

# Bridgman 法生长的 $\text{PbWO}_4$ 晶体的腐蚀观察

宫波, 沈定中, 张海斌, 史宏声, 任国浩, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 利用光学显微镜观察了 Bridgman 法生长的  $\text{PbWO}_4$  晶体(001)晶面的腐蚀形貌, 讨论了位错蚀坑的形态特征、分布规律以及与晶体结晶习性的关系, 同时还观察了亚晶界的形态, 初步探讨了位错与亚晶界的成因。

关键词:  $\text{PbWO}_4$  晶体; 腐蚀; 位错; 亚晶界

中图分类号: O782.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2002)04-0376-04

## Observation of the Etching Morphology of $\text{PbWO}_4$ Crystal Grown by Bridgman Method

GONG Bo, SHEN Ding-zhong, ZHANG Hai-bin, SHI Hong-sheng, REN Guo-hao, YIN Zhi-wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 3 December 2001, accepted 24 January 2002)

**Abstract:** Etching morphology of (001) faces of  $\text{PbWO}_4$  crystal grown by Bridgman method was observed by using optical microscope. Morphological features and distribution regularity of dislocations were discussed. The relation between features of etch pit and crystallization habit of crystal was revealed. Respectively, the formations of dislocation and sub-grain boundary were also studied in this paper.

**Key words:**  $\text{PbWO}_4$  crystal; etch; dislocation; sub-grain boundary

## 1 引言

$\text{PbWO}_4$  晶体是近年来倍受关注的一种性能优良的闪烁晶体<sup>[1,2]</sup>。不但在核物理方面有所应用,而且在核医学方面也有潜在的应用前景。

$\text{PbWO}_4$  晶体的闪烁性能与晶体的质量息息相关。无论是晶体的透过率,还是晶体的发光性能以及辐照硬度,均受晶体中不同类型缺陷的影响。目前  $\text{PbWO}_4$  晶体的缺陷研究主要集中于点缺陷<sup>[3-5]</sup>(氧空位、铅空位以及它们的缔合体)和体缺陷<sup>[6,7]</sup>(气泡和包裹体等散射颗粒)方面,有关晶体的线缺陷(如位错、亚晶界)的研究工作鲜见报道。仅 N. Senguttuvan 等<sup>[8]</sup>曾对 Czochralski 法生长的  $\text{PbWO}_4$  晶体中的亚晶界做过粗略的描述,但却没有提及晶体中的位错,同时也未提及亚晶界的性质及成因。本文采用化学腐蚀法,首次对 Bridgman 法生长的  $\text{PbWO}_4$  晶体(001)晶面的腐蚀形貌进行了仔细的观察,详细叙述了位错蚀坑的形态特征、分布规律,并讨论了位错蚀坑与晶体结晶习性的关系。在此基础上,我们分析了亚晶界的形态,并对晶体中位错与亚晶界的成因做了初步探讨。

收稿日期: 2001-12-03; 修订日期: 2002-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(No. 59732040)重点资助项目

作者简介: 宫波(1972-),男,山东省人,博士研究生。

## 2 实验过程

$\text{PbWO}_4$  晶体采用 Bridgman 法沿  $[001]$  方向生长。出炉后的毛胚晶体先定向,然后在晶体的籽晶端与尾端沿  $(001)$  面分别切割出厚度为  $2\sim 3\text{mm}$  的晶片若干,将晶片细磨,抛光成镜面。使用  $2\text{M}$  的  $\text{NaOH}$  溶液在室温下对  $(001)$  晶片进行腐蚀,腐蚀时间为  $25\text{min}$ 。借助 Olympus BX60 光学显微镜观察  $(001)$  晶片的腐蚀形貌。

## 3 结果和讨论

使用光学显微镜,观察了腐蚀后的  $\text{PbWO}_4$  晶体  $(001)$  晶片,发现晶片表面分布有一定形态特征的腐蚀坑。为证实观察到的腐蚀坑即为晶体中存在的位错,根据位错不能终止在晶格中间,但可以终止在晶体表面的特性,将观察后的晶片重新细磨抛光,并在相同的条件下再次腐蚀后得到的腐蚀形貌与先前观察到的几乎没有区别。这表明晶片表面得到的腐蚀坑确为位错在晶体表面的露头点。同时,还观察到亚晶界的存在。

