

氟化铅晶体的生长新技术及其 Cherenkov 辐射效应*

沈定中 任国浩

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 201800)

摘要 氟化铅晶体是一种性能优异的 Cherenkov 辐射材料,在实验高能物理领域被用作 Cherenkov 探测器,有广泛的应用前景.但传统的生长方法不仅生长成本高,而且晶体性能差,难以满足实用要求.文章介绍的掺脱氧剂非真空生长新技术既摆脱了真空法中设备投资大和工艺复杂的缺点,而且生长出的晶体性能优越,其透光率、吸收边、透光均匀性、能量分辨率和抗辐照损伤能力均可满足实用要求,处于世界领先水平.

关键词 氟化铅, Cherenkov 效应,晶体生长,非真空

NEW GROWTH METHOD FOR LEAD FLUORIDE CRYSTAL WITH STRONG CHERENKOV EFFECT

SHEN Ding-Zhong REN Guo-Hao

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

Abstract Lead fluoride (PbF_2) crystal is a promising radiation material for use in Cherenkov detectors in high energy physics experiments. Traditionally this crystal is grown in vacuum, which is not only expensive but also causes defects in the crystal. The new method presented in this paper, a modified non-vacuum Bridgman method, is suitable for growing lead fluoride crystals with large size and excellent quality. The crystal characteristics such as transmission, cut-off edge, optical uniformity, energy resolution and radiation hardness, can all meet the needs of application.

Key words lead fluoride, Cherenkov radiation, crystal growth, non-vacuum

1 Cherenkov 效应与 Cherenkov 探测器

1934年,苏联物理学家 Cherenkov 在研究铀盐在 γ 射线照射下出现的荧光现象时发现,放在强放射源附近的透明物体会出现微弱的淡蓝色可见光.后经仔细研究,肯定了这种发光现象与荧光现象及韧致辐射在发光机理上存在着本质上的区别.他在对这一现象做了进一步的实验研究后指出:当快速运动的带电粒子穿过透明介质(其折射率为 n)时,只要粒子速度(v)大于光在其中的传播速度 c/n (c 为光在真空中的传播速度),则会在与入射粒子成 θ 角的方向上发出微弱的可见光.这种光被后人称之为 Cherenkov 辐射^[1].随着 20 世纪 40 年代采用的光电倍增管闪烁探测技术的发展以及随后高能加速器的建成,Cherenkov 辐射才被广泛用来探测高能粒子.1955 年在发现反质子的实验中,首次实现了

Cherenkov 辐射探测器.1974 年,丁肇中小组在 BNA 实验室发现能量为 3.1 GeV 的 J 粒子所用的双臂谱仪中也采用了 6 个大型的气体阈式 Cherenkov 辐射探测器.近年来,随着实验高能物理和高能加速器的迅速发展,Cherenkov 辐射探测器正日益成为高能物理实验中必不可少的探测设备.

Cherenkov 辐射探测器对辐射体的要求是:(1) 辐射长度小,使辐射体尺寸做得较小,从而可以降低量能器的造价和体积;(2) 没有闪烁荧光,因为闪烁荧光比 Cherenkov 辐射光强几十倍,有荧光就无法探测到 Cherenkov 辐射光;(3) 折射率 n 要大, n 越大光输出就大,平均光子数多,光子数的涨落就小,这样粒子探测器的能量分辨率就比较好;(4) 对 Cherenkov 辐射光的透明度要高,由于 Cherenkov 辐射出的短波

* 国家自然科学基金(批准号:59272071)资助项目
2000-08-29 收到初稿,2001-03-01 修回

长光子强度比长波长大得多,所以,如果辐射体对短波长光的透明度好,就能收集到更多的光子数。

传统的 Cherenkov 辐射体是光学铅玻璃,但铅玻璃的密度较小,辐射长度较大,透光能力差,产生 Cherenkov 辐射所需要的临界能量高(见表 1)。

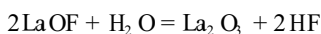
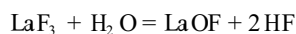
表 1 铅玻璃与氟化铅晶体的物理性质

	折射率	密度 /(g/cm ³)	辐射长度 /cm	Moliere 半 径/cm	临界能量 /MeV
F-2	1.62	3.61	3.22		17.3
SF-5	1.67	4.08	2.54	3.7	15.8
SF-6	1.81	5.20	1.69	2.7	12.6
PN-123	1.73	4.70	2.10		
β-PbF ₂ ^[2]	1.82	7.77	0.93	2.22	9.04

Williams(1957)和 Dally(1968)曾经预言^[3],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、辐射长度短、平均原子序数大以及透紫外能力强等特点,可望成为理想的 Cherenkov 辐射体,获得比较高的能量分辨率。但在当时,生长氟化铅晶体的透明度较差,晶体尺寸也不够大,难以捕捉到更多的光电子,测得的能量分辨率超出 30%,光产额只有 0.7p.e./MeV。

