

## 大尺寸氟化铅晶体的生长

沈定中 袁湘龙 张黎星 邓 群 李培俊 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

**摘 要** 描述了不用高真空条件,在通常的 Bridgman-Stockbarger 炉中,用高温下的反应方法,消除了原料及生长炉内残存的  $O^{2-}$  及  $OH^-$ ,生长出优质、大尺寸的  $\beta$ - $PbF_2$  晶体。在晶体生长时,出现的主要问题是在晶体中的针状结构及开裂,但可通过控制工艺条件来解决。

**关键词** 晶体生长,立方相氟化铅,缺陷

### 1 引 言

氟化铅 ( $PbF_2$ ) 晶体不是立方相 (空间群为  $O_h^5 - Fm3m$ , 通常称为  $\beta$  相) 就是斜方相 (空间群为  $D_{2h}^5 - Pmnb$ , 通常称为  $\alpha$  相) 结构,在约 610K 时,由斜方相转变到立方相<sup>[1]</sup>。在常压下,一般最容易得到  $\beta$ - $PbF_2$  (高温相) 晶体,其密度为  $7.77\text{g}/\text{cm}^3$ ,熔点为  $855\text{C}$ ,折射率为 1.82。

由于  $Pb^{2+}$  较易极化,因此  $\beta$ - $PbF_2$  晶体是较好的离子导体。转变为超离子态的温度  $T_c \approx 700\text{K}$ ,此时约有 40% 的氟离子在负离子亚点阵中离开了它们的正常位置,活化能  $E_a = (0.64 \pm 0.03) \text{eV}$ <sup>[2]</sup>。

自 1989 年 Anderson 等人<sup>[3]</sup>指出  $\beta$ - $PbF_2$  晶体是稳定的 Cherenkov 辐射器以来,引起了高能物理学家们的重视。 $\beta$ - $PbF_2$  晶体的最大特点是密度高、辐射长度短 (0.93cm),比最紧密的闪烁体 BGO 还要短 15%; Moliere 半径小 (2.2cm),比通常使用的 BGO 还小,并且在簇射周围的软粒子,在  $PbF_2$  晶体中基本上不产生 Cherenkov 光,所以实际上 Moliere 半径更小。它是优良的 Cherenkov 材料,是电磁量能器晶体的优秀候选者,并且在粒子多重性很高的重离子反应中, $PbF_2$  晶体也是很有吸引力的候选者,也适合于在高功率二氧化碳激光系统中作反射器或抗反射器用材料。

生长大尺寸氟化物晶体一般均采用 Bridgman 方法。生长晶体在高真空 (约  $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ) 条件下在石墨坩埚中进行。在生长氟化物晶体时,多采用添加还原剂来净化残留在原料及

1994年4月12日收到。国家自然科学基金资助项目。

通讯联系人:沈定中,中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050。

感谢本所的李香庭先生提供的电子显微镜照片。感谢本所加工组的周仁明、高焕兴和陈 钢等先生加工测试用样品。

气体中的  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ 。由于氟化铅易于分解及与  $O^{2-}$  有很强的结合能力,所以生长氟化物晶体时常采用氟化铅作为脱氧剂。这样,生长大尺寸氟化铅晶体比生长一般氟化物晶体难度更大。Optovac 等公司均是在通气氛的情况下生长氟化铅晶体的<sup>[4]</sup>,可见对气氛与原料中阴离子的净化是极其重视的。

本工作采用与通常不同的工艺途径,在简化了的工艺条件中生长大尺寸  $\beta$ - $PbF_2$  (简称  $PbF_2$ ) 晶体。

## 2 晶体生长

用特制的近99.99%的氟化程度较高的  $\alpha$ - $PbF_2$  作为生长  $PbF_2$  晶体用原料。在制造原料的过程中往往会生成含水氟化铅  $PbF_2 \cdot x(H_2O)$ , 其中  $x$  值愈小,则原料的氟化程度愈高,原料质量也愈好。在特制的原料中,虽然  $x \ll 1$ ,但用通常的(约100℃)烘干方法只能脱去原料中的水份,而无法排除  $x(H_2O)$ , 这样在特制的原料中也存在着  $OH^-$ ,  $O^{2-}$  的污染。为了消除各种阴离子的污染,使用了一种代号为703的试剂,使其在晶体生长的高温条件下与阴离子反应,以达到排除在原料与环境中的所有存在的  $OH^-$  及  $O^{2-}$  的目的。

