

文章编号: 1000-324X(2002)03-0455-05

## PbF<sub>2</sub> 晶体失透问题的研究

李泽逵, 任国浩, 沈定中, 陈晓峰, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 对 PbF<sub>2</sub> 晶体在生长过程中的失透以及晶体在加工和储运过程中发生的失透现象进行了研究, 认为晶体在生长过程中的失透是由于晶体生长时氧进入 PbF<sub>2</sub> 晶格中由八个氟原子所构成的六面体的中心位置, 而晶体在加工和储运过程中的失透则是由于接触了水造成晶体表面部分 PbF<sub>2</sub> 由立方相转变为斜方相小晶粒所致。

**关键词:** PbF<sub>2</sub> 晶体; Bridgman-Stockbarger 法; 相变

**中图分类号:** O782 **文献标识码:** A

### 1 引言

PbF<sub>2</sub> 晶体有立方相和斜方相两种变体, 图 1 为 PbF<sub>2</sub> 晶体的相图<sup>[1]</sup>, 在低温区域, PbF<sub>2</sub> 晶体为斜方相 ( $\alpha$  相), 在高温区域为立方相 ( $\beta$  相). 但熔体法生长得到的都是立方相晶体, 这是因为 PbF<sub>2</sub> 的  $\beta \rightarrow \alpha$  相变伴随着很大的体积收缩 (8%), 由此产生的内应力阻碍了相变的进一步进行<sup>[2]</sup>. 1968 年, Dally 和 Hofstadter 首先发现立方相 PbF<sub>2</sub> 晶体可用做电磁量能器用材料<sup>[3]</sup>. 1990 年, Anderson 证实了 PbF<sub>2</sub> 的光输出中没有闪烁光成分, PbF<sub>2</sub> 是一种纯粹的 Cherenkov 发光体<sup>[4]</sup>. PbF<sub>2</sub> 晶体具有密度高 (7.77g/cm<sup>3</sup>), 平均原子序数大, 辐射长度短 (0.93cm), 透光范围宽 (吸收边约为 250nm), 生产成本低等优点, 比传统的铅玻璃具有更强的透紫外能力和抗辐照损伤能力. 在德国 MAINZ 大学电子回旋加速器 (MAMI) 进行的 PARITY VIOLATION 实验 A4 要用到 1022 根大尺寸的 PbF<sub>2</sub> 晶体<sup>[5]</sup>. 由上海硅酸盐研究所研制的具有强 Cherenkov 效应的 PbF<sub>2</sub> 晶体以其良好的均一性和抗辐照性能被 MAMI 选用. 但在生长过程以及随后的加工和储存过程中有时会出现晶体失透现象, 导致晶体透光性能的降低, 给晶体生长和晶体应用造成严重危害, 本文将对这一失透现象进行分析.

### 2 实验

#### 2.1 晶体生长

采用经上海硅酸盐研究所改进后的 Bridgman-Stockbarger 法来生长 PbF<sub>2</sub> 晶体 (图 2). 生长装置包括三个部分: 结晶炉, 引下系统和控温系统. 结晶炉的腔体被分为上炉腔和下炉腔两个区域, 中间由一块隔热板隔开. 上炉腔内安装有硅碳棒加热体, 区内温度高于原料的熔点, 原料在该区域内被熔化为均匀的熔体, 该区又称高温区. 下炉腔不设加热体, 区内温度低于原料的熔点, 该区又称低温区. 原料在高温区和低温区之间的区域结晶. 引下系

收稿日期: 2001-04-09, 收到修改稿日期: 2001-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (59732040)

作者简介: 李泽逵 (1975-), 男, 硕士研究生.

统由一个微型马达和若干组具有不同齿数和直径的齿轮所组成. 采用上海德华仪表厂生产的 TCW-31 温度程序控制调节器来控制温度.