2 氟化物晶体的一般生长方法

在生长氟化物晶体时,普遍面临的一个十分重要而又难以解决的问题是如何防止和克服原料及晶体生长过程中的氧化污染问题。所谓氧化污染,是指存在于原料或生长系统内部的水分、氧气或氧化物杂质在高温下与氟化物反应生成氧化物、氟氧化物或氢氧化物^[4]。例如,在有水存在的环境中,氟化镧会发生如下变化:



实验研究表明,当系统中存在少量氧化物杂质时,轻则引起晶体对某一波长的选择性吸收,导致晶体着色和透光率的降低;重则使晶体完全失透,变成乳白色陶瓷状致密体,无法实现光的发射和透过。

为防止氟化物晶体在生长过程中遭受氧化污染,传统的生长方法有:

(1) 真空法,即通过对生长系统连续不断地抽真空来创造一个无氧环境,以此来克服氧对晶体的污染。该方法不仅设备投资大,技术复杂,生产成本低,而且在抽真空的同时,很容易把原料在高温下容易

挥发的组分带到大气中,这一方面破坏了原料中各组分之间的化学计量比,另一方面抽出的各种有害气体也对设备、人体和周围环境造成危害。

(2) 气体保护法,先对系统抽真空,然后再充入惰性气体。该法虽然有利于防止组分的挥发和有害组分对周围环境的污染,但充入的惰性气体必须满足很高的纯度要求,否则带入的杂质将会对晶体构成二次污染。

(3) 反应气氛处理法(reactive atmosphere processing,简称 RAP),它是以除氧为目的,利用 RAP 试剂在高温下分解出的自由基卤原子与含氧阴离子反应,把氧化物杂质转化成挥发性化合物并通入载气排出系统。该法要求必须有 RAP 试剂和 RAP 载气。对于某个具体的生长体系,要选择一个合适的 RAP 试剂并非一件很容易的事,通常需做大量的实验探索,有时甚至需要几种试剂联合使用。在碱土化合物晶体的制备过程中,常用的 RAP 试剂有 CF₄, SF₄, BF₃ 和 HF。能用作 RAP 载气的气体有 He 气和 Ar 气。但其中常含有 CO₂, O₂, N₂ 和 H₂O 等活性气体,它们一旦进入反应系统,则很容易生成 HCO₃⁻, ClO₃⁻, NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 等含氧阴离子或离子团,从而影响到晶体质量。因此在使用前必须对惰性气体进行严格的净化或提纯。

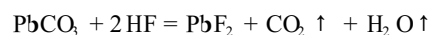
3 掺脱氧剂非真空坩埚下降法生长氟化铅晶体

3.1 原料的合成

以市售醋酸铅和碳酸铵为原料,分别在经两次蒸馏的去离子水中进行 3—4 次重结晶,然后放在聚乙烯塑料容器中进行反应,生成白色碳酸铅(PbCO₃)沉淀:



再用纯度为 99.99% 的 HF 溶液与 PbCO₃ 粉末反应,生成氟化铅(PbF₂)白色粉末:



合成出的氟化铅粉未经 XRD 分析,确定为斜方氟化铅结构(又称 α-PbF₂)。在扫描电子显微镜下可以看出,斜方氟化铅微晶的形态呈短柱状。差热分析表明,当温度加热到 365℃ 时,差热曲线上出现一个非常明显的吸热谷(见图 1),对比该吸热谷出现前后样品的 XRD 图可以确定,这是氟化铅晶体由斜方向立方结构发生相转变(即 α-PbF₂ → β-PbF₂)的

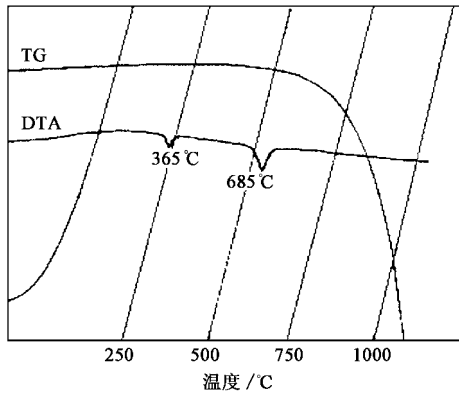


图1 斜方氟化铅晶体的差热(DTA)和热重(TG)曲线

温度.当加热到 685 °C时,晶体完全熔融.

