

氟化铅晶体中包裹体的显微观察与分析^{*}

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 201800)

提要: 本文根据偏光显微镜观察, 把存在于立方氟化铅晶体中的包裹体分为三种类型: 针状包裹体、板状包裹体和无规则形包裹体。根据 EDS 成分分析和 XRD 结构测定, 认为针状包裹体的组成为铅的氧化物和氟氧化物, 板状包裹体和无规则形包裹体为氟化铅的斜方相。针状包裹体是由于原料中的 PbO 杂质引起组分过冷而造成氧化铅和氟氧化铅小颗粒的定向排列。如果氧化物杂质含量不是很高, 则通过掺入过量脱氧剂、提高固液界面处的温度梯度和降低下降速度, 可以比较有效地减少甚至消除晶体中的针状包裹体。

关键词: 氟化铅晶体, 包裹体, 组分过冷, 闪烁晶体

Micro Observation and Analysis on Inclusions in PbF₂ Crystal

Ren Guohao Shen Dingzhong Wang Shaohua Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 30 September 1997, accepted 15 December 1997)

Abstract

Based on the observation with polarizing microscope, the inclusions in cubic PbF₂ crystals are classified as three types: needle-like, tabular and irregular shape inclusions. EDS and XRD analysis suggested that the needle-like inclusions are lead oxide and lead fluoro-oxide, another two types of inclusions are orthorhombic lead fluorides. The needle-like inclusions are formed through constitutional supercooling due to the contamination of oxygen or lead oxide impurities in the raw materials. This type of inclusion could be avoided or reduced by doping with deoxidant, increasing temperature gradient near the interface between the crystal and the melt as well as slowing down the rate of crystal growth if the contents of oxide impurities are not very high.

Key words: PbF₂ crystal, inclusions, constitutional supercooling, scintillator crystal

1 引言

早在 1968 年 Dally 和 Hofstader 就指出, 立方氟化铅晶体是一种 Cherenkov 辐射材料^[1]。它具有密度高、辐射长度短、透光范围可延伸至紫外等优点, 在实验高能物理和核技术领域有着广泛的应用前景。但长期以来, 生长氟化铅晶体的工艺问题未能很好解决, 生长出的晶体不

本文 1997 年 9 月 30 日收到, 1997 年 12 月 15 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目, 批准号: 59272071

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

是颜色发黄就是尺寸太小, 或者开裂严重^[2], 以致其应用局面一直未能打开。90年代初, 由于采用了脱氧剂非真空坩埚下降法, 才生长出了大尺寸高质量的氟化铅晶体^[3]。然而, 由于受内外因素的影响, 生长出的氟化铅晶体中时常会出现一些针状包裹体, 这些包裹体对晶体的各种物理性质危害极大。首先, 包裹体的存在会引起光的慢散射, 从而大大降低晶体对光的透射率和光输出。其次, 由于包裹体的存在破坏了晶格点阵的周期性规律, 在晶体内部造成大量的位错和界面, 容易引起晶体开裂。再者, 由于包裹体在晶体中的不均匀分布导致晶体的发光效率也呈不均匀分布。因此, 有必要弄清这些包裹体的性质和成因, 以便找到有效措施予以消除。

2 实 验

以溶液法制备的纯度为 4N 的斜方氟化铅粉末为原料, 采用文献^[3]中所述的脱氧剂非真空坩埚下降法生长工艺进行晶体生长。晶体出炉后, 在包裹体分布最为密集的结晶结束端, 沿平行其生长方向和垂直其生长方向上分别切取若干个厚度为 0.03mm 的超薄片, 抛光后进行显微观察和分析。

3 包裹体的分布特征

利用前东德 CARL ZEISS 公司生产的 JENA 偏光显微镜对生长出的氟化铅晶体进行显微观察, 发现这些包裹体既不呈气态, 也不呈液态, 而是一些具有以下特征的固态包裹体。

3.1 针状包裹体

这类包裹体宏观上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包裹体在氟化铅晶体中的主要延伸方向为 $[111]$ 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, 由于包裹体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 1a)。载物台旋转一周, 有四次明暗交替现象。



Fig. 1 Needle-like and tabular inclusions in PbF_2 crystal

(a)The two main extending directions of needle-like inclusions; (b)SEM picture of needle-like inclusions)

在扫描电镜下可以看出, 这些针状包裹体为一系列粒径为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$, 结晶程度较低, 形似圆形、椭圆形或其它不规则形的小包裹体沿一维方向排列成直线的结果(图 1b)。在局部区域, 尚可看到这些小包裹体呈曲线排列的现象。

