

氟化铅晶体中的散射颗粒^{*}

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 200050)

摘 要

本文根据光学显微镜观察、电子探针和扫描电镜的 EDS 成分分析,首次确定存在于氟化铅晶体中的散射颗粒为金属铅,其形态具有从无规则形向菱形多面体逐渐演化的特征,这些颗粒中总有一个比较平直的表面与氟化铅晶体的(100)面相平行.推测它们的形成经历了金属铅的还原、熔体的包裹、定向成核和固化等过程.

关键词 氟化铅晶体, 散射颗粒, 金属铅

分类号 O 731

1 引言

在本世纪 50~60 年代,美国科学家 Williams^[1] 和 Dally^[2] 曾经预言,在探测高能量的 γ 射线、电子和正电子时,最理想的 Cherenkov 辐射体应该是一种透明的“铅砖”,而最接近这一理想的材料是立方氟化铅晶体.由于氟化铅晶体具有密度高 ($7.77\text{g}/\text{cm}^3$)、辐射长度短 ($X_0 = 0.93\text{cm}$)、平均原子序数大及透光范围宽等特点,有希望成为具有广阔应用前景的 Cherenkov 辐射体^[3,4].然而,长期以来,该晶体却一直未得到实际应用.其主要原因是 PbF_2 晶体在生长过程中极易遭受氧化污染和腐蚀生长设备,缺乏行之有效的生长技术.沈定中等人发明的掺脱氧剂非真空坩埚下降法,生长出了具有强 Cherenkov 效应的、大尺寸氟化铅晶体^[5],但同时发现在生长出的 PbF_2 晶体中时常含有一些体缺陷,如针状缺陷、散射颗粒等.所谓散射颗粒是指存在于晶体内的异相物质在受到光的照射时,会对入射光发生散射,从而改变部分入射光的传播方向,导致晶体透光能力的降低,进而影响到晶体的透光范围、光输出和能量分辨率等性能,以致难以满足新一代电磁量能器对辐射体的要求.因此,必须设法弄清这些散射颗粒的性质、成因和避免其出现的工艺措施.

2 实验

2.1 样品的制备

生长晶体用的原料是自制的斜方氟化铅粉末,原子吸收光谱分析表明,其纯度优于 99.9%,痕量杂质元素为 Ca、Mg、Si、Fe 和 Bi(表 1).氟化铅晶体的生长采用文献 [5] 中所述的掺脱氧剂非真空坩埚下降法来进行.坩埚下降速度为 $1\text{mm}/\text{h}$,固/液界面处的温度梯度

^{*} 1998-08-28 收到初稿, 1998-11-26 收到修改稿 国家自然科学基金资助项目 (59732040)

控制在 $30 \sim 40^\circ \text{C}/\text{cm}$ 之间. 晶体出炉后, 在含有散射颗粒的晶体中分别沿平行其生长方向和垂直其生长方向切割出若干个规格为 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 3\text{mm}$ 薄片并抛光上下两个底面.

表 1 氟化铅原料中痕量杂质元素的原子吸收光谱分析结果

Table 1 AAS result of trace impurity elements in PbF_2 raw materials (ppm)

	S971007	S971014	K970526
Al	10	10	10 ~ 30
Si	10 ~ 30	10 ~ 30	30
Ca	30	30	10 ~ 30
Mg	10 ~ 30	10 ~ 30	30
Bi	10 ~ 30	10 ~ 30	10 ~ 30

2.2 形态与分布特征

宏观上, 散射颗粒具有强烈的金属光泽, 在可见光照射下呈现出一颗颗闪闪发亮、呈星散状分布的银白色亮点. 用 Shimadzu UV-2501 分光光谱仪测量了晶体的透光率曲线 (图 1),

