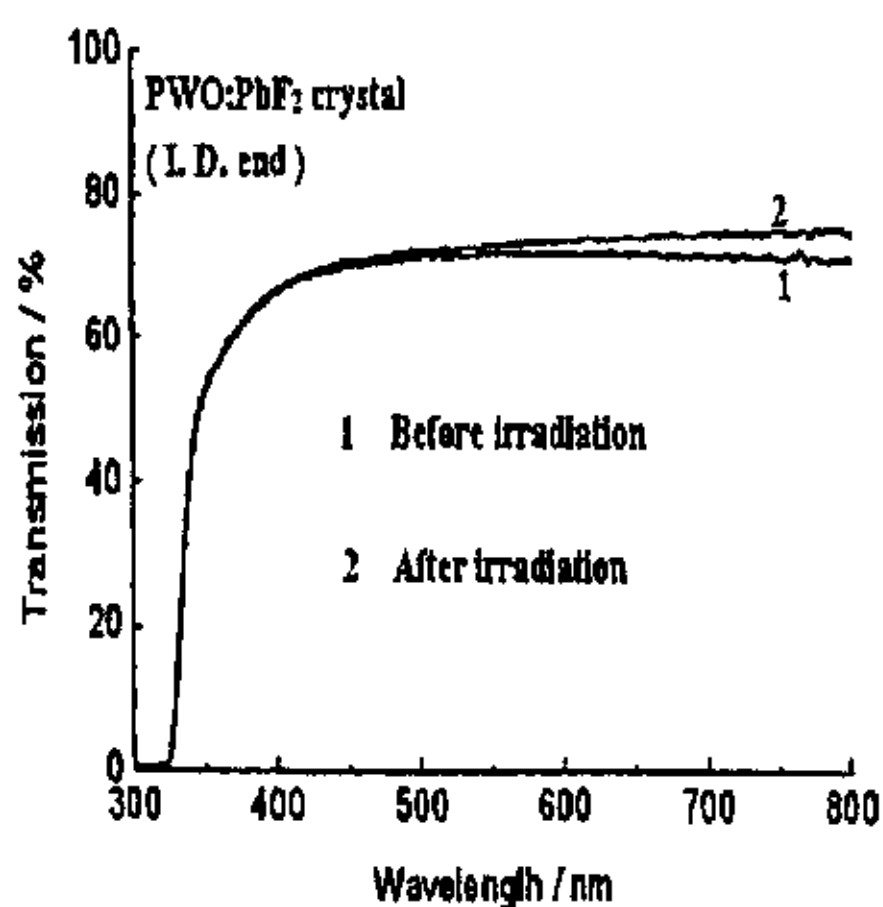
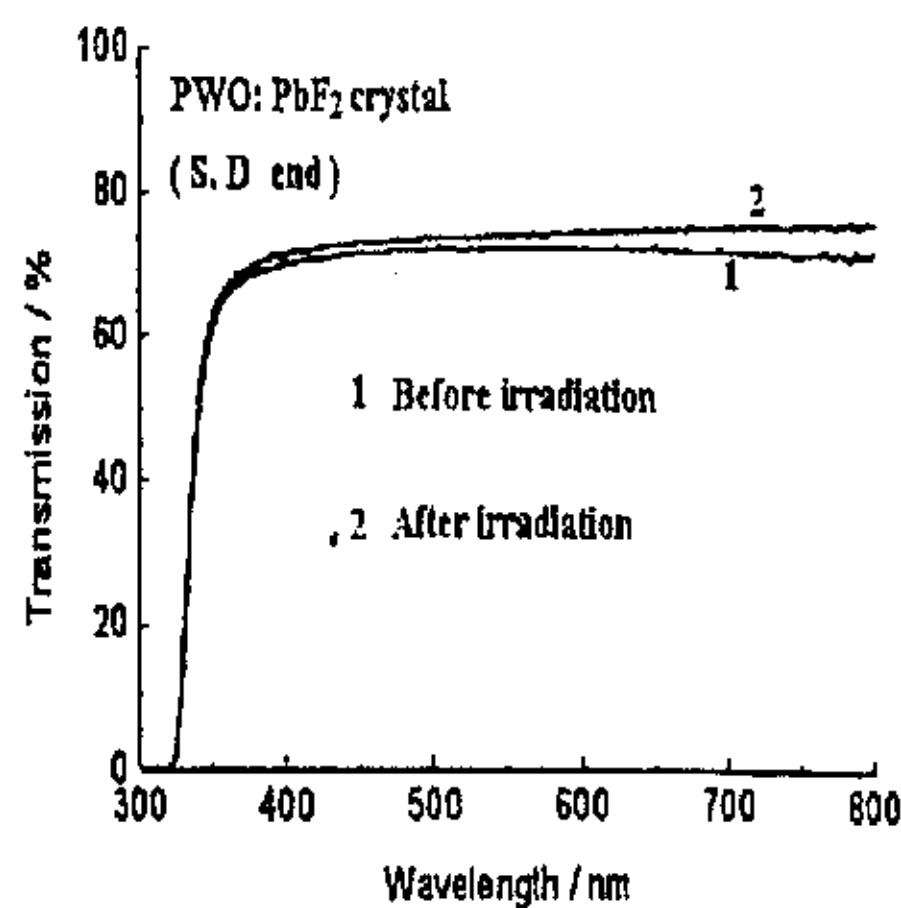
Fig.4-4 Light output after radiation for