晶体生长使用传统的、通常的、非真空 Bridgman 方法,整个晶体生长过程在密闭状态下进行。炉温控制在1040℃左右,温度控制采用 WJ-702 温度控制仪。

文献[5]的作者指出,氟化铅晶体的生长速率逐渐地随时间增加,认为  $PbF_2$  晶体的生长机制基本是受控的体扩散生长机制,其中(100)面的生长较活跃。在我们的 Bridgman 方法中,  $PbF_2$  很容易自发成核生长出大单晶,晶体生长速率灵敏地受纵向温度的制约。在热平衡条件下,晶体的生长速率与温度梯度成正比,较大的生长温度梯度还可以抑制组分的过冷。然而生长的温度梯度过大,如约50℃/cm,则使生长的晶体在短距离内经受很大的温差,就会造成比较大的热应力,同时晶体的实际生长速度大大加快,可快至0.5倍以上。综合了各种因素后,选取约25~30℃/cm 的温度梯度,相应的生长速率约为1.6mm/h。并且在炉子的底部安装了辅助加热器,其一可提高低温区的温度来达到控制温度梯度的目的;其二利用它对晶体进行后期退火,以进一步减少晶体中的热应力。

## 3 结 果

### 3.1 典型大尺寸晶体的透射率

$\beta$ - $PbF_2$  晶体是 Cherenkov 材料,所以通常用光透射率的特性来表征  $PbF_2$  晶体的质量。使用日本岛津生产的 UV-265 Spectrophotometer 测量光透射率,长度超过140mm 的晶体是在插入程长扩展到280mm 的自制测试盒内完成的。

用上述方法生长出了尺寸大于30mm×30mm×200mm 的  $PbF_2$  晶体,宏观上晶体呈水一样无色透明。无宏观包裹体的典型的光透射率曲线如图1所示,此晶体尺寸为30mm×30mm×204mm (#1晶体)。图中曲线1,2分别为离晶体端面2cm 处横向光透射率,其中曲线1为结晶的始端;曲线2为结晶的末端;它们的光程  $L=30$ mm。曲线3为纵向透射率曲线,光程  $L=204$ mm。

### 3.2 晶体中的宏观缺陷

$PbF_2$  晶体最常见的宏观缺陷发生在晶体的生长后期,在晶体中出现针状结构,在显微镜下可清楚地看到这些白色的、不透明芯。为了测定这些不透明芯缺陷的性质,在岛津生产的



度梯度过大等,最后导致晶体开裂。晶体开裂现象很多,如解理、多晶开裂、体内开裂等。在PbF<sub>2</sub>晶体开裂时,无明显解理现象,最常见的现象是产生微裂纹。图4给出了这种微裂纹的显微照片,图中箭头所指即为微裂纹。这种微裂纹往往先产生在表面,一旦研磨加工,经常会使裂纹层层深入,致使晶体尺寸愈磨愈小,严重影响晶体的成品率。

## 4 讨 论

### 4.1 原料纯度对透光率的影响

为了进一步了解原料对晶体透光率的影响,用上试一厂生产的编号为86-05-01的光谱纯PbF<sub>2</sub>原料生长了尺寸为φ23mm×54mm的PbF<sub>2</sub>晶体。其纵向的透射率(L=54mm)示于图5中。由图可见,在测量波段范围内基本无明显吸收峰,仅在290nm处可以看到一点吸收的痕迹。

但从图1中#1晶体的曲线1,2可见,位于结晶始端的横向透射率曲线1,在290nm处有明显的吸收峰;而位于末端的曲线2,主要在250~350nm波长范围内形成了一个吸收带,这里涉及到杂质的分凝问题。在一维坐标中,晶体内任意一点(Z)的杂质浓度可表示为:

$$C(Z) = K_0 C_0 (1 - g)^{K_0 - 1}$$

式中K<sub>0</sub>为杂质分凝系数;C<sub>0</sub>为初始杂质浓度;g为凝固分数。

从图1中曲线1,2可知,在PbF<sub>2</sub>晶体中引起约在290nm处吸收的杂质的分凝系数K<sub>0</sub>≤1;而引起整个紫外带吸收的其它杂质的分凝系数小于1,即晶体中上部的杂质浓度大于底部的杂质浓度。然而图5中的透射率曲线表明:在54mm的透光长度范围内无明显吸收现象,说明提高晶体的质量必须进一步纯化我们特制的PbF<sub>2</sub>原料。