这类包裹体在晶体中的含量最高, 尤其是在晶体生长的后期阶段, 而在生长初期, 其含量相对较低, 甚至不出现。

3.2 板状包裹状

单体的形状非常规则, 近似于一个平行四边形, 与氟化铅基体的界限清晰分明(图 1a 和图 2a, 2b, 2c)。单偏光镜下显示有多色性: 蓝紫色—无色。正交偏光镜下为一级灰白干涉色。这些平行四边形包裹体经常沿一定的结晶方位聚合成一个更大的平行四边形集合体(图 2a)或者相互交错开一定的角度沿一定的方向排列成雁列状(图 2b, 2c)。

板状包裹体在氟化铅晶体中的含量虽然不及针状包裹体多, 但个体大、形状规则、结晶程度高, 对氟化铅晶体的性质有较大的影响。

3.3 无规则形包裹体

这类包裹体的形状很不规则, 边缘参差不齐, 但与基体的界限仍很清晰分明。在正交偏光镜下, 干涉色呈斑驳的黄绿色, 分布很不均匀, 具有明显的多晶聚合特征(图 2d)。此类包裹体在晶体中比较少见。

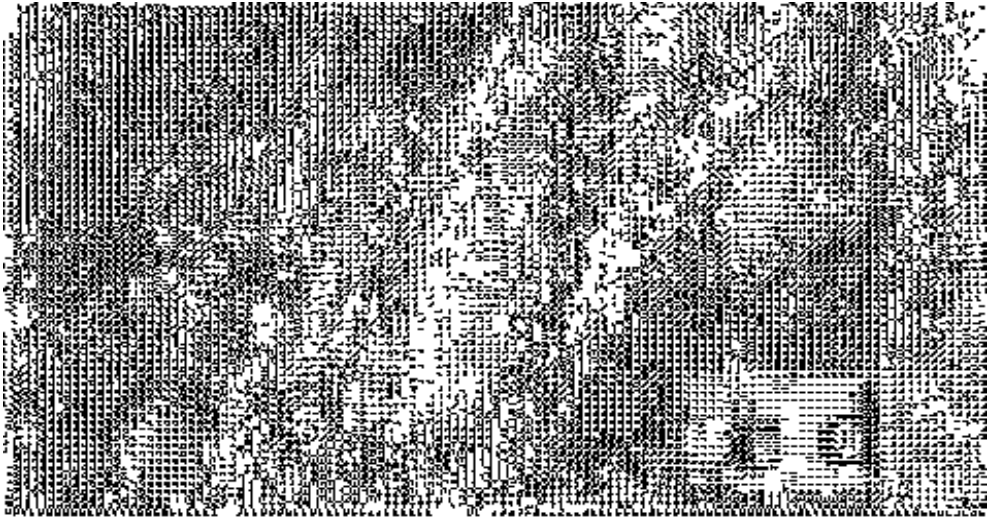


Fig. 2 Tabular inclusions and irregular shape inclusions under polarization microscopy
(a) Aggregate tabular inclusions; (b), (c) Tabular inclusions ranged in parallel; (d) Irregular inclusions. (12.5×8)

4 测试分析与讨论

4.1 针状包裹体的成分与成因分析

用装配有 Link ISIS DES 的 KYKY-2000 型扫描电镜对第一类包裹体进行了 EDS 成分分析(表 1), 结果表明, 构成针状包裹体的那些小颗粒的组成元素主要是 Pb 和 O (如点 1 和点 2), 大多数测试点还含有 F (如点 3, 4, 5, 6, 8), 只有个别点含有少量的 Al (如点 7)。

Table 1 EDS composition analysis of needle like inclusions in PbF_2 crystals

Test point		1	2	3	4	5	6	7	8
O	wt %	65.97	13.64	4.14	7.70	7.21	0.34	35.62	5.26
	atm %	96.17	67.16	18.75	32.23	28.27	1.83	63.68	23.42
Pb	wt %	34.03	86.36	82.10	80.46	78.24	85.67	34.38	81.79
	atm %	3.83	32.84	28.73	26.02	23.68	35.30	5.31	28.10
F	wt %			13.76	11.84	14.55	13.99	7.97	12.94
	atm %			52.52	41.75	48.05	62.87	12.00	48.48
Al	wt %							17.93	
	atm %							19.01	

已知由 Pb、O、F 元素构成的化合物有氧化铅、氟氧化铅或氟化铅。从电荷平衡的角度分析, 这里的铅有一部分已经氧化成高价铅, 如点 1 的组成实际上已很接近 PbO_2 。说明这些包裹体的形成与氧或氧化铅的参与有关, 氧的作用使部分氟化铅转变成氧化铅或氟氧化铅。

