

氟化铅晶体中针状缺陷的成因研究

任国浩 沈定中 王绍华 邓 群 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要 利用光学显微镜观察了存在于立方氟化铅晶体中的针状结构缺陷。根据 XRD, EM PA 和透射光谱测试以及原料的 XRD 和 DTA 特征, 认为这种针状结构缺陷属于斜方氟化铅。对试样的退火实验证实, 在高于氟化铅相变温度的条件下退火若干小时可以有效地消除这种缺陷。在上述基础上提出针状缺陷的形成与热应力作用下部分 β -PbF₂ 向 α -PbF₂ 的相转变有关, 而针状缺陷的消除则被归因于退火后热应力的释放和在高于 365 °C 温度下 α -PbF₂ 向 β -PbF₂ 的相转变。

关键词 氟化铅, 针状缺陷, 退火, 相转变

中图法分类号 O 77

立方氟化铅晶体是一种重要的超离子导体和 Cherenkov 辐射体。当其作为 Cherenkov 辐射材料应用时, 由于 Cherenkov 辐射的光子数 (dN) 与光波波长 (λ) 之间存在有如下关系^[1]

$$dN \propto d\lambda / \lambda^2$$

即相应于波长为 λ 的辐射能量 (dN) 是波长 (λ) 的连续函数, 并随 λ 的减小而很快地增大。换句话说, Cherenkov 辐射光主要集中在紫外区。因此, 为了使光电倍增管能够接收到尽可能多的 Cherenkov 辐射光, 必然要求 Cherenkov 辐射材料对紫外光有尽可能高的透过率。实验研究表明, 用掺脱氧剂 Bridgman 方法生长的氟化铅晶体的吸收边最短可达 245 nm, 透过率可达 80% 以上^[2]。然而, 若生长的氟化铅晶体中含有针状缺陷, 则其透过率将大大降低, 吸收边也有一定的红移^[2]。1983 年, 美国加州大学 Walker^[3] 等曾在高倍光学显微镜下发现氟化铅晶体中存在有异常的针状结构缺陷 (needle like structural defects), 这种缺陷的尺寸、含量和分布随温度的升降而在 625 K 温度附近呈现可逆变化, 联系到借以解释氟化铅晶体热容和电导率异常的 F⁻ 亚晶格熔融模型, 随即把这种针状结构缺陷归因于亚晶格熔融温度下由中性铅原子簇退火而引发的晶格应变。本工作对 Bridgman 方法生长的氟化铅晶体中的针状缺陷进行了结构测试和成分分析, 发现这些针状缺陷的产生与氟化铅晶体在热应力作用下的同质多象转变有关, 并通过高温退火, 有效地消除了这种缺陷。

1 实 验

以溶液法制备纯度为 99.99% 的氟化铅粉末为原料, 用日本 RAX-10 型转靶 X 射线衍射仪和德国 NETZSCH STA429 型差热分析仪测量了晶体和原料的 XRD 谱及 DTA 曲线。按

照文献 [2] 中所述的掺脱氧剂和非真空坩埚下降法进行晶体生长。晶体出炉后, 依次从晶体生长的开始端至结束端分别沿平行其生长方向和垂直其生长方向上切取若干个厚度为 3 mm 的薄片, 磨平、抛光后, 放在 JENA 偏光显微镜下进行观察。用 EMPA-8750 型电子探针对晶体中的针状缺陷做了微区成分分析。晶体的透射光谱是在 Shimadzu UV-265 Spectrophotometer 上测量的。退火实验是在 Muffle 炉中进行的, 采用镍铬-镍硅热电偶测温, 继电器控温。

2 结 果

肉眼看去, 针状缺陷呈一丝丝的针状或芒状在晶体中分布, 延伸方向与晶体的生长方向呈锐角相交。用 X 射线定向仪测得这些针状缺陷在氟化铅晶体中的延伸方向为 $[111]$ 和 $[110]$, 它们在空间交织成网格状。在单偏光镜下, 这些包裹体的颜色与基体的颜色相同, 即都是无色透明的, 因而难以区分。只有在正交偏光镜下, 由于针状缺陷显示一级灰白干涉色, 与全消光的立方氟化铅晶体呈现出明显的反差(图 1)。载物台旋转一周, 有 4 次明暗交替现象。