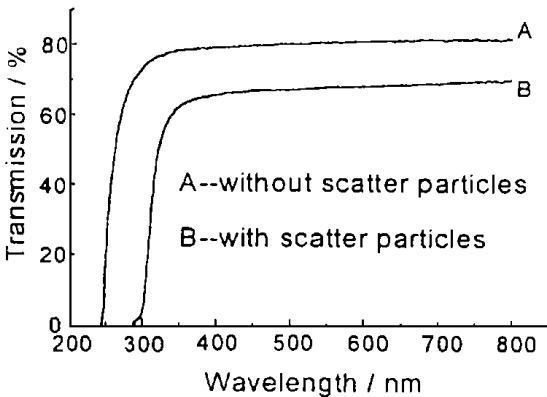


图 1 含散射颗粒与不含散射颗粒氟化铅晶体的透光率曲线

Fig. 1 Transmission of lead fluoride crystal with and without scatter particles ($L=25\text{mm}$)

与不含散射颗粒的晶体相比, 含有散射颗粒的晶体的透光率明显降低, 透光截止波长向长波方向移动了大约 $40 \sim 50\text{nm}$.

散射颗粒主要集中在晶体生长的末期, 而初期生长的晶体则几乎没有.

利用前东德 CARL ZEISS 公司生产的 JENA 光学显微镜分别在透射和反射光照射下对氟化铅晶体内部的散射颗粒进行观察, 发现这些散射颗粒在透射光下呈黑色, 完全不透光, 与透明的氟化铅晶体界限分明, 呈现出明显的反差. 而在反光镜下, 暴露到晶体表面的颗粒形态极不规则, 边缘弯曲, 有明显的拖拽痕迹, 表现出较强的延展性. 根据观察结果, 存在于氟化铅晶体中的散射颗粒具有以下几种形态和分布特征.

2.2.1 菱形颗粒

颗粒的两组对边互相平行且长度相等. 不同颗粒的对应边也互相平行, 相邻边之间的夹角为 $80 \pm 2^\circ$ (或 $100 \pm 2^\circ$), 个别颗粒的内部还有一条沿对角线延伸的明亮条纹. 这类颗粒的尺寸一般比较小, 约为 $50 \sim 70\mu\text{m}$, 在氟化铅晶体中的含量很低, 分布疏密不均, 颗粒与颗粒之间的距离是无规则的, 但对应边所处的位置具有明显的一致性 (图 2 (a)).

2.2.2 三角形颗粒

颗粒形态是一个不等边三角形, 每个三角形中有一对相邻的边非常平直, 相交的角度约为 $80 \pm 3^\circ$, 角顶很尖锐. 同一平面上的所有颗粒的这一对应角顶都指向同一方向. 而与该顶点相对的第三条边却呈向外凸出的弧状或曲线状. 这类颗粒的粒径较大, 一般在 0.2mm 左右, 在各种散射颗粒中所占比例较高 (图 2 (b)).

2.2.3 四边形颗粒

构成该颗粒的四条边长度不相等, 只有两条相邻的边比较平直, 长度也几乎相等, 它们相交后的夹角约为 $80 \pm 3^\circ$ 。另外两条边呈凸向外的曲线状, 从一条曲线向另一条曲线是逐渐过度的, 中间没有明显的拐点或角顶。这类颗粒有时聚集一团, 有时零星分布, 尺寸有大有小。它是氟化铅晶体含量最高的散射颗粒 (图 2 (c))。