为验证这一认识的正确与否, 我们在批号分别为 1 和 2 的两批原料中掺入不同含量的脱氧剂, 生长出的晶体经切割、抛光后, 用岛津 UV-65 型分光光度计测量其透光率曲线(图 3)。结果表明, 当脱氧剂的掺量比较低时, 包裹体的含量较多, 表现为透光率较低(见图 3 中的曲线 1L 和 2L); 而当脱氧剂的掺量比较高时, 包裹体的含量明显减少, 甚至完全消失, 表现为透光率的大幅度增加(图 3 中的曲线 1H 和 2H)。由于脱氧剂的作用是夺取系统中能够与铅发生反应的氧或者是已经与铅结合的氧, 抑制了氧化铅和氟氧化铅等化合物的生成, 从而有利于氟化铅单一晶体的结晶作用。所以, 系统中氧的存在是产生针状包裹体的主要原因。

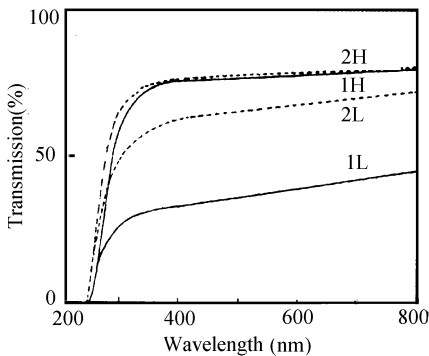


Fig. 3 Transmission of PbF_2 crystals(1, 2: number of raw materials; L/H: deoxidant content was low or high)

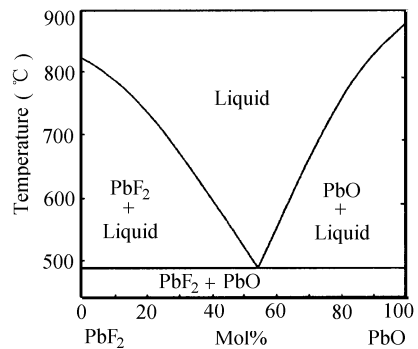


Fig. 4 Binary phase diagram of PbF_2 - PbO

相图研究表明^[4], PbF_2 - PbO 构成一个具有低共结点的简单二元系统(见图 4)。对于氟化铅晶体来说, 即便含有非常少量的氧化铅杂质, 也会使其结晶温度大大降低, 而体系中每结晶出一定数量的氟化铅, 又会导致固-液界面上靠液体一侧氧化铅含量的升高, 从而形成一个富含氧化铅的溶质边界层。边界层内氟化铅的结晶温度随体系中氧化铅含量的升高而降低, 由此引起组分过冷。出现组分过冷后, 原先平坦的固液界面转变为胞状界面, 在较大的过冷度驱

动下, 胞状界面向熔体中推进。随着氟化铅晶体的不断生长, 从界面前沿不断排泄出富含氧化铅的熔体, 它们被挤到胞状界面之间的沟槽内, 形成一条条富含氧化铅的过冷熔体带, 当系统温度降低到与这些过冷熔体凝固点相一致的温度时, 便从这些熔体中迅速结晶出许多氧化铅或氟氧化铅小晶粒, 并在胞状界面之间排列成线状或针状, 这就是在氟化铅晶体中分布最广的针状包裹体。由于这些包裹体是在过冷条件下析出的, 表现为结晶程度低, 粒径细小, 形状不规则等特点。从 $\text{PbF}_2\text{-PbO}$ 相图中还可看出, 随着氟化铅结晶作用的连续进行, 熔体中氧化铅的含量不断升高, 因而造成针状包裹体的含量在结晶的后期阶段越来越多。

根据工艺参量和物性参量对组分过冷的影响作用, W. A. Tiller 等推导出扩散传质情况下产生组分过冷的临界条件^[5]:

$$\frac{G}{v} \leq \frac{m C_i (k_o - 1)}{D k_o}$$

式中: G 为固液界面处的温度梯度, v 为晶体生长速度; 式子右边为溶液的物性参量, C_i 、 D 、 k_o 分别为溶质在熔体中的平均浓度, 扩散系数和分凝系数, m 是液相线斜率。对一定的原料而言, 物性参量通常是不变的。因此要克服组分过冷现象, 在工艺上所能采取的措施就是设法增加式子左边的值, 即提高熔体—晶体界面处的温度梯度或降低坩埚的下降速度。以促使杂质向熔体一侧排放, 表 2 列出了不同工艺条件下氟化铅晶体中针状包裹体的分布情况。

Table 2 Distribution of needle-like inclusion under different conditions

Crucible downward rate(mm/h)	Temperature gradient($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)	Distribution of needle-like inclusion
2.0	22	full
	40	< 1/10
1.0	22	~ 1/3
	40	none
0.4	22	none
	40	none