### 3.1 位错蚀坑

图 1(a)与(b)分别是  $\text{PbWO}_4$  晶体生长初期(籽晶端)及生长末期(尾端) $(001)$ 晶片的腐蚀形貌。典型的位错蚀坑为较规则的四方锥。由最初毛胚晶体的定向结果,容易测出四方锥的边棱与晶体的  $a$ 、 $b$  轴间夹角约为  $45^\circ$ ,其四次对称轴与晶体的  $c$  轴平行。根据晶体腐蚀过程是晶体生长逆过程的原则,生长速率较慢,容易显露的晶面,其腐蚀速率也应是较慢的,且容易在晶体腐蚀形貌中被观察到。从晶体结晶化学角度分析,对于白钨矿型的  $\text{PbWO}_4$  晶体,其各族晶面的显露难易同  $[\text{WO}_4]^{2-}$  四面体的结晶方位与  $\text{Pb}^{2+}$  联结的稳定性相关。 $\text{PbWO}_4$  晶体属于四方空间群  $I4_1/a$ ,晶体中  $[\text{WO}_4]^{2-}$  四面体与  $\text{Pb}^{2+}$  均以  $c$  轴成四次螺旋排列。 $[\text{WO}_4]^{2-}$  四面体的一个面平行  $(001)$  面,四次倒转轴指向  $(100)$  面,同时一条棱平行  $(001)$  面(见图 2<sup>[9]</sup>)。根据仲维卓提出的负离子配位多面体生长基元理论模型<sup>[10]</sup>,参照  $[\text{WO}_4]^{2-}$  四面体的结晶方位,可知白钨矿型的  $\text{PbWO}_4$  晶体易显露的晶面有  $(101)$ 、 $(111)$ 、 $(313)$ 、 $(131)$  与  $(001)$ ,结合腐蚀坑与晶体结晶学轴  $a$ 、 $b$ 、 $c$  的方位关系,分析认为,  $\text{PbWO}_4$  晶体  $(001)$  晶片上观察到的蚀坑腐蚀面所对应的晶面有可能为  $(111)$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$  和  $(\bar{1}\bar{1}1)$  面。图 3 给出了  $(001)$  晶片腐蚀坑可能的结晶学方位示意图。

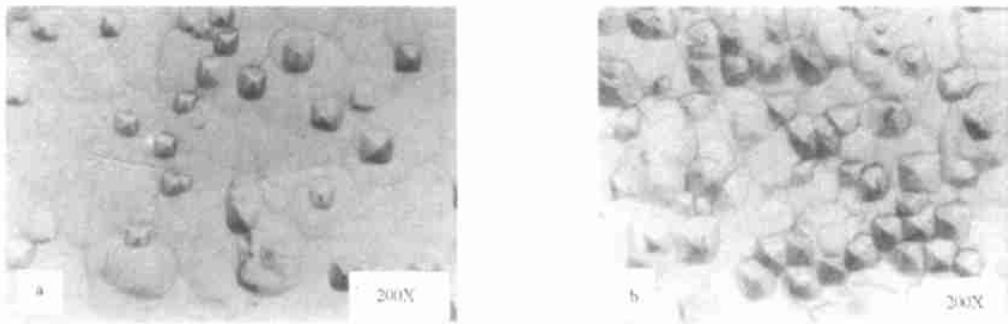


Fig. 1 (a) Etch pits on the initial part of crystal (b) etch pits on the final part of crystal

由图 1(a)与(b)的比较,可以观察到 Bridgman 法生长的  $\text{PbWO}_4$  晶体中位错的分布在晶体不同生长部位是不同的。晶体生长后期的位错密度明显高于生长初期。即使同一晶片的不同区域,位错的分布也是不均匀的。仔细观察位错蚀坑的形态细节,发现个别蚀坑的尖底并不完全位于四方锥的中心,而是存在一个很小的位移,严重者腐蚀坑的边棱会发生大小和取向的变形,尤其在晶体生长的后期部分,更容易观察到这类腐蚀坑的存在。这很可能是由于  $\text{PbWO}_4$  晶体生长过程中的排杂效应,使得晶体生长末端杂质含量高于生长初期。杂质在位错附近富集,导致晶格发生轻微畸变,从而使位错蚀坑的形态偏离正常的四方锥。对于  $\text{PbWO}_4$  晶体的  $(001)$  晶片,即便对腐蚀条件严格控制,也极易产生一些不规则的腐蚀线,这些腐蚀线交织在一起,形成了可以辨别的腐蚀网络,组成了位错蚀坑的背景图案。通常认为这种现象的出现是由于腐蚀液与晶体间存在较强的化学作用所致。