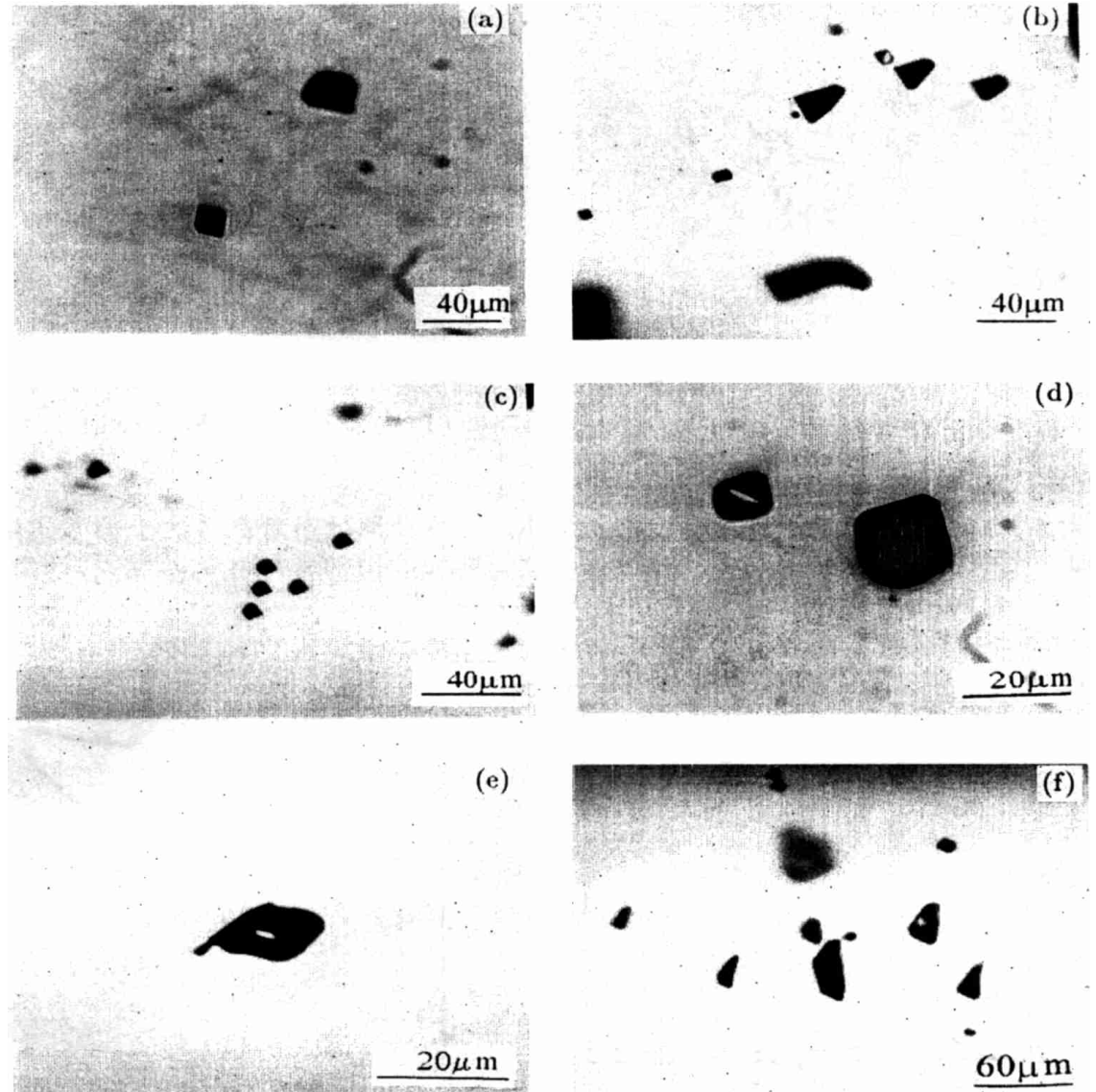


图 2 氟化铅晶体中的散射颗粒

Fig. 2 Shapes of the scatter particles in lead fluoride crystal (transmittance light)

- (a) Rhombus; (b) Triangle; (c) Trapezium; (d) Shapeless;
(e) Distribution of the scatter particles with different shapes

2.2.4 五边形颗粒

它有三条相邻的边比较平直, 但长度不等, 特别是夹在中间的那条边的长度要么长于、要么短于其它两条边。被这条边隔开的那两条边延长后相交的角度约为 $80 \pm 2^\circ$ 。不同颗粒的

这两条对应边互相平行. 与这三条边相对的另外两条边都呈凸向外的圆弧状或曲线状, 从一条曲线向另一条曲线是逐渐过度的, 中间没有明显的拐点或角顶 (图 2 (d)).

散射颗粒中最为平直的那个面, 经 X 射线定向仪测定, 其方向平行于 PbF_2 晶体的 (100) 晶面.

