

富铅配料的 PbI_2 晶体生长与性能表征

朱兴华¹ 赵北君^{2,†} 朱世富² 金应荣³ 向安平¹ 魏昭荣¹

(1 成都信息工程学院光电技术系, 成都 610225)

(2 四川大学材料科学系, 成都 610064)

(3 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘要: 以富 Pb 配料, 采用特殊工艺生长出尺寸为 $\Phi 10\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的 PbI_2 晶体. XRD 分析结果表明该晶体为 2H 晶型, $\text{P}\bar{3}\text{m}$ 空间群; IR 透过率测试结果表明 1mm 厚的 PbI_2 晶片在 $400 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围的平均透过率为 40%; UV 吸收测试结果表明 PbI_2 晶片吸收边为 547.6nm, 对应能隙为 2.27eV. 采用上述晶体制备的 PbI_2 探测器在室温下对 ^{241}Am 59.5keV γ 射线敏感, 能谱半高宽(FWHM)为 26.7keV.

关键词: PbI_2 晶体; 生长工艺; XRD 分析; IR 透过率; 禁带宽度; 能谱特性

PACC: 8110F; 7840; 2940P

中图分类号: O78

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)06-0898-04

1 引言

作为一种极有前景的室温核辐射探测器新材料, PbI_2 晶体原子序数高, 禁带宽度大, 可用于制作 X 射线和低能 γ 射线探测器. 由于其室温电阻率高, $\mu\tau$ 值大, 用 PbI_2 晶体制作的探测器具有较高的能量分辨率和探测效率^[1~3]. 但是, 由于很难获得高质量的 PbI_2 晶体, PbI_2 探测器一直没有得到很好的研究和应用. 生长高质量 PbI_2 晶体的关键是高纯、单相的 PbI_2 多晶合成和适合的晶体生长工艺. PbI_2 多晶通常采用化学溶液法合成或直接由商业公司提供, 其包含有较多的杂质^[4]. PbI_2 晶体生长通常采用气相法、区熔法和垂直布里奇曼法, 前两种方法工艺复杂且持续时间较长^[2,5].

为减少杂质含量并简化实验过程, 本文以富 Pb 配料, 采用两温区气相运输法(TVM)合成 PbI_2 多晶, 然后采用垂直布里奇曼法生长 PbI_2 晶体, 且多晶合成和晶体生长分别在同一特殊设计的石英安瓿中进行. 采用此工艺, 生长出了尺寸为 $\Phi 10\text{mm} \times 20\text{mm}$ 、桔红色半透明状的 PbI_2 晶体. 对晶体进行了 XRD 分析、IR 透过率测试和 UV 吸收测试, 并制作出对 ^{241}Am γ 射线敏感的 PbI_2 室温核辐射探测器, 其能谱半高宽为 26.7keV.

2 晶体生长

采用高纯 Pb 和 I_2 单质(99.999%)富 Pb 配料,

I, Pb 原子比为 1.637 : 1, 精确称量后装入石英安瓿. 安瓿在室温下抽真空 3h, 于 $1.5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 下封口, 然后置于两温区水平管式炉中, 采用两温区气相运输法进行 PbI_2 多晶合成. 合成过程中, I_2 由低温端(80°C)运输至高温端(450°C)与 Pb 熔体发生化合反应. 为避免更多杂质引入并简化实验过程, PbI_2 多晶合成和晶体生长在同一特殊石英安瓿中进行, 安瓿形状如图 1 所示.

PbI_2 晶体生长采用垂直布里奇曼法在两温区管式生长炉中进行. 上炉控温为 450°C , 下炉控温为 200°C , 控温仪为日本产 FP93. 固-液界面温度梯度为 $25^\circ\text{C}/\text{cm}$, 安瓿下降速率为 $10\text{mm}/\text{day}$, 下降生长结束后自然冷却至室温. 生长获得的 PbI_2 晶锭外观完整, 呈桔红色半透明状, 尺寸为 $\Phi 10\text{mm} \times 20\text{mm}$, 如图 2 所示.