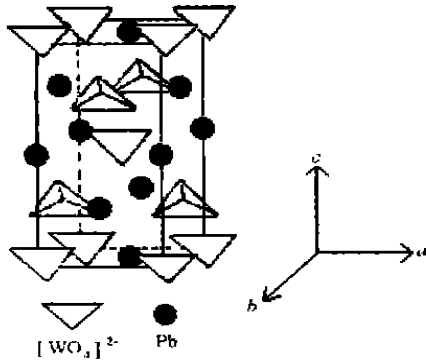


Fig. 2 The orientations of  $[WO_4]^{2-}$  tetrahedral in the scheelite-structured  $PbWO_4$  crystal

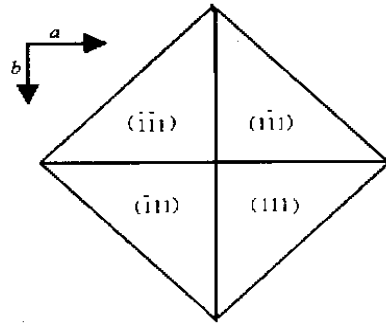


Fig. 3 Schematic diagram of etch pit on (001) face

此外,对(001)晶片反复腐蚀,发现位错蚀坑的位置与形貌与最初观察到的几乎没有差别。这表明  $PbWO_4$  晶体(001)晶片的位错为直线位错,且位错走向与晶体生长方向平行。

### 3.2 亚晶界

亚晶界是 Bridgman 法生长的  $PbWO_4$  晶体中常见的缺陷,甚至在阳光下凭借肉眼就能直接从加工抛光好的块状晶体中观察到,表现为在透明晶体中交错分布的“水波纹”。通过化学腐蚀,则能更为直观地对亚晶界进行观察分析。图 4(a)与(b)是  $PbWO_4$  晶体(001)晶片上亚晶界的腐蚀形貌。图 4(a)中的晶片定向基本准确,位错蚀坑形貌较为规则。从图中可以清楚地观察到位错紧密排列形成亚晶界的情形。亚晶界在晶体中发生了近似  $90^\circ$  的扭折。图 4(b)中的晶片稍偏离(001)面,亚晶界周围的位错蚀坑均成为变形规律完全一致的四方锥。亚晶界的分布没有规律性也无方向性。组成亚晶界的位错排列则是有密有疏。亚晶界两侧区域的晶体取向差异一般可通过界面两边的位错蚀坑的取向来粗略观察。在图 4(a)与(b)中,位错蚀坑的这种取向差异很难分辨出,这表明亚晶界两侧区域的晶体取向差异是很小的。