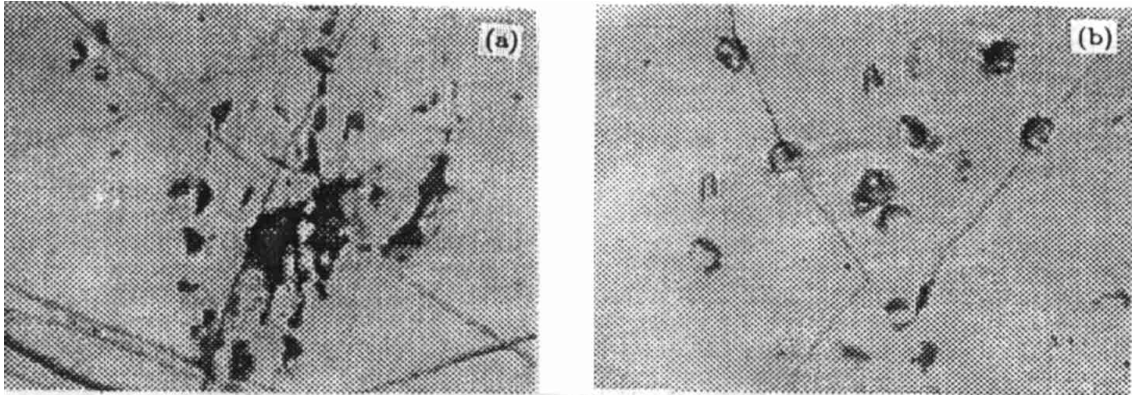


图 3 暴露于氟化铅晶体表面的散射颗粒

Fig. 3 Scatter particles exposed on the surface of PbF_2 crystal slice (reflection)

2.2.5 液滴状或无规则串联珠状

形似一串串不规则的液滴连结在一起, 整体上弯弯曲曲地沿着晶体的生长方向延伸. 或者形似一个蝌蚪, 尾巴指向晶体生长方向, 这类颗粒的内部常存在一些亮点, 具有典型的气孔特征 (图 2 (e)).

上述几种形态的散射颗粒在氟化铅晶体中的总体分布情况如图 2 (f) 所示.

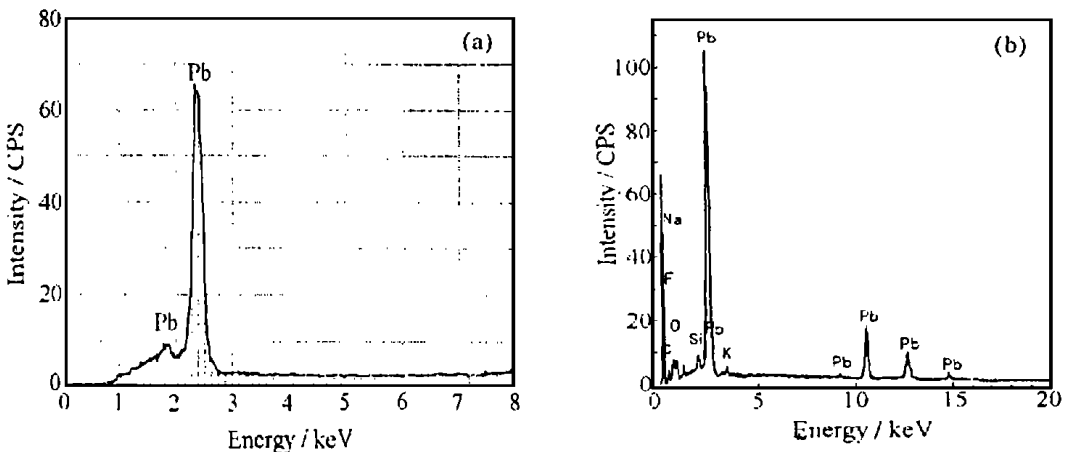


图 4 氟化铅晶体中散射颗粒的能量散射谱

Fig. 4 Energy dispersion spectra of a scatter particle in lead fluoride crystal tested by electron microprobe (a) and by scan electron microscope (b)

当把上述散射颗粒暴露到试样表面并在反射光下用显微镜进行观察时, 发现颗粒的形态变得很不规则, 与背景的边界也不十分清晰和整齐, 并且明显具有被拖拽的痕迹 (图 3)

2.3 成分分析

将含有散射颗粒的氟化铅晶体切出若干个厚度为 3mm 薄片, 抛光后先放在光学显微镜下观察, 圈出各颗粒的位置并作好标记, 然后分别用日本岛津 EPMA-8705 电子探针仪和 Link ISB 扫描电镜测量了散射颗粒的 X 射线能量散射谱 (即 EDS). 电子探针测试结果显示, 散射颗粒的主要元素为 Pb (图 4 (a)), 而扫描电镜的 EDS 定量分析表明, 除了 Pb 之外还有少量的杂质元素 Si、K、Na、F、O 和 C (图 4 (b) 和表 2). 其中的 C 元素来自制样过程溅射到试样表面上的碳导电薄膜.