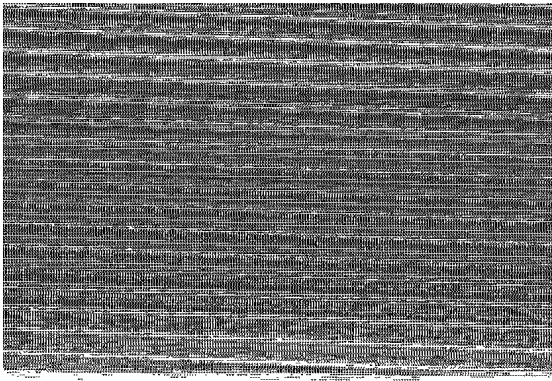


图 1 氟化铅晶体中的针状缺陷

Fig. 1 Needle-like defects in PbF_2 crystal
(perpendicular polarization microscope,
 12.5×8)

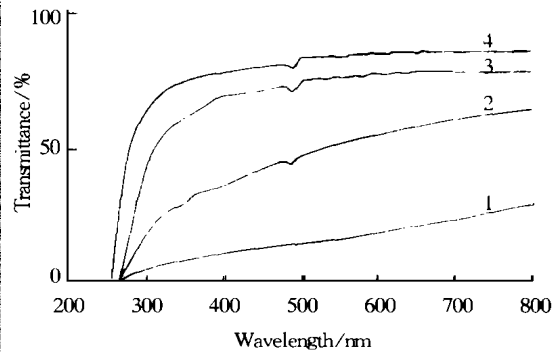


图 2 氟化铅晶体的透过率曲线

Fig. 2 Transmittance curves of PbF_2 crystal ($L = 160 \text{ mm}$)

1: Crystal 1 which with needle-like defects; 2: Crystal 1 quenched during annealing; 3: Crystal 1 cooled slowly during annealing; 4: Crystal without needle like defects

晶体的透射光谱表明, 含有针状缺陷的晶体, 其透光率大大低于无针状缺陷的晶体, 尤其是随着波长的变短, 透光率直线下降(图 2 中曲线 1)。电子探针对针状缺陷所做的微区分析表明, 出现针状缺陷的部位与其周围的背景之间没有明显的组分差异, 二者的成分都是铅, 且计数率几乎完全相同。在晶体的 XRD 谱图中可以发现, 除了存在有立方氟化铅晶体的衍射线之外, 尚有另外一些强度较弱的衍射线(图 3), 经鉴定, 这些衍射线属于斜方氟化铅。通过在试样中掺入一定含量的硅粉对各衍射线标定后测得立方相的晶胞参数 $a = 5.9384 \text{ \AA}$, 斜方相的晶胞参数 $a = 6.4435 \text{ \AA}$, $b = 3.9002 \text{ \AA}$, $c = 7.6511 \text{ \AA}$, 这些参数与 JCPD 卡片中的数据完全一致。同时测得斜方相在整个试样中的质量分数约为 $10\% \sim 20\%$ 。

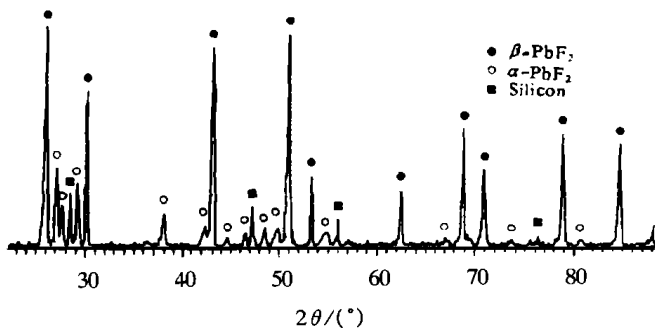


图 3 含有针状缺陷氟化铅晶体的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of lead fluoride crystal with needle-like defects