富 Pb 称量和石英安瓿的设计依据在于 Pb-I 相图中的液相分层区域 $L_2 + L_3$ ^[6]. 在多晶合成过程

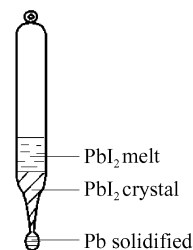


图 1 生长用安瓿形状示意图

Fig.1 Schematic diagram of growth ampoule

† 通信作者. Email: bjzhao@email.scu.edu.cn

2006-12-24 收到, 2007-01-28 定稿



图 2 富 Pb 配料生长的 PbI₂ 晶锭

Fig.2 PbI₂ crystal grown by the special craft with excessive lead

中,当富 Pb 的熔体冷却至室温,上层熔体凝固为单相的 PbI₂ 多晶,同时富余的 Pb 逐渐析出并沉积于安瓿的底部.在晶体生长过程中,富余的熔体沉积填充安瓿籽晶袋下部的球泡,不影响籽晶袋对 PbI₂ 晶核的淘汰作用,从而确保下降生长过程中单相 PbI₂ 的形核生长.

3 性能表征

3.1 晶体结构

PbI₂ 晶体存在一个自然解理面,采用 DX-1000X 射线衍射仪对其进行分析,XRD 谱如图 3 所示.衍射谱中出现了高强度的四级衍射峰,与 PDF 值对照属于 PbI₂ 晶体的 {001} 晶面族.对晶体的 (001) 自然解理面,测试其 X 射线摇摆曲线,如图 4 所示.其衍射峰位于 $\theta = 6.231^\circ$,半高宽为 $37.2'$,峰型尖锐且较为对称,表明采用该工艺生长的 PbI₂ 晶体结晶质量较好.对晶体的粉末样品也进行了 XRD 分析,结果表明晶体结构为 2H 晶型,空间群为 $P\bar{3}m1$,晶格常数为 $a = 0.4558\text{nm}$ 和 $c = 0.6980\text{nm}$,与 PDF 值吻合.对多次不同富 Pb 配料生长获得的晶体样品进行 XRD 分析,特征谱峰的位置基本吻合,只是强度有较小变化.

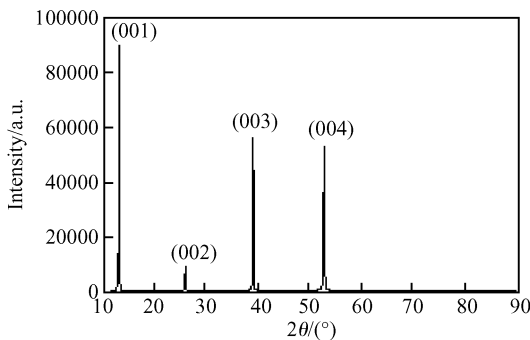


图 3 PbI₂ 晶体 {001} 面族 XRD 谱

Fig.3 XRD spectrum of the PbI₂ crystal $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0.154178\text{nm}$

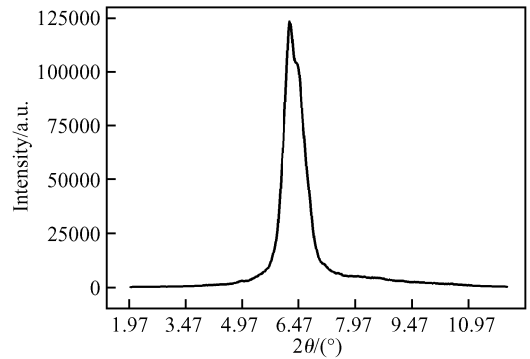


图 4 PbI₂ 晶体 (001) 面 X 射线摇摆曲线

Fig.4 XRD rocking curve of (001) cleaving face of the PbI₂ crystal

3.2 红外透过率

采用 IRPrestige-21 傅里叶红外光谱仪,测得尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的 PbI₂ 晶片的红外透过谱,如图 5 所示.在 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内样品的平均红外透过率为 40% 左右.根据固体物理理论,高阻半导体的反射系数 $n \rightarrow \sqrt{\epsilon}$,因此透过率可表示为 $T = 1 - \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$.取 PbI₂ 晶体的介电常数为 $\epsilon = 21^{[7]}$,则样品的红外透过率计算值为 58.8%.实验值和计算值之间的差别在于晶片中的杂质缺陷等微观散射中心,与晶体生长实验和晶片加工有关.