表 2 若干散射颗粒的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of a few scatter partides (at%)

Element	1	2	3	4
Pb	95.50	59.45	40.57	34.40
O	4.50	37.84	47.52	37.92
Si		2.71	1.42	0.59
F			10.50	27.80

3 结果与讨论

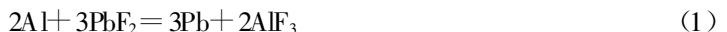
早在 1990 年, Anderson 等在测量日本 KEK 和美国 BNL 提供的氟化铅的透射光谱时, 首次注意到晶体中的散射颗粒, 并提出晶体透光率的降低至少一部分原因是由于散射颗粒造成的^[3]. Appuhn 曾推测, 这些分布在晶体生长结束端的散射颗粒很可能是金属铅^[4]. 但长期以来, 这一推测一直未得到进一步的验证, 更不肖说它们是如何形成、如何演化的.

3.1 散射颗粒的组成

从宏观上看, 位于氟化铅晶体体内的散射颗粒在暴露到晶体表面之前具有强烈的金属光泽, 对可见光有强烈的反射作用; 从微观上看, 这些散射颗粒在透射光下不透光, 无论是在单偏光或在正交偏光下均呈黑色, 并有一定的规则外形. 但暴露到晶体表面之后, 金属光泽消失, 呈现铅灰色, 无定形外表并具有延展性. 这些特征表明, 散射颗粒是一种硬度很低、很容易被氧化的金属单质. 图 4 的分析结果表明, 这些散射颗粒的主要成分是金属 Pb. 除此之外, 还有少量的 O、F、Si 和微量的 K、Na 等杂质元素. 其中的 F 是氟化铅晶体的基底元素, O 是铅颗粒与空气接触后表面被氧化的结果, 而 Si、K、Na 等杂质元素则是原料中的杂质成分. 根据这些观察和分析, 可以确定存在于氟化铅晶体中的散射颗粒实际上是一些纯度不高的金属铅颗粒.

3.2 单质铅的产生

根据冶金物理化学原理^[9], 由铅的化合物生成单质铅的过程有两种方式: 一是在氧化环境中, 系统中那些化学活性比铅强的金属离子 (如 Al 和 Bi 等) 把氟化铅或氧化铅中的铅置换出来:



另一种方式是在还原环境中, 通过系统中的还原剂 (如 H₂ 或 C) 把氧化铅或氟化铅中的

铅还原出来:



而系统中的 PbO 杂质既可能来源于原料的制备过程, 也可能来源于系统中的少量水分, 后者在高温下能与氟化铅反应生成 PbO, 并放出 HF^[8]:



虽然原料中含有 Ca、Ba、Mg、Al、Ca 等活性大于铅的杂质金属离子(表 1), 但若按反应式(1)和(2)推算, 由这些杂质置换出来的铅浓度尚不抵晶体中实际存在的散射颗粒浓度. 此外, 由于整个系统处于一个无氧环境, 所以, 通过上述还原反应来生成单质铅的可能性最大.

3.3 铅颗粒的成核

单质铅被还原出来后, 由于铅的熔点比氟化铅晶体的熔点低, 加之其它杂质离子也在铅熔体中的溶解, 使铅的熔点变得更低. 这样, 在氟化铅晶体的结晶过程中, 铅熔体逐渐被排斥到残余熔体中, 在最后阶段被氟化铅晶体所包裹. 作为熔体, 在表面张力作用下, 其稳定形态一般是球体或椭球体, 但在氟化铅的结晶过程中, 随着固/液界面不断向熔体一侧推进, 铅熔体被挤压或拖拽成蝌蚪状或串珠状, 这就是图 2 中的形态 E.