3 讨 论

3.1 针状缺陷的组成

氟化铅晶体的透射光谱表明,当晶体中含有针状缺陷时,晶体的透光率大幅度降低(图 2)。这就是说,存在于晶体中的针状缺陷对入射光线有强烈的散射作用,这种散射作用反映出针状缺陷与其背景在折光率上存在有较大差异,因而推断二者是两种不同性质的物质。从偏光显微镜下可以清楚地看出,具有立方对称结构的 β - PbF_2 基体在正交偏光镜下是全消光的,而针状缺陷则呈现一级灰白干涉色(图 1)。虽然不能从镜下确定其具体晶系,但可以肯定针状缺陷在结构上完全不同于立方的 β - PbF_2 基体,即这种针状物不是一种均质体,而是一种非立方对称的结晶体。由于从电子探针的分析结果上又看不出这两者在组分上的区别,说明针状缺陷至少在主要组分上与其基体是相同或相似的。试样的 XRD 图(图 3)有力地证明,立方氟化铅晶体中含有少量的斜方氟化铅(α - PbF_2)。这就是说,针状缺陷与立方氟化铅基体之间实质上是一种同质多象关系。

3.2 高温退火对针状缺陷的影响

原料的 XRD 测试结果表明,其结构为单一的斜方氟化铅结晶体(图 4)。在室温至 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 范围内所测得的 DTA 曲线上(图 5)存在有两个明显的吸热谷,一个在 365 $^{\circ}\text{C}$;另一个在 685 $^{\circ}\text{C}$ 附近。已知 365 $^{\circ}\text{C}$ 附近的吸热谷是由于晶体结构发生了 α - $\text{PbF}_2 \rightarrow \beta$ - PbF_2 相变而引起的吸热效应^[4],该温度受原料粒度和加热速度的影响而变化于 300 ~ 380 $^{\circ}\text{C}$ 之间^[5]。685 $^{\circ}\text{C}$ 附近的吸热谷则是因原料熔化而造成的吸热效应,同时,热质量损失曲线(TG)在越过这一温度点后开始骤然下降,说明晶体开始熔化,组分强烈挥发。只是这一温度比文献中报道的氟化铅晶体熔点(822 $^{\circ}\text{C}$)低得多,这很可能是由于氟化铅被加热至高温时发生氧化作用所致。

按照 DTA 曲线所提供的温度信息,只要温度高于 365 $^{\circ}\text{C}$,就可以实现 α - $\text{PbF}_2 \rightarrow \beta$ - PbF_2 相变。根据上述观察和分析不难推测,如果存在于氟化铅晶体中的针状缺陷确实属于斜方氟化铅晶体,则把含有这种缺陷的晶体加热至 365 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度并保温一定的时间,这种针状缺陷应该消失。于是在缺氧条件下,对含有针状缺陷、规格为 10 mm \times 10 mm \times 3 mm 的氟化铅晶体进行退火实验。退火条件为 380 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 6 h,然后切断电源,令试样随炉自然冷却。退火后的试样经抛光后进行透光率测试。结果表明,试样中的针状缺陷几乎完全消失,晶体变

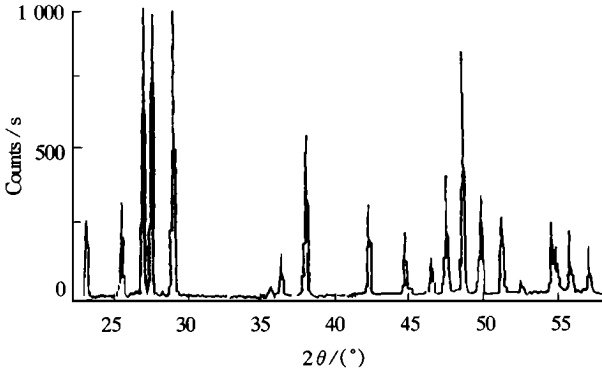


图 4 氟化铅原料的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD pattern of lead fluoride raw material