表 2 说明, 降低下降速度和增大温度梯度可有效地降低氟化铅晶体中针状包裹体的含量, 这从侧面也证明了针状包裹体的出现与氧化铅杂质所引起的组分过冷有关。

4.2 板状包裹体的性质与成因分析

在对第二类包裹体(板状包裹体)进行元素分析时发现, 板状包裹体的成分同氟化铅基体没有任何明显的区别。X 射线能谱图中除了 Pb 峰之外, 几乎看不出任何其它元素(见图 5)。已知单质铅只有唯一的立方心格子^[6], 在正交偏光镜下是不透明的。显然, 照片中的包裹体不可能是单质铅。当对其进行 XRD 分析时, 衍射图中除了立方氟化铅晶体之外尚存在有少量的斜方氟化铅衍射线(见图 6)。说明这类包裹体属于斜方氟化铅成分。与溶液中结晶的氟化铅相比^[7], 两者的结晶形态非常相似, 即都为平行四边形板状。由于这类包裹体具有自形程度高、排列规则, 在局部区域同针状包裹体有穿插现象(见图 1), 表明板状包裹体很可能是在立方氟化铅形成之后, 由于发生 $\beta\text{-PbF}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbF}_2$ 同质多象转变而形成的拓扑衍生关系。问题在于常压下上述转变被认为是不可能的, 只有在高达 4.75kbar 的压力下才能实现上述转变^[8]。所以, 这类包裹体的成因还有待进一步研究。

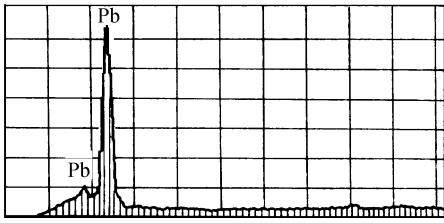
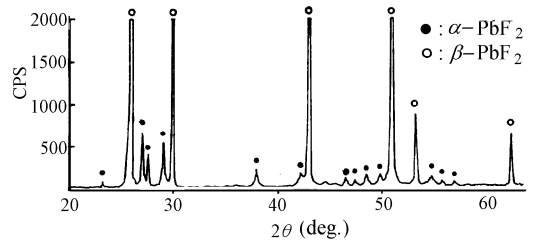


Fig. 5 EMP X-ray energy spectrum of tabular inclusion

Fig. 6 XRD pattern of PbF_2 crystal

至于那些形状很不规则的第三类包裹体(见图 2d 所示), 由于其光学性质类似于第二类包裹体, 尺寸上又大于第一类包裹体, 小于第二类包裹体, 它在本质上仍然属于第二类包裹体, 即斜方氟化铅晶粒。所不同的是, 这类包裹体是以多晶集合体的形式存在。因此推断这类包裹体是早在立方氟化铅晶体结晶之前就已经存在于熔体之中的相变残留物。虽然从热力学上讲, 斜方氟化铅晶体不可能在 365°C 以上的温度下存在, 但从动力学上讲, 任何相变过程都需要一定的时间, 倘若因外界条件所限, 使升温过程中的 $\alpha\text{-PbF}_2 \rightarrow \beta\text{-PbF}_2$ 相变不能充分进行, 原料中的部分 $\alpha\text{-PbF}_2$ 晶体也能以介稳态的形式存在下来, 并被后期结晶的立方氟化铅晶体所包裹。

5 结 论

(1) 存在于立方氟化铅晶体中的包裹体在形态上可以分为三种类型: 针状包裹体、板状包裹体和不规则形包裹体。其中针状包裹体的延伸方向主要是沿着 $[111]$ 方向, 其次为 $[110]$ 方向, 它在结晶后期的含量要高于结晶初期。

(2) 针状包裹体的成分为铅的氧化物和氟氧化物, 而板状包裹体和不规则形包裹体的成分则为氟化铅的斜方相。

(3) 针状包裹体是由于系统中少量氧化铅的存在导致组分过冷而形成的氧化铅和氟氧化铅小晶粒的定向排列。

(4) 增加脱氧剂的掺量、降低下降速度和提高固液界面处的温度梯度可以比较有效地减少晶体中针状包裹体的含量。

参 考 文 献

- [1] Dally E B, Hofstadter R. *Review of Scientific Instruments*, 1968, **39**(5): 658-659
- [2] Anderson D F, et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research*, 1990, **A290**: 385-389
- [3] 沈定中等. *硅酸盐学报*, 1995, **23**(6): 667-672
- [4] Sandonnini C. *Atti Reale Accad. Sci., Torino*, 1914, **22**(1): 959
- [5] 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: 190-207
- [6] 郝润蓉等. *无机化学丛书(第三卷)*, 碳硅锗, 北京: 科学出版社, 1988: 457
- [7] Norikazu Ohtori, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**(3): 666-671
- [8] Mahajan V K, et al. *High Temperature-High Pressures*, 1975, **7**: 325-329