熔体铅是不稳定的, 随着温度的降低, 它倾向于结晶成具有规则几何多面体的铅晶体. 由于熔体铅的外围全部被氟化铅晶体所包围, 这样 PbF₂ 与 Pb 熔体的界面就成了铅进行非均态核化的晶核. 成核势垒 (ΔG_h) 可表示为^[7]:

$$\Delta G_h = \Delta G^* f(\theta) = \frac{16\pi\gamma_i^2 C}{3(\Delta G_v)^2} f(\theta)$$

上式中的 ΔG^* 为均态核化的核化势垒, 显然, 与 ΔG^* 相比, ΔG_h 多出了一个 $f(\theta)$ 因子, 它是一个与新生晶核在界面上的润湿程度(用润湿角 θ 来表示)有关的量:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$

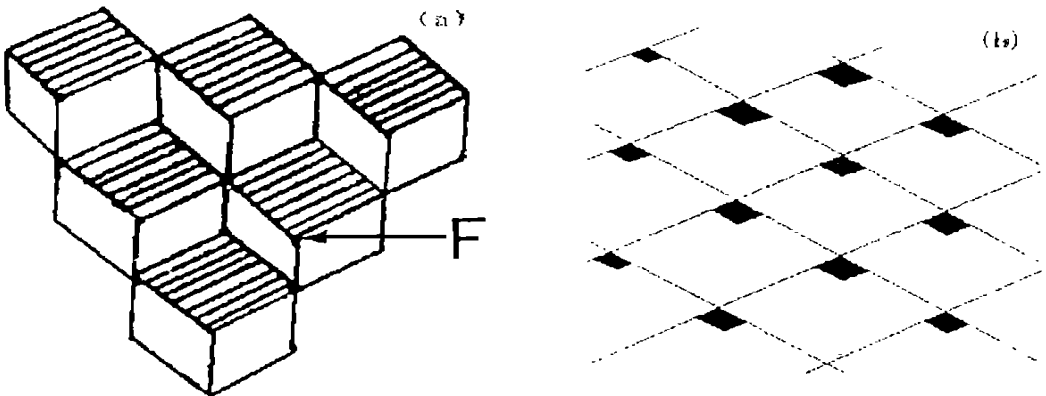


图 5 氟化铅晶体中 (111) 面上的 $[\text{PbF}_8]$ 正六面体 (a) 与散射颗粒的分布方位 (b) 示意图

Fig. 5 Scheme of $[\text{PbF}_8]$ hexahedrons on (111) face (a) and the distribution directions of scattering particles in PbF_2 crystal

当润湿角 $\theta=0^\circ$ 时, $\cos\theta=1$, $f(\theta)=0$, 核化势垒 (ΔG_h) = 0, 此时最有利于成核作用的进行. 但并非氟化铅晶体的任何晶面都能被金属铅完全润湿 (即满足 $\theta=0^\circ$). 由于 PbF_2 与 BaF_2 同属萤石结构, 根据 BaF_2 晶体中的负晶形成机理^[9], 只有在其 (111) 面上, 由于存在相邻的 F^- 离子面网 (图 5 (a)), 而显示弱的负电性, 很容易吸附阳离子杂质, 对于 Pb 离子的附着和成核最为有利. 在实际生长过程中, 由于受 (100) 和 (010) 晶面的阻挡, 所以从熔体中形成单质铅晶粒总是先沿着氟化铅晶体的 (100) 或 (010) 面网发育出一组最规则的晶面, 从而形成如图 5 (b) 所示的分布格局.

3.4 铅颗粒的演化

纵观这些散射颗粒的形态和分布格局, 它们具有比较明显的递进演化特征. 首先, 最初从熔体中还原出来的铅熔体因来不及从容结晶, 其形态很不规则 (图 2e). 若晶体的降温速度不是很快, 被包裹的熔体铅便沿着结晶势垒最小的 (111) 面上成核并不断长大. 表现为散射颗粒的平直边 (面) 数由一个增加到两个, 具有三角形特征 (如图 2b). 之后, 三角形颗粒中与顶点相对的那个凸向外的边在得到充分的物质供应和充裕的结晶时间条件下, 也会发育成两组规则的晶面, 并逐步演化成四边形 (图 2c) 或五边形 (图 2d). 与平直界面相比, 弯曲界面的能态较高, 所以散射颗粒的最稳定形态应该是菱形.