LD PWO:(PbF₂) crystal

对晶体末端光输出测量结果显示,这部分晶体的光输出明显降低,如图 4-4。说明晶体末端辐照损伤严重。由于籽晶以蓝光为主,末端以绿光为主,辐照对绿光中心的破坏作用较大,而对蓝光中心则影响不大。

4.3.2 透过率

测量晶体两端辐照前后的横向光学透过率,结果表明,晶体辐照后透过率没有降低反而略有增加。晶体末端测量结果显示:在波长小于 410nm 范围内,辐照前后的透过率没有变化;从 410nm 至 800nm 波段范围内,辐照后的透过率随着波长的增加而增加(图 4-5)。靠近籽晶端测量结果显示:从 340nm 至 800nm 波段范围内,辐照后的透过率也随着波长的增加而增加(图 4-6)。

图 4-5 PWO:(PbF₂)晶体末端辐照后透过率Fig.4-5 Transmission before and after
irradiation L.D end图 4-6 PWO:(PbF₂)晶体籽晶端辐照后透过率Fig.4-6 Transmission before and after
irradiation S.D end

4.4 讨论

4.4.1 消色作用和透光特性的讨论

与纯 PWO 晶体和其他掺杂 PWO 晶体比较,掺杂 PbF₂ 的 PWO 晶体显得“特别白”。我们知道,晶体着色主要起因于晶体中的 WO₃ 过量。那么,为什么掺杂 PbF₂ 晶体会显得“特别白”呢?我们可以从下面化学反应过程中分析其原因: 1 份 WO₃ 与 2 份 PbF₂ 在空气流下共同加热数小时后,即有 WOF₄ 的升华物形成。掺入 PbF₂ 能起到减少晶体中 W⁶⁺ 离子的浓度和补 PbO 的作用。由于 PWO 晶体中存在的 Pb、O 空位是导致晶体着色和 350nm 透过率低的原因,所以掺杂 PbF₂ 既起到了消色作用也起到了提高 350nm 透过率的作用。这是晶体显得“特别白”并且 350nm 透过率得以显著提高的关键原因。

4.4.2 发光特性的讨论

F⁻ 离子半径为 12.2nm, O²⁻ 离子半径为 12.8nm。F、O 离子类型相同, PWO 熔体中又缺乏 O、Pb 组分,所以 F 在晶体中可以占据 O 空位也可以置换 O。由于 F⁻、O²⁻ 离子的电价不同, F 替代 O²⁻ 将有助于降低因晶体中 Pb 空位导致的 O⁻ 和 Pb²⁺ 浓度,从而提高晶体 420nm 透过率;如果 F 补偿 O²⁻ 空位或代替 O,将会

增加缺陷发光中心的浓度, 导致晶体绿光和红光的增强。

大部分 F 离子以 WOF_4 升华物形式逸出熔体, 实际进入晶格中的 F 离子是很少的。容易理解, 晶体中有限的 F 离子的浓度沿晶体生长方向也应是逐渐增加的。通过 F 取代 O 或占据 O 空位, 使完整的 WO_4 基团 (蓝发光之起源) 的浓度沿晶体生长方向逐渐降低, 因而使晶体的发光特性沿晶体生长方向也呈规律性变化; 蓝光逐渐减弱, 绿光则逐渐增强, 主发射峰向长波方向迁移。如果晶体中缺 Pb 就会削弱晶体的蓝光和绿光强度, 从而降低光输出。 PbF_2 掺杂提高了晶体发光强度和光输出, 其原因可能是通过减少熔体中 W^{6+} 离子浓度而相对补了 PbF_2 离子 (Pb^{2+}) 之缘故。