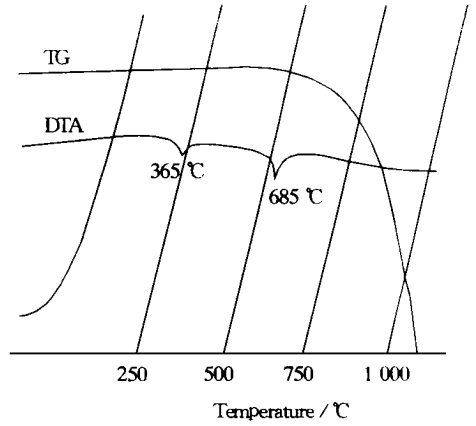


图 5 氟化铅原料的差热分析和热质量损失曲线

Fig. 5 DTA and TG curves of PbF_2 raw material

得清澈透明,透光率大幅度增加(图 6 中曲线 1)。在对大尺寸晶体所做的退火实验中也观察到了完全相同的现象(图 2 中曲线 1~3),只是大晶体需要的退火时间比小晶体长一些。为确定不同退火制度对针状缺陷的影响,分别在高于、低于相变温度以及采用淬冷和缓慢降温两种方式对氟化铅晶体进行退火实验。结果发现,在低于相变温度下退火(如 $300 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$),无论保温时间多长,也无论冷却速度的快慢,均不能使针状缺陷消失。若在高于相变温度下退火(如 $380 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$),基本上都可使针状缺陷消失,特别是缓慢降温时,则图 1 中所示具有白色干涉色的针状条带全部转化为与背景一样的黑色(即完全消失);若退火后的降温方式为淬冷,试样中的针状缺陷虽然可以消失,但在正交偏光下观察不是完全消失,而是不均匀消光,当旋转载物台时,有微弱的明暗变化,完全消光的区域随载物台的旋转而旋转,只是强消光区与弱消光区没有明显的界限。这种现象在地质学上被称为波状消光,它是晶体在应力作用下局部区域发生不均匀形变的典型特征。若这种应力达到一定的强度,则第一次退火时已经被退去的针状缺陷(图 2 中曲线 3)在第二次退火时还会再次出现,而且出现在试样中心部位的针状缺陷要远远多于试样的周边区域,同时透光率也转而降低(图 2 中曲线 2)。

3.3 针状缺陷的形成机理

从上面的退火实验可以看出,要完全消除 PbF_2 晶体中的针状缺陷,至少需要满足两个条件:一是高于相变点的退火温度;二是退火后的降温速度。由 DTA 曲线(图 5)可知, $365 \text{ }^\circ\text{C}$ 是氟化铅晶体的相变温度,针状缺陷在高于此温度下退火后消失;在低于此温度下退火却依然存在,由于温度的作用是促使 $\alpha\text{-PbF}_2 \rightarrow \beta\text{-PbF}_2$,导致晶体内由两个相融合为一个相,这从反面证明了针状缺陷的确属于斜方氟化铅。类似的现象在氟化铅晶体的激光散射实验中也观察到^[3]。当含有针状缺陷的氟化铅晶体被加热到 625 K (约 $352 \text{ }^\circ\text{C}$)以上的温度时,晶体对激光的散射强度骤然降低;当从高温冷却到这一温度时,晶体对激光的散射强度又骤然升高,与这一骤然变化相对应的是针状缺陷的消失(加热时)或再现(冷却时)。而一定的降温速度则反映出 $\alpha\text{-PbF}_2$ 的生成或消失还与晶体中的热应力有关。因为降温速度越快,晶体中的热应力越大,相反,热应力越小。

据研究, PbF_2 晶体在室温下既可以以斜方相($\alpha\text{-PbF}_2$)存在,也可以以立方相($\beta\text{-PbF}_2$)