至于存在于各颗粒内部的气孔 (图 2b、e) 则很可能是熔体铅在结晶过程中留下的剩余空间. 由于熔体铅的密度低于晶体铅, 所以, 当从熔体铅转化成晶体铅时, 原先被熔体铅所占据的空间肯定会有剩余, 而熔体铅的结晶过程又是从外到内进行的, 这样, 多余的空间便保留在铅颗粒的内部. 金属铅具有唯一的立方面心格子^[8], 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 可能的单形有八面体、立方体、六八面体、三角三八面体、四角三八面体、四六面体和菱形十二面体等, 从散射颗粒的面角关系来看, 这里的单质铅可能具有八面体或立方体形态, 照片中的菱形颗粒不过是八面体或立方体某一侧面的投影而已.

由于铅原子之间是靠金属键结合在一起, 故具有比较强的金属光泽、不透光并对入射到晶体中的光有强烈的散射或反射作用, 在宏观上表现为一颗颗闪闪发亮的散射中心. 然而, 由于单质铅很容易被氧化, 所以一旦暴露于空气之中, 便很快被空气中的氧在其表面氧化出一层氧化铅薄膜, 使其失去金属光泽, 用 EDS 分析时, 测到的组份多数是铅的氧化物, 只有个别点才是铅单质. 在显微镜下表现为一颗颗黑色或黑褐色的散射颗粒. 又因金属铅具有很强的延展性, 暴露在晶体表面的金属铅在加工过程中受到刀具或磨盘的拖拽和扭曲, 变成无规则形.

散射颗粒总的演化过程如图 6 所示.

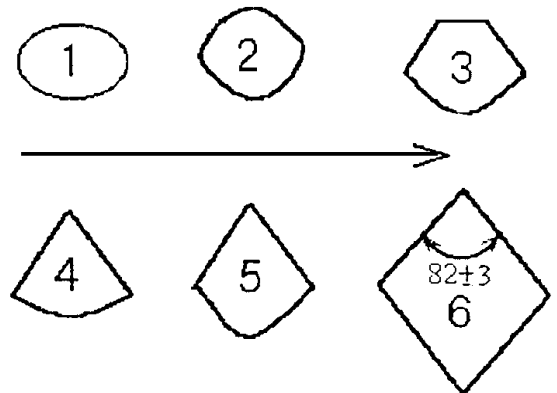


图 6 散射颗粒各形态之间的演化示意图

Fig. 6 Scheme for the evaluation process of various shapes of scatter particles

参 考 文 献

- 1 Williams W S C, Caplan H S. *Nature*, 1957, **17**: 1185-1186
- 2 Dally E B, Hofstadter R. *The Review of Scientific Instruments*, 1968, **39**: 658-659
- 3 Anderson D E, *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1990, **A 290**: 385-389
- 4 Appuhn R D, *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1994, **A 350**: 208-215
- 5 沈定中等 (SHEN Ding-Zhong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (1): 12-16
- 6 伏尔斯基 A, 谢尔吉耶夫斯卡娅 E 著. 冶金过程理论. 北京: 科学出版社, 1987
- 7 闵乃本著. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1982
- 8 郝润蓉等. 无机化学丛书, 第三卷. 北京: 科学出版社, 1988
- 9 华素坤, 仲维卓. 人工晶体学报, 1992, **21** (2): 131-136

Scattering Particles in Lead Fluoride Crystals

REN Guo-Hao SHEN Ding-Zhong WANG Shao-Hua YIN Zhi-Wen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Based on the observation with optical microscope and analysis by EDS of electron microprobe and scan electron microscope, the scattering particles existing in lead fluoride crystals were firstly confirmed to be lead metal. Their shapes are characterized by gradually evolving from irregular shape to diamond shape. There is a face which direction is always parallel to the (100) face of PbF_2 crystal. It was suggested that the scattering particles are formed from the following process: reduction of lead metal, inclusion of melt, nucleation and solidification along some direction of PbF_2 crystal.

Key words PbF_2 crystal, scattering particle, lead metal