4.5 本章小结

综上所述, PWO 晶体中掺入 PbF_2 可产生如下效应:

- (1)、良好的消色效应, 即晶体显得“特别白”;
- (2)、显著提高了 350nm (420nm) 透过率;
- (3)、晶体靠近籽晶端以发蓝光为主, 靠近末端以发绿光为主, 发光峰位沿晶体生长方向向长波迁移;
- (4)、末端发光强度大, 光输出高, 发光慢成分比例高; 晶体籽晶端发光强度相对末端小, 光输出相对低, 发光快成分比例高;
- (5)、辐照后, 晶体籽晶端光输出基本不变, 晶体末端光输出降低。但是, 晶体的透过率均有增加, 而且随着波长的增加而逐渐增加。

结 论

通过本论文的研究工作，我们认识到：

1. 提拉法生长 PWO 晶体时，发生扭曲、开裂与生长界面有关，当生长界面为凹界面时，晶体易发生扭曲和开裂。通过调整晶体生长工艺参数，使生长界面为凸界面时，可避免晶体的扭曲和开裂。

2. 存在于 PWO 晶体中的光散射中心由固态包裹物、气态包裹物和微空洞构成，并以微空洞和气态包裹物为主。晶体中存在的散射雾芯主要由微空洞构成。固态包裹物成分为残留的 WO_3 和因局部 PbO 过剩而形成的 Pb_2WO_3 颗粒以及由杂质富积形成的低共熔点化合物。

3. 在提拉法生长过程中出现固-液界面翻转现象，即凹界面-平界面-凸界面。因此，当生长炉结构和坩埚下降速度保持不变时，初始固-液界面的确定十分重要。

4. Y_2O_3 掺杂能显著提高 PWO 的光学性能：350nm 透过率显著提高；激发峰位于 330-336nm，发射峰位于 425nm，仅有蓝光发射；光输出中快成分比例高；晶体经辐照后，蓝光发射机制不发生改变，并且没有余辉。

5. Y_2O_3 掺杂显著提高了晶体发光和透光的均匀性，这与 Y^{3+} 在晶体中均匀分布有关，其平衡分配系数接近于 1。

6. PbF_2 掺杂显著提高了 PWO 晶体 350nm 的透过率和光输出。但是，晶体发光不均匀；靠近籽晶端部分，以蓝光为主，光输出中快成分的比例高，光输出相对低。晶体末端以绿光为主，光输出大，慢成分比例高。沿晶体生长方向，发光主峰向长波方向移动。

7. 掺杂 PbF_2 晶体经过辐照后，晶体的光输出降低而透过率几乎无变化。晶体籽晶端辐照损伤较小或基本没有辐照损伤，而晶体末端辐照损伤较大。其中，光输出中的慢成分降低较多，即缺陷发光中心的辐照损伤较大。

参 考 文 献

1. 中国科技大学与长春物理所合编. 《固体发光》. 内部印刷. 1976 :139
2. 夏长泰等. 新型无机闪烁材料研究进展. 化学通报. 1993, 5: 1-5
3. 任国浩等. PbF_2 晶体发光性能的研究历史和现状. 无机材料学报. 1997, 12 (4) :463-468
4. 林奇生等. 钨酸铅闪烁晶体的结构研究进展. 无机材料学报. 2000, 5(2):94-199
5. J.M.Moreau, et al. Structural characterization of PbWO_4 and related new phase $\text{Pb}_7\text{W}_8\text{O}_{(32-x)}$. J. Alloys & Compounds. 1996, 38 :46-48
6. Baryshevsky V G, et al. Single Crystal of Tungsten as Promising Materials for the Total Absorption Detectors of the e.m. Calorimeter. Nucl.Instr.and Meth.A. 1992, 322:231-234
7. W Van Loo. Phys.Luminescence of Lead Molybdate and Lead Tungstate. Status Solidi . 1975, 8:225
8. Groenink J A, et al. Electrical Conductivity and Defect Chemistry of PbMoO_4 and PbWO_4 . J.Sol.Sta.Chem. 1979, 29:227-236
9. M. Kobayashi, et al. A new Heavy and Radiation-hard Cherenkov Radiator based on PbWO_4 . Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A . 459 2001 459:482-493
10. S. Burachasa, S. Beloglowskia, et al. Lead Tungstate Crystals for the ALICE/CERN Experiment. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 2002, 486 :83 - 88
11. GBlasse , A.Brill Philips. Res. Rep. 1969, 24:275
12. W Van Loo, et al. Luminescence of Lead Molybdate and Lead Tungstate em Dash 1. Experiment. Phys. Status Solidi (a). 1975, 27(2) :565-574
13. J.A. Groenink, G. Blasse, et al. Some New Observation on the Luminescence of PbMoO_4 and PbWO_4 . J. Solid State Chem. 1980, 39:9-20
14. P. Lecoq, I.Dafinei, et al. Lead Tungstate Scintillators for LHC EM Calorimetry.