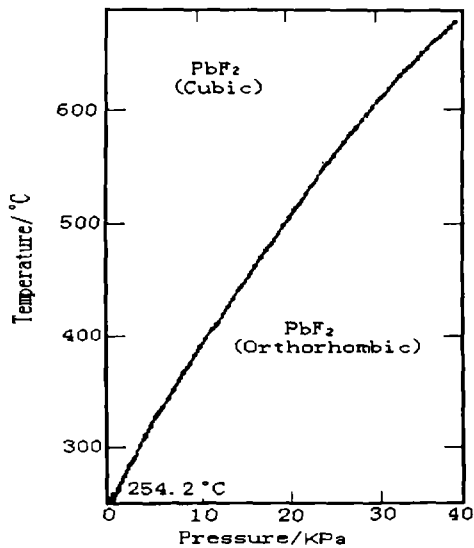


图 1  $\text{PbF}_2$  晶体相图

Fig. 1 Phase diagram of  $\text{PbF}_2$  crystal

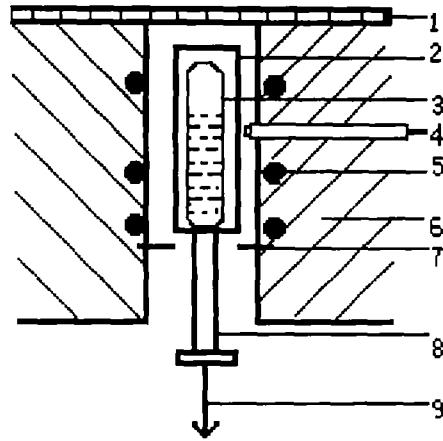


图 2 晶体生长炉示意图

Fig. 2 Schematic of the crystal growth furnace

1. Aluminium board; 2. Refractory tube; 3. Crucible; 4. Thermocouple; 5. Heater; 6. Insulating brick; 7. Insulating board; 8. Pedestal; 9. Lowering down mechanism

## 2.2 $\text{PbF}_2$ 晶体在生长过程中的失透现象

由于  $\text{PbF}_2$  晶体在高温下与氧的作用, 所以生长  $\text{PbF}_2$  的传统方法都是采用真空法. 为了摒弃真空法生长技术, 需要在原料中加入合适的脱氧剂, 并将铂坩埚密封, 但由于生长过程中坩埚内蒸气压的存在, 有些密封不严的坩埚会被冲开, 在这种情况下生长出来的晶体则表现为陶瓷状乳白色固体, 失透现象从底部到顶部逐渐加重.

## 2.3 晶体与各种溶剂的相互作用

实验 1 将得到的未氧化  $\text{PbF}_2$  晶体加工得到 4 个薄片, 将其中 3 个薄片分别放在装有水, 无水酒精 (99.5%), 煤油的烧杯里, 作用 3h 后, 取出, 用滤纸滤干, 这样就可以得到与各种溶剂作用前后的片状样品.

实验 2 将得到的未氧化  $\text{PbF}_2$  晶体磨成粉末, 分成 4 份, 其中 3 份分别放在装有水, 无水酒精 (99.5%), 煤油的烧杯里, 作用 3h 后, 将 4 份晶体粉末均放在  $75^\circ\text{C}$  的烘箱里烘干, 这样就可以得到与各种溶剂作用前后的粉状样品.

## 2.4 测试

使用日本岛津生产的 Shimadzu UV-2501PC Spectrophotometer 测量晶体薄片的透光性能. 使用日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX 2550V 型 XRD 衍射仪来测量样品的 XRD 图谱. 使用德国 CARL ZEISS 公司生产的 JENA 偏光显微镜进行样品的光学显微观察. 使用 BIO-RAD 公司生产的 FTS-185 型红外光谱仪测量样品的红外透射光谱.

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{PbF}_2$ 晶体在高温下与氧的相互作用

将生长过程中氧化的晶体按图 3 所示切片, 得到 7 个  $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times 1\text{mm}$  的晶体薄片,

其中7为顶端,也是氧化最严重处,呈乳白色陶瓷状,1为底端,也是氧化最弱处,肉眼已经分辨不出其与未氧化晶片的差别,分别测量其可见光波段的透过率,测量结果如图4所示,其中8为未被氧化的晶体同样厚度切片的透射光谱.从图中可以看出,与未氧化晶体相比,氧化后的晶体透过率降低,而且,从底端到顶端,透过率逐渐降低.从图中还可以看到,尽管1到7因为氧化程度不一在可见光波段的透过率相差很大,但吸收边非常接近,约为290nm,与未氧化晶体的吸收边相比,吸收边红移约50nm.