3.3 禁带宽度

采用 UV1700 紫外可见分光光度计,测得 PbI₂ 晶片的吸收光谱,如图 6 所示.结果表明,PbI₂ 晶体具有直接跃迁的能带结构,允许任意 k 值的电子跃迁.因此,如果入射光子能量 $h\nu \geq E_g$,吸收系数和光子能量的关系可表示为 $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$.根据吸收谱实验数据,以 $(\alpha(h\nu))^2$ 为 y 轴, $h\nu$ 为 x 轴,采用二次曲线拟合方法获得 PbI₂ 晶片吸收

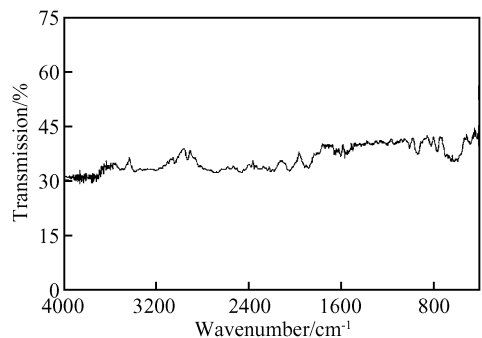
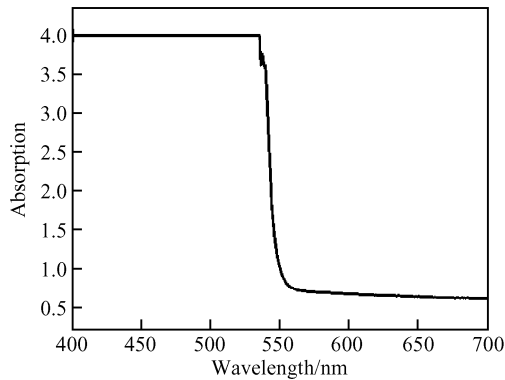


图 5 1mm 厚的 PbI₂ 晶片的红外透过光谱

Fig.5 Infrared transmission spectrum of the PbI₂ sample ($10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$)

图6 1mm厚的PbI₂晶片的吸收光谱Fig. 6 Ultraviolet absorbing spectrum of the PbI₂ sample (10mm×10mm×1mm)

边为 547.6nm, 对应 PbI₂ 晶体的禁带宽度约为 2.27eV, 与文献[8]的结果相近.

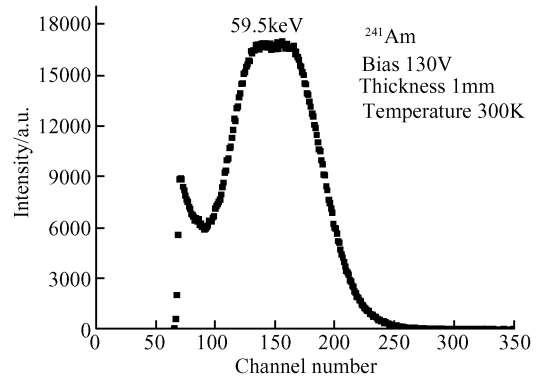
3.4 能谱特性

能谱测试是对核辐射探测器材料性能最直接的表征. PbI₂ 探测器的制作工艺流程为: 晶片切割→表面抛光→腐蚀→清洗烘干→电极制备→固定封装→测试. 晶片切割采用湿线切割或者沿解理面机械切割, 抛光和腐蚀采用 5%~15% KI 溶液, 电极采用涂敷石墨导电胶粘接 Pd 丝作为与外电路连接的引线, 粘接了引线的晶片用硅橡胶粘接在聚四氟乙烯基座上固定, 并用 Al 合金外壳封装.