3.2 晶体生长

以铂坩埚作为生长晶体的坩埚,以一种纯度很高,还原能力很强的化学试剂为脱氧剂.将 α -PbF₂ 原料与脱氧剂按一定的比例充分混合均匀,然后装入铂坩埚中.将坩埚口部密封严实,再置于高温炉内(见图2).按照一定的升温程序把炉温升到高于 α -PbF₂熔点以上的温度,保温足够的时间,使原料完全熔化成熔体.在高温条件下,脱氧剂与坩埚内部的原料和空气中的含氧杂质发生反应,使其不能参与晶体生长过程,从而在坩埚内部这个有限的空间内创造一个小的无氧环境,实现氟化铅晶体的非真空生长.开启引下装置,按照 1 mm/h 的下降速度使坩埚缓慢、匀速地经过结晶区——隔热板,隔热板处的温度梯度始终保持在 35—40 °C/cm.待晶体生长到预定的尺寸后,关闭引下装置并把炉温缓慢降低到室温,然后取出坩埚及其中的晶体毛坯.晶体毛坯经过切割、研磨和抛光后即得到所需要形状和尺寸的晶体.

经 X 射线粉末衍射分析,确定所生长的氟化铅晶体为单一的立方结构,空间群为 Fm $\bar{3}$ m(图3).以单晶硅作内标测得其晶胞参数为 5.93 Å.

4 晶体性能

4.1 透光率

由于 Cherenkov 辐射的大部分光为连续的可见光,波长为 λ 至 $\lambda + d\lambda$ 之间的 Cherenkov 光子数 (dN) 与波长(λ)的关系为

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

上式说明辐射能量随 λ 的减小而很快地增大,波长

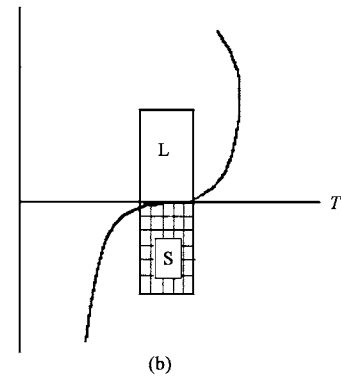
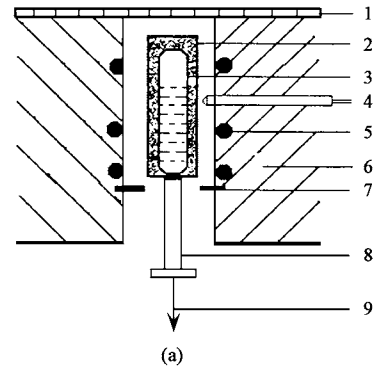


图2

(a) 氟化铅晶体生长装置示意图;(b)温度曲线
(1 炉盖;2 陶瓷管;3 铂金坩埚;4 控制热电偶;5 加热元件;
6 耐火材料;7 隔热板;8 支架;9 齿轮驱动的引下装置)

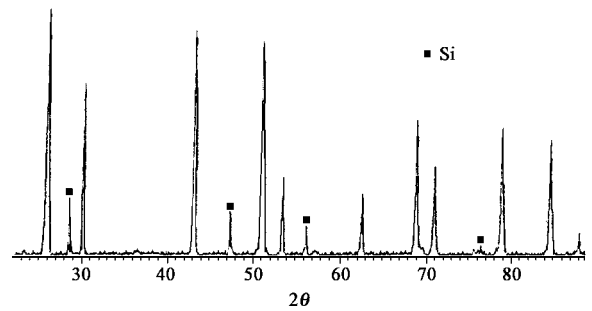


图3 立方氟化铅晶体的粉末 X 射线衍射图

较短的紫光 and 紫外光能量最强.因此 Cherenkov 辐射体在短波区的截止波长越短或透光率越高,就能接收到更多的光子,获得更强的 Cherenkov 信号.因此,透光范围是评价 Cherenkov 辐射体的一个非常重要的性能指标.

图4给出了来自美国 Optovac 公司、德国 Korth 公司和中国科学院上海硅酸盐研究所(SICCAS)生长的氟化铅晶体的透光率曲线,从中可以看出,Korth 公司的晶体有比较短的吸收边,约为 250nm,但在

250—300nm 波段的透光率较低;Optovac 公司的晶体的吸收边较长,约为 275nm;SICCAS 的晶体的吸收边介于上述两者之间,约为 252—260nm,但在 255—300nm 波段有比较高的透光率。

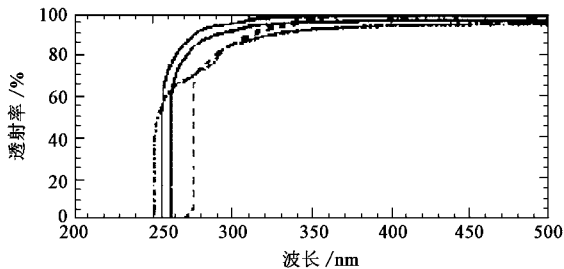


图 4 三个不同厂家生长的氟化铅晶体的透光率曲线($L=1 X_0$)
(——为中国科学院上海硅酸盐研究所; - - - - 为德国 Korth 公司; ···· 为美国 Optovac 公司)