- Nucl. Instru. & Methods in Phys. Res A. 1995, 365: 291
15. A.N.Belsky , V.V.Mikhailin, et al. Fast Luminescence of Undoped PbWO₄ Crystal
Chem. Phys. Letters 1995, 243:552-558
16. M.Nikl, et al. Slow Components in the Photoluminescence and Scintillation
Decay of PbWO₄ Single Crystal. Phys. Stat. Sol(b). 1996, 195: 311
17. Korzhik M V, et al. Phys.Stat.Sol(a). 1996, 154:779-788
18. 廖晶莹等. 钨酸铅晶体生长及组份挥发. 无机材料学报. 1997, 12(3) :286
19. Baoguo Han et al. Proc. Int. Conf. on Inorganic Scitillators and Their
Applications,SCINT97, (CAS,Shanghai Branch Press, 1997) 207
20. W Van Loo, et al. Crystal growth and Electrical and Conduction of PbWO₄ and
PbMoO₄. J. Solid State Chem. 1975, 14(2) :359-365
21. L.L.Nagornaya ,et al. IEEE Trans. on Nucl. Sci. 1995, 42(4):337
22. M. Martini, et al. Thermally Stimulated Luminescence of PbWO₄ Crystals. J.
Lumi. 1997, 72-74:689-690
23. S.C.Sabharwel, et al. Effect of Non-stoichiometry on Some Properties of Lead
Tungstate single Crystals. J. Crystal Growth 1996, 169 : 304
24. M.Nikl, et al. Origin of the 420nm Absorption Band in PbWO₄ Single Crystals.
Phys. Stat. Sol. (b) 1996, 196:7-10
25. A.N.Annenkov, et al. The Influence of Addition Doping on the Spectroscopic and
Scintillation Parameters of PbWO₄ Crystal. Phys. Stat. Sol. (a). 1996, 156 :493
26. M.Kobayashi, et al. Improvement in Transmittance and Decay Time of PbWO₄
Scintilating Crystals by La-doping. Nucl. Instru. & Methods in Phys. Res. 1997 ,
399(A) :261
27. 杨春晖.掺杂离子对钨酸铅晶体闪烁性能影响的研究. 博士学位论文 哈尔滨
工业大学 2001:48-49
28. M.Nikl, et al. Modification of PbWO₄ Scintillator Characteristics by Doing.
Journal of Crystal Growth. 2001, 229 :312-315
29. A.Annenkov, et al. Improved Light Yield of Lead Tungstate Scintillator. Nuclear
Instrument in Methods in Physics Research A 2000, 450:71-74
30. M.Nikl, et al. The doing of PbWO₄ in Shaping its Scintillator Characteristics.

- Radiation Measurment. 2001, 33:705-708
31. A.Nosenko, et al. Some Peculiarities of the Luminescence of the Lead Tungstate Crystals. Journal of Luminescence 2000, 90 : 49-53
32. E.Auffray, et al. Improvement of Several Properties of Lead Tungstate Crystals with Different Doping Ions. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A 1998, 402:75-84
33. 张明荣等. La 在 PWO 闪烁晶体中的作用机制探讨. 发光学报. 1997, 4(8):320-325
34. Xiandong Qu, et al. Yttrium-doped Lead Tungstate Crystal. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2002, 486:102-105
35. M.Kobayashi, et al. Scintillation Characteristics of PbWO₄ Single Crystal Doped with Th,Ce,Zr and Mn Ions . Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2001, 465: 428—439
36. 汤学峰等. 掺镧 PbWO₄ 闪烁晶体的缺陷研究. 物理学报. 2000, 49(10):2007—2009
37. M.Nikl, et al. Influence of Doping on the Emission and Scintillation Characteristics of PbWO₄ Single Crystal. Phys.Stat.Sol(a). 2000, 182
38. 林奇生等. 掺镧钨酸铅晶体的 EXAFS 研究. 结构化学. 2001, 20(3):214-216
39. M.Nikl, et al. Radadiation Induced formation of Color Center in PbWO₄ Single Crystal. J. Lumin.. 1997,82(11):5758-5762
40. 冯锡淇, 殷之文. 钨酸铅闪烁晶体缺陷研究进展. 无机材料学报. 1997, 12(4):449-459
41. M.Nikl, et.al. Decay Kinetics and Thermoluminescence of PbWO₄:La³⁺. J.Appl.Phys. 1997, 82(11):5758-5762
42. S.Baccaro, et al. Radiation Damage and Thermoluminescence of Gd-doped PbWO₄. Phys.Stal.Sol (a). 1997, 160:R5
43. M.Nikl, et al. Decay Kinetics and Thermoluminescence of PbWO₄:La³⁺. Appl.Phys.Lett. 1997, 71(26):3755-3757
44. 韩宝国等, et al. La: PbWO₄ 晶体中 La³⁺ 离子的分布及其对辐照硬度的影响.