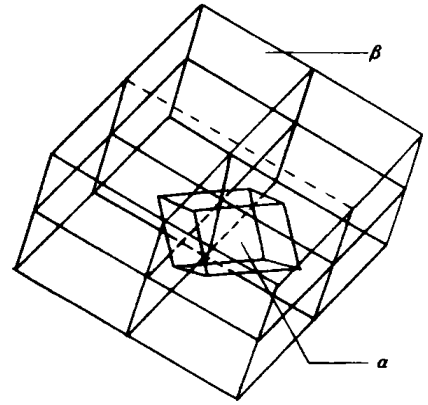
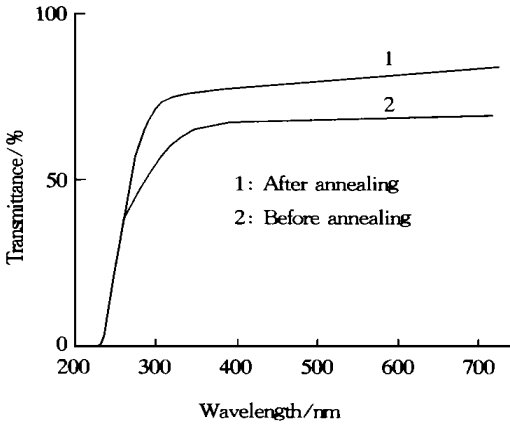


图 6 氟化铅晶体在退火前后的透过率曲线

图 7 α -PbF₂ 晶胞在 β -PbF₂ 基体中的析晶位置示意图

Fig. 6 Transmittance curves of crystal before and after annealing at 380 °C for 6 h ($L=3$ mm)

Fig. 7 Scheme of mutual position of α -PbF₂ cell in β -PbF₂ matrix

存在,前者具有萤石结构,Pb的配位数是8;后者为PbCl₂结构,Pb的配位数是9^[6].从高温熔体中结晶出来的一般都是 β -PbF₂,但在一定的压力或应力作用下, β -PbF₂能够转变成 α -PbF₂.例如,Kennedy^[7]等曾发现当压力超过40 kPa时会发生 β -PbF₂→ α -PbF₂转变,甚至对 β -PbF₂粉末进行一定时间的机械研磨也可导致 α -PbF₂的形成^[8],Samara^[5]和Lorenzana^[9]曾测得实现这一转变所需的压力为400 MPa.当压力进一步升高到14.7 GPa时, α -PbF₂还会转变成结构更加稳定的 γ -PbF₂,尽管 γ 相的结构尚不清楚,但它的Raman散射谱与 α -PbF₂的非常相似.这些实验表明, β -PbF₂结构在高压下是不稳定的,在压力作用下,它会转变成配位数更高、密度更大的 α -PbF₂.在转变过程中,新相(α -PbF₂)的析晶方位与基体(β -PbF₂)的(111)面关系密切^[10],在沿[111]方向受到弹性形变作用后,会沿基体的[111]方向析出一个 α -PbF₂薄层(图7).在用Bridgman方法生长 β -PbF₂晶体时,随着坩埚下降距离的不断增大,位于低温区的晶体体积越来越大,从坩埚表面散失的热量也越来越多,而晶体内部的温度依然较高.这样,由于表面冷却收缩而在晶体的内部产生一个压应力,当该应力达到或超过 β -PbF₂→ α -PbF₂的相转变压力时,即出现由 α -PbF₂晶相组成的针状缺陷.当把含有针状缺陷的 β -PbF₂晶体放在380 °C下进行退火处理时,由于晶体内部热应力的释放而使 α -PbF₂的存在条件消失了,同时,这一退火温度又高于 α -PbF₂→ β -PbF₂的相变温度,结果使 α 相转变为 β 相,表现为针状缺陷的消失及透过率的大幅度提高.

当然,针状缺陷的形成除了与生长工艺有关外,还与原料的纯度,特别是与含氧阴离子的作用有关,详见另文.