将特制原料93-1与编号为86-05-01的光谱纯料以及一块21cm长的PbF<sub>2</sub>晶体的两端取样进行了全分析,结果均列入表1中。

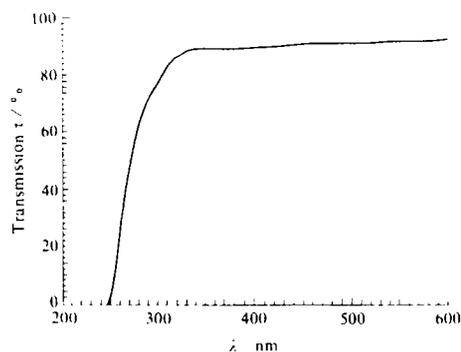


图5 用光谱纯原料生长PbF<sub>2</sub>晶体的透射率  
Fig. 5 Transmission of PbF<sub>2</sub> crystal grown by speccure material

表1 原料与晶体全分析结果

Table 1 Impurity mass contents of PbF<sub>2</sub> raw material and crystal ×10<sup>-4</sup>%

Sample	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SrO	MgO	MnO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	SnO <sub>2</sub>
86-05-01	10	20	1	7	1	1	1	5	5	5
93-1	10	30	1	7	1	2	1	5	5	5
93205-6 (crystal)	Bottom	10	20	1	7	1	2	1	5	5
	Top	10	40	1	7	1	4	1	5	5

由表1的分析结果表明:特制的PbF<sub>2</sub>原料纯度已接近光谱纯原料,但是Ca与Ba的含量

要比光谱纯高。由此结果可以认为，在290nm附近的吸收带正是由于Ca, Ba等杂质离子含量高所引起的。

#### 4.2 消除针状结构

当PbF<sub>2</sub>晶体中存在包裹体时，由图3可见明显影响晶体的透射率。将图3所示晶体切下来的一段两端抛光后，得出L=21mm的晶体透射率结果示于图6中。由图可见，确实没有增加新的吸收峰，但整个波段上透光率较低，用He-Ne激光通过它时也可看到明显的散射光，所以这些包裹体实际上在晶体中起着光散射作用。用电子探针对针状结构内的包裹体芯分析结果表明：无明显重于钠元素的其它成份存在，但包裹体内存在着浓度颇高的亮点又提示着有重元素存在，所以在包裹体内的白色斑点只有可能是Pb离子。由于氟与氧的原子序数仅差1，所以很难分清铅的化合物性质。在晶体生长过程中发现，PbF<sub>2</sub>原料的氟化程度越差越有可能在晶体中形成针状结构缺陷，严重时会使整根晶体中都布满针状结构，所以可以认为这种包裹体是原料中带入的，它们在生长的高温条件下，是尚未被还原的多余的铅及其与氧的化合物。

在特制的原料中，包裹体内的杂质可以通过改进工艺条件来减少、以至完全消除宏观的包裹体。对包裹体影响最灵敏的工艺条件是生长速率与温度梯度。以加工后的长度为20cm的晶体为准，在实验中的大致关系如表2所示。显而易见，PbF<sub>2</sub>晶体的质量——透射率与晶体的工艺条件有着直接的关系。

#### 4.3 工艺条件对大尺寸晶体质量的影响

在特制的原料中，包裹体内的杂质可以通过改进工艺条件来减少、以至完全消除宏观的包裹体。对包裹体影响最灵敏的工艺条件是生长速率与温度梯度。以加工后的长度为20cm的晶体为准，在实验中的大致关系如表2所示。显而易见，PbF<sub>2</sub>晶体的质量——透射率与晶体的工艺条件有着直接的关系。

表2 热应力、针状结构与工艺条件的关系

Table 2 Relationship between thermo-stress, needle-texture and technique conditions

Downward rate/mm·h <sup>-1</sup>	Temperature gradient/ C·cm <sup>-1</sup>	Thermo-stress degree	Needle-texture distribution
1.0	22	Light, non-split	About 1/3
	40	Medium, easily split	None
2.0	22	Rarely split	Full
	40	Heavy, easiest split	<1/10

决定晶体成品率的一个重要因素是晶体的机械加工性能。首要问题是减少热应力，消除微裂纹，这与晶体的生长速率、温度梯度又有密切关系，基本统计规律亦示于表2中。

由表2的结果可以看出：梯度增大、下降速率减少对排杂有利，但梯度小，生长慢对减少晶体中的热应力有利。综合上述因素，并考虑成品率与成本后，取温度梯度为25~30 C/cm，下降速率为1.6mm/h。

#### 4.4 氟化铅晶体的吸收边

图7给出了文献[3]作者所使用的PbF<sub>2</sub>晶体的透射率图，该文作者认为PbF<sub>2</sub>晶体的吸收边在280nm。由我们的讨论可知，阳离子杂质的存在主要在紫外区域引起较强的吸收与散射。