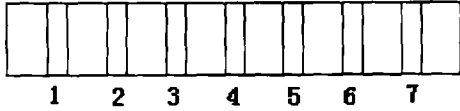


图3 晶体切片位置示意图(1为底端,7为顶端)

Fig. 3 Positions of crystal slices (1. bottom, 7. top)

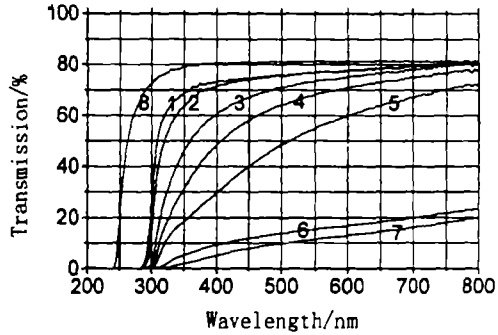


图4 不同晶体切片的透射光谱  
Fig. 4 Transmission spectra of different crystal slices

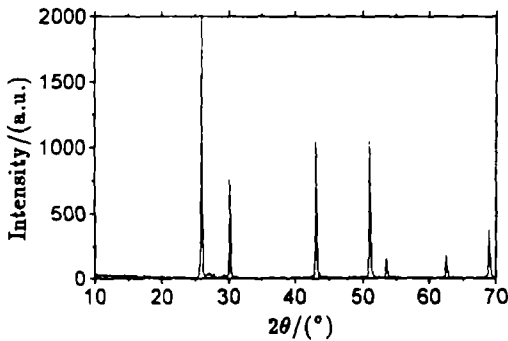


图5 氧化后PbF<sub>2</sub>晶体XRD图样  
Fig. 5 XRD pattern of PbF<sub>2</sub> crystal after reacting with oxygen

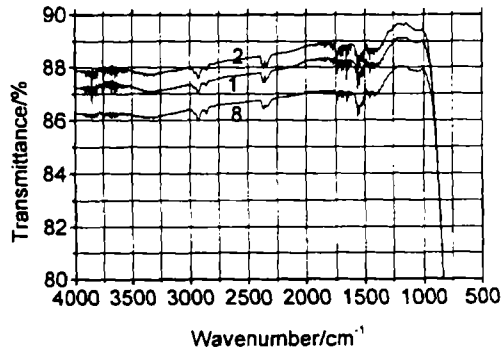


图6 晶体切片1, 2, 8的红外透过光谱  
Fig. 6 Infrared transmission spectra of crystal slices of 1, 2, 8

图5为氧化后PbF<sub>2</sub>晶体的粉末XRD图样,从图中可以看出,与氧作用以后,PbF<sub>2</sub>晶体晶相没有发生改变,仍然为β-PbF<sub>2</sub>.图6为切片1, 2, 8的红外透过光谱.从图中可以看出,与可见光波段的透过率曲线不同,氧化后与未氧化的晶体切片在红外波段的透过率曲线吸收边完全重合,在中红外波段均无明显的吸收峰(图中微弱的吸收峰为空气中的水蒸汽和二氧化碳所致).氧化前后的晶片透过率略有差别,这是由于表面的抛光程度不一样引起的,与氧的作用无关.

3.2 PbF<sub>2</sub>晶体在常温下与不同溶剂的相互作用

实验1结果:图7, 8, 9分别为PbF<sub>2</sub>晶体薄片与水,酒精,煤油作用前后的透射光谱,从图中可以看到,水能引起晶体的失透,与无水酒精作用前后的样品其透过率有细微的差别,而与煤油作用前后的样品的透过光谱重合的很好.