能谱测试的主要设备有电荷敏感前置放大器、成型放大器、多道分析器及计算机辅助系统等. 测试前用一枚标准的 HgI₂ 探测器校准系统, 测试能谱时, 用 PbI₂ 探测器的负电极面作为射线的入射面. 测试过程中谱峰的成形时间通常为 8μs, 放大倍数为 100, 偏压 130V, 放射源为 ²⁴¹Am 59.5keV γ 射线. 测得的能谱结果如图 7 所示, 能量分辨率 (FWHM) 为 26.7keV.

4 结论

采用富 Pb 配料的特殊工艺生长出尺寸较大的 PbI₂ 晶体. PbI₂ 晶体结构为 2H, 属 $\overline{P3}m1$ 空间群,

图7 PbI₂探测器测得的²⁴¹Am能谱Fig. 7 ²⁴¹Am energy spectrum obtained with the PbI₂ detector

PbI₂ 晶片在 400~1000cm⁻¹ 范围的平均透过率为 40%, 晶体禁带宽度为 2.27eV. 采用上述晶体制备的 PbI₂ 探测器在室温下测得了 ²⁴¹Am 59.5keV γ 射线能谱, 半高宽 (FWHM) 为 26.7keV. 表明采用本文工艺生长的 PbI₂ 晶体可用于室温核辐射探测器的制作.

参考文献

- [1] Lund J C, Shah K S, Squillante M R, et al. Lead iodide nuclear spectrometers. IEEE Trans Nuc Sci, 1988, 35: 89
- [2] Shoji T, Ohba K, Suehiro T, et al. Characterization of PbI₂ radiation detectors using the response of α-rays. IEEE Trans Nucl Sci, 1994, 41: 694
- [3] Shah K S, Lund J C, Olschner F, et al. Electronic noise in lead iodide X-ray detectors. Nucl Instrum Methods, 1994, A353: 85
- [4] Eckstein J, Erler B, Eiche C, et al. Growth of bulk lead di-iodide crystals from the vapour phase. J Cryst Growth, 1993, 131: 453
- [5] Lund J C, Shah K S, Squillante M R, et al. Properties of lead iodide semiconductor detectors. Nuc Instr Meth, 1989, A283: 299
- [6] Zhu X H, Zhao B J, Zhu S F, et al. Synthesis and characterization of PbI₂ polycrystals. Cryst Res Technol, 2006, 41: 239
- [7] Shah K S, Bennett P, Klugerman M, et al. Lead iodide optical detectors for γ-ray spectroscopy. IEEE Trans Nucl Sci, 1997, 44: 448
- [8] Ferreira da Silva A, Veissid N, An C Y. Optical determination of the direct bandgap energy of lead iodide crystals. Appl Phys Lett, 1996, 69: 1930

Growth of PbI_2 Crystal with Excessive Pb and Its Characterization

Zhu Xinghua¹, Zhao Beijun^{2,†}, Zhu Shifu², Jin Yingrong³, Xiang Anping¹, and Wei Zhaorong¹

(1 *Department of Optics & Electronics, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China*)

(2 *Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(3 *School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China*)

Abstract: PbI_2 single crystal, an important room temperature radiation material, was grown using a special technique, and a detector sensitive to γ -ray was also fabricated. XRD analysis indicates that the structure of the grown crystal is 2H with hexagonal space group of $\text{P}\bar{3}\text{m1}$. IR measurement shows that the transmission rate of the crystal sample ($10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$) reaches 40% on average in the range of $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$. UV absorption testing indicates that the cut-off wavelength of the sample is 547.6 nm, corresponding to a band gap of 2.27 eV. A room temperature detector fabricated from the grown crystal is sensitive to ^{241}Am 59.5 keV γ -rays. The full width at half maximum (FWHM) of the obtained energy spectrum is 26.7 keV.

Key words: PbI_2 crystal; growth craft; XRD analysis; IR transmission; band gap; energy spectrum characteristics

PACC: 8110F; 7840; 2940P

Article ID: 0253-4177(2007)06-0898-04

† Corresponding author. Email: bjzhao@email.scu.edu.cn

Received 24 December 2006, revised manuscript received 28 January 2007