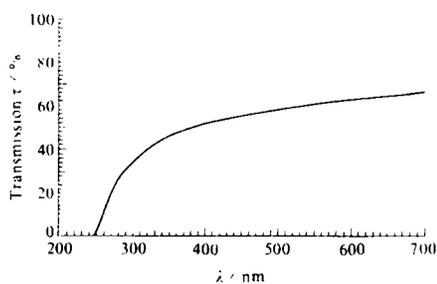


图6 内含针状结构的PbF<sub>2</sub>晶体的透射率

Fig. 6 Transmission of PbF<sub>2</sub> crystal full of needle-like texture (L=21mm)

同时众所周知,在氟化物晶体中其它阴离子的存在,如 $O^{2-}$ ,会使晶体在紫外区域引起更强烈的吸收,氧含量超过 $10^{-6}$ 量级时,会使晶体着色或呈乳白色。图7中 $PbF_2$ 晶体的吸收边向长波长方向移动,可能由于某些阳离子与阴离子的同时存在而引起较大吸收的结果。由我们的结果可知, $PbF_2$ 晶体的吸收边不应在280nm处,应该是在245nm处。

## 5 结 论

生长大尺寸 $PbF_2$ 晶体所使用的方法是通常的非真空Bridgman方法,此方法应用高温下的化学反应脱氧,达到用简单的Bridgman法代替高真空条件下、设备复杂的Bridgman法。使用的原料是特制的纯度近99.99%氟化较完全的原料。生长出了无色透明、无包裹体的、宏观完整的、尺寸大于 $30mm \times 30mm \times 200mm$ 的 $PbF_2$ 晶体。晶体中的针状结构实际上是铅及其与氧的化合物有关的包裹体。大尺寸 $PbF_2$ 晶体可以通过控制工艺条件,主要是温度梯度和生长速率,达到提高质量和减少热应力的目的。同时,确认 $\beta-PbF_2$ 晶体的吸收边为245nm。

## 参 考 文 献

- 1 Robert S R, et al. Phase Diagrams of Ceramists. 1984; 5471
- 2 Kosacki I, Zalibowski K. Polarization phenomena in  $PbF_2$  superionic crystal. Phys Status Solidi, 1988; 108 (A): 765
- 3 Anderson D F, et al. Lead fluoride an ultra-compact Cherenkov radiator for EM calorimetry. Nucl Instrum Methods Phys Res, 1990; 290 A: 385
- 4 Lecoq P. News from Optovac on  $PbF_2$ . 5th Crystal Clear Collaboration Meeting, 1991; December 12/13
- 5 Norikazu Ohtori, Yuzo Yoshikawa, et al. Crystal growth of transition metal fluorides. Bull Chem Soc Jpn, 1990; 63 (1): 666

## LARGE SIZE CRYSTAL GROWTH FOR BETA-LEAD FLUORIDE

Shen Dingzhong Yuan Xianglong Zhang Lixin Deng Qun Li Peijun Yin Zhiwen  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy Sciences)

**ABSTRACT** Large size beta- $PbF_2$  crystals of high quality are grown using the ordinary Bridgman-Stockbarger method.  $O^{2-}$  and  $OH^-$  are removed from crystal by means of chemical reaction at high temperature and not under vacuum conditions. As for crystal growth, the main problems are the needle-like texture and crack, which can be resolved through control of technological conditions.

**KEY WORDS** crystal growth, cubic lead fluoride, defect

Received: April 12, 1994.

Correspondent: Shen Dingzhong, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy Sciences, Shanghai 200050.

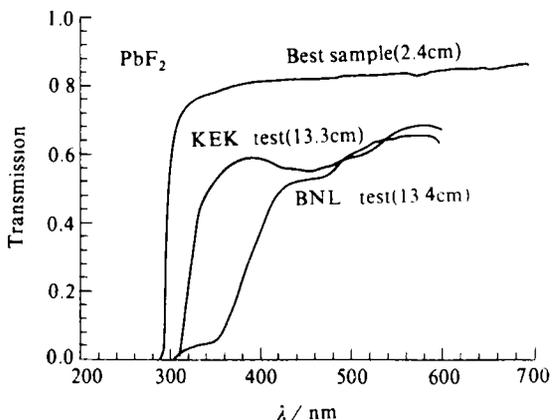


图7 文献 [3] 中的  $PbF_2$  晶体的透射率曲线

Fig. 7 Transmission as a function of wavelength of the best sample and of the crystals used in the BNL test and in the KEK test<sup>[3]</sup>