实验2结果:图10为晶体粉末未与任何溶剂作用的XRD图样,图11为晶体粉末与水作用以后的XRD图样.从图中可以看到,在水的作用下,晶体发生β→α相变.而与煤油和酒精作用后的晶体粉末的XRD图样与图10完全一致,说明煤油和酒精不会诱发这种相

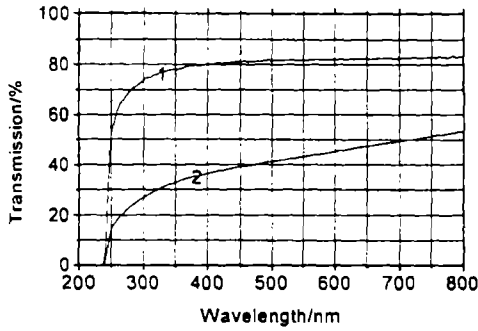


图 7 PbF<sub>2</sub> 晶体与水作用前后的透射光谱  
Fig. 7 Transmission spectra of PbF<sub>2</sub> crystal before and after reacting with water

1. Before; 2. After

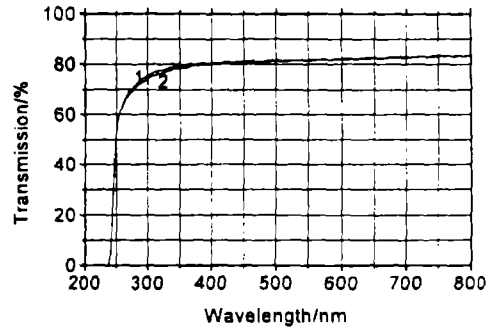
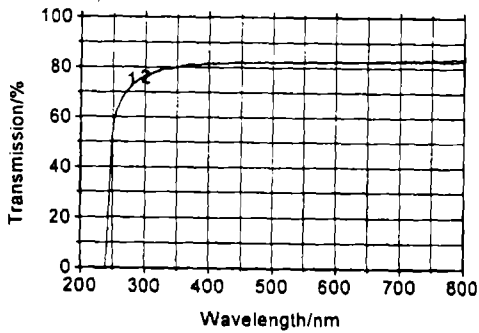


图 8 PbF<sub>2</sub> 晶体与酒精作用前后的透射光谱  
Fig. 8 Transmission spectra of PbF<sub>2</sub> crystal before and after reacting with alcohol

1. Before; 2. After

图 9 PbF<sub>2</sub> 晶体与煤油作用前后的透射光谱  
Fig. 9 Transmission spectra of PbF<sub>2</sub> crystal before and after reacting with kerosene

1. Before; 2. After

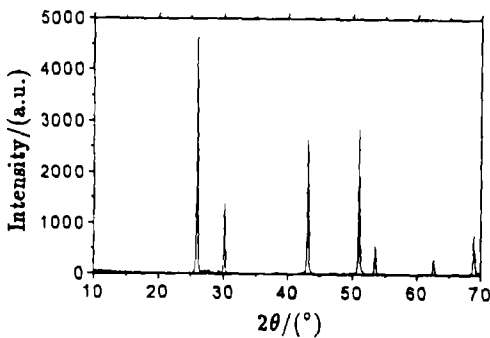


图 10 未与溶剂作用过的 PbF<sub>2</sub> 粉末 XRD 图样  
Fig. 10 XRD pattern of PbF<sub>2</sub> powder

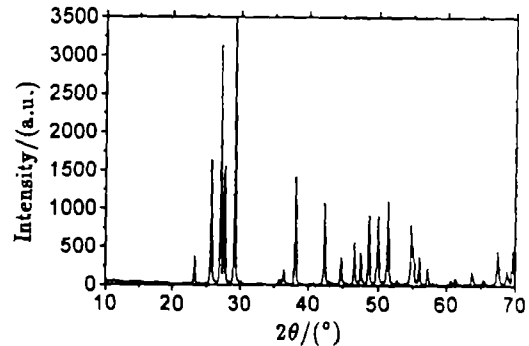


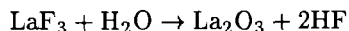
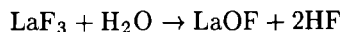
图 11 与水作用后的 PbF<sub>2</sub> 粉末 XRD 图样  
Fig. 11 XRD pattern of PbF<sub>2</sub> powder after reacting with water