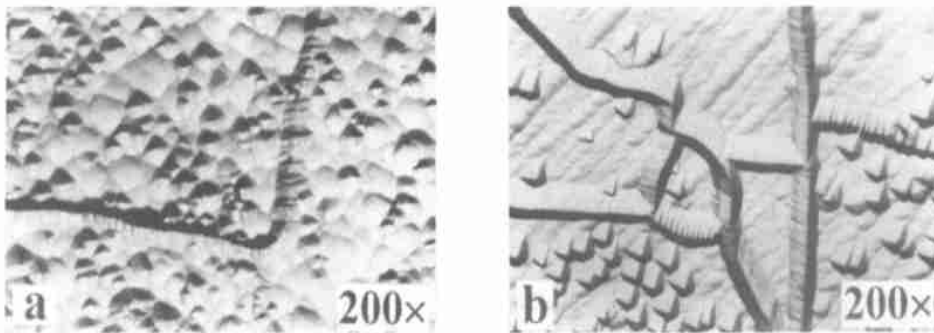


Fig. 4 Sub-grain boundaries on the (001) face

### 3.3 位错、亚晶界的形成

Bridgman 法生长的  $PbWO_4$  晶体中位错的产生主要是通过以下几个途径:首先是籽晶中位错的延伸。由于受生长方法限制,Bridgman 法无法像 Czochralski 法那样通过籽晶的缩颈来减少籽晶中位错的影响。籽晶中的位错很容易全部延伸到晶体中。晶体生长初期(见图 1(a))所观察到的位错主要就是来自于籽晶。其次,晶体中存在的应力是位错增殖的重要原因。 $PbWO_4$  晶体中的应力主要有热应力、机械应力与化学应力。热应力主要源于晶体生长与降温过程中生长设备内的温度梯度。弹性应力则是晶体热膨胀系数的各向异性 ( $\alpha_{[001]} = 2.95 \times 10^{-5} / ^\circ C$ ;  $\alpha_{[100]} = 1.28 \times 10^{-5} / ^\circ C$ ) 以及与生长坩埚(铂金,  $\alpha_{Pt} = 1.02 \times 10^{-5} / ^\circ C$ ) 间热膨胀性能<sup>[11]</sup>

的不同所造成的。此外, 由于晶体中各处组分分布的不均匀性以及杂质分凝或偏析在晶体内部造成的化学应力, 也是位错成核的一个重要原因。

亚晶界的形成则主要与晶体内部的应力场有关。应力的产生不但可以促使位错的大量增殖, 应力间的交互作用还可使位错发生滑移、攀移, 不在同一滑移面内的位错最终要终止于平衡位置, 从而形成我们所观察到的不同形态的亚晶界(见图4)。

## 4 结 论

Bridgman 法生长的  $\text{PbWO}_4$  晶体(001)晶片的腐蚀形貌观察结果表明, 位错蚀坑在(001)晶片上的腐蚀形态为四方锥。由晶体结晶习性以及蚀坑边棱与晶体结晶学轴间的方位关系, 可初步推断蚀坑各腐蚀面很可能为(111)、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 和 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面。亚晶界在晶体(001)晶片上的分布没有规律性。晶体中的位错既源于籽晶中位错的延伸, 又因晶体内的热应力、机械应力与化学应力而增殖。亚晶界的形成与晶体内的应力分布有密切关系。由此可见, 只有通过优化生长工艺条件, 包括提高原料的纯度, 挑选优质的籽晶, 在保证适宜的生长梯度前提下, 加强生长设备的保温性能, 选择合理的降温程序以及退火工艺, 才有可能减少晶体内位错与亚晶界的产生, 从而提高晶体的完整性。

## 参 考 文 献

- 1 Egidio Longo.  $\text{PbWO}_4$  Calorimeter in CMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1996, **A384**: 225-229
- 2 Carel W E, Van Eijk. Development of Inorganic Scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1997, **A392**: 285-290
- 3 Klassen N V, et al. Relation Between Real Crystalline Structure and Properties of Scintillator. In: *Int. Conf. On Inorganic Scintillators and Their Applications*. SCINT95. The Netherlands; Delft University Press, 1996; 475-482
- 4 Zhu R Y, et al. A Study on the Radiation Hardness of Lead Tungstate Crystals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1998, **45**: 686-691
- 5 祁金林, 顾牡, 汤学峰 等. 用正电子湮没实验研究  $\text{PbWO}_4$  新型闪烁晶体绿光发光机理. *核技术*, 2000, **23**(7): 433-436
- 6 张明荣, 胡关钦, 李培俊, 等. 下降法生长的  $\text{PbWO}_4$  晶体中黄色芯的形成及消除. *人工晶体学报*, 1998, **27**(3): 287-290
- 7 王绍华, 沈定中, 任国浩, 等. 下降法生长的  $\text{PbWO}_4$  晶体中光散射中心的观察与分析. *人工晶体学报*, 1999, **28**(3): 263-270
- 8 Senguttuvan N, et al. Czochralski Growth of Lead Tungstate Single Crystals and Their Characterization. *J. Crystal Growth*, 1998, **183**: 391-397
- 9 王步国, 施尔畏, 仲维卓, 等. 钨酸盐晶体中负离子配位多面体的结晶方位与晶体形貌. *无机材料学报*, 1998, **13**(5): 648-654
- 10 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学. 北京: 科学出版社, 1999, 133
- 11 Tanji K, et al. Crystal Growth of  $\text{PbWO}_4$  by the Vertical Bridgman Method; Effect of Crucible Thickness and Mel Composition. *J. Crystal Growth*, 1999, **204**: 505-511