4 结 论

(1) 存在于立方氟化铅晶体中的针状缺陷属于氟化铅晶体的斜方相.

(2) 针状缺陷的出现可归因于部分 β -PbF₂ 在热应力作用下相变为 α -PbF₂ 并沿 β -PbF₂ 基体的[111]和[110]方向呈针状分布。

(3) 在 365 °C 以上的温度下退火若干小时, 可以消除这种针状缺陷。退火效应可解释为热应力的消除及 α -PbF₂ \rightarrow β -PbF₂ 的相转变。

参 考 文 献

- 1 Yoshimura Yoshio, Maki Akihiko. New lead glass for Cherenkov counters. Nuclear Instruments and Methods, 1975, 126: 541 ~ 547
- 2 沈定中, 袁湘龙, 张黎星, 等. 大尺寸氟化铅晶体的生长. 硅酸盐学报, 1995, 23(6): 667 ~ 672
- 3 Walker W C, Zenglie Wu, Findley P F. Annealing of unique structural defects in crystalline PbF₂ near the sublattice melting temperature. Solid State Ionics, 1983, 11: 105 ~ 108
- 4 Auffredic J P, Coupe R, Louer D. Calorimetric and X-ray diffraction studies of mechanically activated α -PbF₂ in relation to its conversion into β -PbF₂. J Mater Sci, 1985, 20: 2119 ~ 2127
- 5 Samara G A. Pressure and temperature dependence of the ionic conductivity of cubic and orthorhombic lead fluoride. J Phys Chem Solids, 1979, 40: 509 ~ 522
- 6 Schoonman J, Dirksen G J, Blasse G, et al. Anisotropic conductivity of PbFCl. J Solid State Chem, 1973, 7: 245 ~ 249
- 7 Kennedy J H, Miles Ronald, Hunter James, et al. Solid electrolyte properties and crystal forms of lead fluoride. J Electrochem Soc: Electrochemical Sciences and Technology, 1973, 120(11): 1441 ~ 1446
- 8 Goff J P, Hayes W, Hull S, et al. Neutron powder diffraction study of the fast ion transition and specific heat anomaly in β -lead fluoride. J Phys: Condens Mater, 1991, 3: 3677 ~ 3687
- 9 Lorenzana H E, Klepeis J E, Lipp M J, et al. High pressure phase of PbF₂: a joint experimental and theoretical study. Phys Rev B, 1997, 56(2): 543 ~ 551
- 10 Shmyt'ko I, Savchenko I B, Klassen N V, et al. Structure characteristics of cubic and orthorhombic phases of high density scintillators from 4.2 ~ 300 k. In: Marvin J, Weber P L, Ruchti R C, et al ed. Material Research Society Symposium Proceedings, Scintillators and Phosphor Materials. Pittsburgh Pennsylvania: Material Research Society, 1994. 143 ~ 148

STUDY ON THE ORIGIN OF NEEDLE-LIKE DEFECTS IN LEAD FLUORIDE CRYSTAL

Ren Guohao Shen Dingzhong Wang Shaohua Deng Qun Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT Needle-like structural defects existing in cubic PbF₂ crystal were observed with optical microscope. They distribute along [111] and [110] direction of β -PbF₂ matrix. By means of XRD, EMPA, transmission spectra as well as XRD and DTA characteristics of the raw materials, these defects are proposed to be orthorhombic PbF₂. Annealing experiments on the sample confirm that these defects can be eliminated effectively when the temperature is over the phase transition temperature. So the mechanism on the forming of these defects can be explained to be β -PbF₂ changes from cubic to orthorhombic phase at thermal strains. And the disappearing of needle-like defects after annealing is ascribed to the release of thermal strain and phase transition from α -PbF₂ to β -PbF₂ when the temperature is over 365 °C.

KEY WORDS lead fluoride, needle-like defect, annealing, phase transition

Received: March 25, 1998.

Correspondent: Ren Guohao, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050.