变. 由此, 可以初步得出一个结论, PbF<sub>2</sub> 晶体在加工和储运的过程中发生的失透现象是由于晶体在水的作用下表面发生了相变所致. 由于无水酒精中不可避免的有少量水的存在, 也会造成与酒精作用后样品在透过率上细微的改变. 为了进一步核实这个结论, 笔者用偏光显微镜观察与水作用前后的晶体薄片, 发现未与任何溶剂作用的晶体薄片在正交偏振光下是完全消光的, 这与立方相的 PbF<sub>2</sub> 晶体是光性均质体这个事实是符合的. 而与水作用后的晶体薄片在正交偏振光下不完全消光, 这是由

于晶体表面生成了一层斜方相 PbF<sub>2</sub> 晶体的薄膜, 且晶粒取向杂乱无章, 这样, 无论晶体旋转到哪个角度, 总会有一些晶粒取向处于不完全消光位, 从整体上表现出没有完全消光.

## 4 讨论

因氧化污染而导致晶体失透的现象不仅存在于 PbF<sub>2</sub> 中, 而且在其它氟化物 (如 MgF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub> 等) 中也很普遍<sup>[6]</sup>. 过去, 这种失透现象被解释为氟化物水等含氧杂质作用, 形成了氧化物或氟氧化物, 如:



但对生长过程中失透的 PbF<sub>2</sub> 样品所进行的 XRD 分析结果看, 其衍射线中既没有 PbO, 也没有 PbOF, 而仍然是  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, 说明虽然晶体失透了, 但其结构仍未发生变化, 在红外光谱图中也找不到与铅氧键或氟氧键有关的任何吸收现象. 另一方面, 从其形成过程看, 这种失透又的确是氧的作用有关, 是氧的作用导致了晶体失透. 因此我们推测, O 虽进入 PbF<sub>2</sub> 晶格内部, 但并未参与与其它原子的成键, 而很可能是以游离氧的形式进入 PbF<sub>2</sub> 晶格. 考虑到 PbF<sub>2</sub> 的萤石结构特点, 体心位置存在一个体积较大的由八个氟原子围成的六面体空腔, 该空腔为 O 的进入提供了有利的场所. 因此我们认为是 O 进入 PbF<sub>2</sub> 晶格的体心位置造成了 PbF<sub>2</sub> 晶体透光率的降低和吸收边的红移.

PbF<sub>2</sub> 晶体在加工和储运的过程中发生的失透现象是由于晶体接触了水, 表面发生了相变所致, 原来平整光滑的表面上生成许多斜方 PbF<sub>2</sub> 的微小晶粒, 它们的存在阻止了光线的透过. 相变的原动力在于  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> 是高温相, 它在常温下处于介稳态, 虽然可以在常温下保存下来, 但不稳定. 在一定的条件下, 它会自动地向处于较低能态的低温相  $\alpha$  相转变. 至于为什么水能诱发这种相变的发生, 而酒精和煤油不能, 还有待进一步的研究. 通过在加工和储运的环节避免晶体与水的接触, 能够有效地避免晶体失透现象的发生.

## 参考文献

- [1] Loren Zana, et al. *Physical Review B*, 1997, **56** (2): 543-551.
- [2] Ivan Shmytko, et al. *Scintillator and Phosphor Materials*, 1980, **38** (1): 143-148.
- [3] Dally E B, Hofstadter R. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1968, **15** (2): 76-81.
- [4] Anderson D F, et al. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 1990, **290** (1): 385-389.
- [5] Harrach D V. Mainz proposal A4/1-93, MAMI, Mainz, Germany, 1993.
- [6] 蒋崇义. 人工晶体, 1983, **12** (1): 21-24.

## Transmission Loss of Lead Fluoride Crystals

LI Ze-Kui, REN Guo-Hao, SHEN Ding-Zhong, CHEN Xiao-Feng, YIN Zhi-Wen  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The transmission loss of PbF<sub>2</sub> crystals, happened in their growth process and in the period of machining, storing and carrying, was investigated. The results show that the transmission loss in the growth process happens when oxygen atoms occupy the center of the PbF<sub>2</sub> crystal lattice and the transmission loss happens in the period of machining, storing and carrying when  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transition occurs on the surfaces of the crystals after they contact with water.

**Key words** PbF<sub>2</sub> crystal; Bridgman-Stockbarger method; phase transition