- 人工晶体学报. 1998, 27(3):213-218
45. M.Nikl, et al. Slow Components in the Photoluminescence and Scintillation Decays of PbWO_4 Single Crystal. *Phys. Stat. Sol (b)*. 1996, 195:311
46. A.N.Annenkov, et al. On the Origin of the Transmittance damage in lead Tungstate under Irradiation. *Phys. Stat. Sol (a)*. 170(1):197-200
47. P.Lecoq, et al. Proc .Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT97, (CAS, Shanghai Branch Press, 1997): 13-17
48. J.A Groenink, et al. Photoconductivity of PbMoO_4 and PbWO_4 Single Crystal. *Phys.Stat.sol(a)* 1978, 49:651-655
49. W.Van.Loo, et al. Luminecence decay of Lead Tungstate and Lead Molybdate. *Phys.Lett.* 1974, 47(1):83-84
50. R.G.Peterson, et al. Energy Transfer in PbWO_4 after Red Edge Excitation. *J. Lumin.* 1976, 16(3):285-296

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

1. 韦瑾等. 钨酸铋钠晶体闪烁性能研究. 人工晶体学报. 2000, 29(5):161
2. 范宇红, 韦瑾等. 钨酸铋钠晶体生长及性能研究. 北京材料科学研究发展与展望专题研讨会论文集. 2000:95-97
3. 张明荣, 韦瑾等. 高密度快衰减闪烁晶体及其研究开发现状. 硅酸盐学报. 已接受发表, 将于 2004, 32(3)上发表

致 谢

本论文是在我的导师蒋毅坚教授和葛云程教授的悉心指导下完成的。本课题从论文选题、实验到最终完成，都倾注了他们的大量心血。从他们那里我学到精深的学术思想，独特的科研思路以及务实的工作作风。攻硕生涯中，我所取得的每一个进步，可以说都与两位导师老师的言传身教分不开，这仅靠几句感谢的话语是难以表达我的感激之情的。

诚挚地感谢北京玻璃研究院陈刚教授。在过去的学习和科研工作中，陈刚老师给予了我热情的关怀和支持，并为我的成长创造了很多机会，指导、帮助我解决了许多问题。

感谢北京玻璃研究院任绍霞教授，张明荣教授。两位老师对本课题给予了热情的支持，并对本文的修改提出了宝贵的意见。在工作中多次向他们请教有关问题，得到耐心细致的指导。

感谢和我一起工作的氧化物组范宇红，张春生，郭建军等全体同事，在日常的学习，科研中，为帮助我解决晶体生长中所遇到的各种问题献计献策。

感谢中科院感光所的老师和高能物理所的老师，陈老师在晶体发光性能测试上给予我有效的协助。

最后，感谢我的家人，感谢他们对我的理解，支持和关心。

个 人 简 历

姓名：韦瑾 性别：女 民族：汉族

出生年月：1972 年 11 月

1991 年 9 月—1995 年 7 月 长春光学精密机械学院 材料工程系 学生

1995 年 8 月—2003 年 北京玻璃研究院 晶体研究室 从事闪烁晶体生长
及性能研究工作

其间, 1998 年—2001 年 作为军工项目—钨酸铋钠晶体生长与闪烁性能研究要
技术人员, 该项目已通过军方验收

2001 年—2003 年 主要从事北京市自然科学基金项目—高密度快衰减闪烁晶
体的研究开发