

# 氟化铅晶体中针状包裹体的特征及形成机理

任国浩 沈定中 王绍华 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

## Characteristics and Forming Mechanism of Needle Inclusions in Lead Fluoride Crystals

Ren Guohao Shen Dingzhong Wang Shaohua Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

纯的立方氟化铅晶体( $\beta$ - $\text{PbF}_2$ )具有密度高( $7.77\text{ g/cm}^3$ )、辐射长度短( $x_0=9.3\text{ mm}$ )和能量分辨率高等优点,因此可以作为一种超致密的 Cherenkov 辐射体应用于电磁量能器上。以前生长的纯氟化铅晶体由于存在许多缺陷,如颜色发黄、透光率太低、晶体尺寸小或含有包裹体等而使其应用受到很大限制。一直到 90 年代,由于采用了脱氧剂非真空坩埚下降法,才生长出了大尺寸、高质量的氟化铅晶体,从而为该晶体的应用研究创造了有利条件。但是,在氟化铅晶体的生长过程中,由于受内外因素的影响,有时生长出的晶体仍然会或多或少地含有一些针状包裹体。它们的分布特征是:(1)呈针状或芒刺状沿氟化铅晶体中的 $[111]$ 方向延伸,并在空间交叉成网络状;(2)用显微镜观察发现,这些针状分布的包裹体实际上是一系列尺寸为 $10\sim 50\mu\text{m}$ 的圆形、椭圆形或其它不规则形状的固体包裹物沿一定方向排列成一条条的长线所致;(3)显微分析表明,这些包裹物的组成为氧化铅和氟氧化铅。氟氧化铅中的氟、氧原子个数比为 $34:1\sim 1:5$ ;(4)在晶体生长的初期阶段,这种包裹体的含量少,甚至根本没有,而在晶体生长的后期,它不仅含量多,分布密,而且个体粗大。

当晶体中含有这种针状缺陷时,晶体的透光率大幅度降低,甚至低于 $10\%$ ,严重时还会引起晶体开裂。

根据以上特征并结合  $\text{PbF}_2$ - $\text{PbO}_2$  的相图研究结果,我们认为,这种针状缺陷形成的原因与原料中少量  $\text{PbO}_2$  有关。 $\text{PbF}_2$ - $\text{PbO}_2$  相图是一个有一个低共结点的二元系统,低共结点的温度小于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。当少量  $\text{PbO}_2$  混入  $\text{PbF}_2$  原料中时,会使  $\text{PbF}_2$  的凝固温度降低,从而在固液生长界面上造成组分过冷,界面上的热扰动使  $\text{PbF}_2$  的结晶过程中,把富含  $\text{PbO}_2$  的溶液排挤到结合力相对较弱的 $(111)$ 面上,从而导致氟化铅和氟氧化铅包裹体沿 $(111)$ 面分布。

为了阻止这种针状缺陷的形成,除了设法提高原料的纯度,我们还在晶体的生长工艺上采取了两个措施:一是增大固液界面上的纵向温度梯度;二是降低坩埚的下降速率。当温度梯度由 $20\text{ }^\circ\text{C/cm}$ 增加到 $40\text{ }^\circ\text{C/cm}$ 时,针状包裹体的含量由原来的 $30\%$ 下降至 $10\%$ 以下;在同一温度梯度(如 $40\text{ }^\circ\text{C/cm}$ )条件下,当生长速率由 $2\text{ mm/h}$ 下降至 $1\text{ mm/h}$ ,针状包裹体的含量由原来的 $10\%$ 下降至 $0$ 。

关键词: 氟化铅晶体, 布里奇曼法, 针状包裹体

**Key words:**  $\text{PbF}_2$  crystal, Bridgman method, needle inclusion