再从晶体的透光率均匀性来看,图 5 给出了垂直于晶体轴向在 6 个不同位置所测得的透光率曲线,美国 Optovac 和德国 Korth 晶体的紫外透光率从结晶开始端向结束端均有不同程度的降低.例如,300nm 处的下降速度分别为 2.4%/cm 和 1.5%/cm.而 SICCAS 晶体则可基本保持不变.由于在用作探测器时,晶体透光率的空间均匀性具有决定性的作用,而我们所生长的氟化铅晶体在透光率和均匀性方面均处于领先地位,这自然归因于我们使用的独特的晶体生长方法。

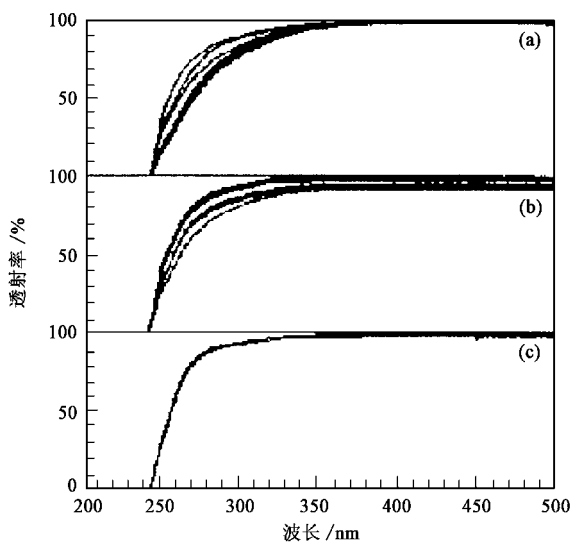


图 5 三个不同厂家生长的氟化铅晶体的透光率均匀性比较
(a) 美国 Optovac 公司的典型晶体;(b) 德国 Korth 公司的典型晶体;(c) 中国科学院上海硅酸盐研究所的典型晶体

4.2 能量分辨率

德国 Mainz 大学对我们生长的氟化铅晶体进行了束流测试,结果表明,当电子束的能量为 855 MeV 时,晶体的能量分辨率为 3.5%;当电子束的能量为 450 MeV 和 705 MeV 时,晶体的能量分辨率为 3.2%。此外,还用来自液氢靶的散射粒子测得当弹性电子的能量为 734 MeV 时的能量分辨率为 3.7%。而以往的氟化铅晶体只有在 GeV 量级以上的能量激发下才能获得这么高的能量分辨率(见表 2)。

表 2 氟化铅晶体的能量分辨率

生产者	晶体尺寸/mm	能量	分辨率/%
OPTOVAC ^[7]	21 × 21 × 186	1 GeV	5.9
		2 GeV	4.1
		3 GeV	3.4
		4 GeV	3.4
SICCAS	30 × 30 × 185.4	855 MeV	3.5
		734 MeV	3.7
		450—705 MeV	3.2

美国 Brookhaven 国家实验室的 Anderson 等曾对一个尺寸为 $\phi 4.4 \times 13.4$ cm 的氟化铅晶体进行了束流测试,测得的光产额为 1100 p.e./GeV,能量分辨率为 7.2%。与此同样,日本高能物理研究所(KEK)的 M. Kobayashi 等在同样条件下对一个类似尺寸($\phi 4.3 \times 13.3$ cm)的氟化铅晶体进行了束流测试,测得的光产额和能量分辨率分别为 1300 p.e./GeV 和 5.3%。

Maas 认为,这是迄今为止,在他们所测试的氟化铅晶体中获得的最佳能量分辨率。

4.3 抗辐照损伤能力

在实验高能物理领域,随着所研究粒子的能量不断提高,高能粒子对辐射体的辐照损伤作用也越来越强,因辐照而造成的晶体缺陷使辐射体的透光率和光产额大大降低,进而影响到量能器的能量分辨率.因此,近年来对用于建造高能物理电磁量能器的 Cherenkov 辐射体在抗辐照强度方面有严格的规定.目前国内外评价晶体抗辐照强度普遍采用的方法有两种:一是测量晶体在辐照前后光输出的变化,二是测量其透光率的变化^[8].这里,我们以 ⁶⁰Co 为激发源,以剂量为 10krad 的 γ 射线辐照氟化铅晶体(晶体尺寸为 30 × 30 × 185.4 mm),辐照前后的透光率曲线示于图 6.由图 6 可见,氟化铅晶体被辐照之后,400—800nm 波段内晶体的透光率几乎没有任何明显变化,只有在 260—400nm 波段有较大的下降,其中以 280nm 处降低幅度最大,约为 8%—10%。但在用 365nm 的紫外光漂白之后,晶体的透光率得到明显恢复,除了 280nm 处的透光率恢复程度较低(比辐

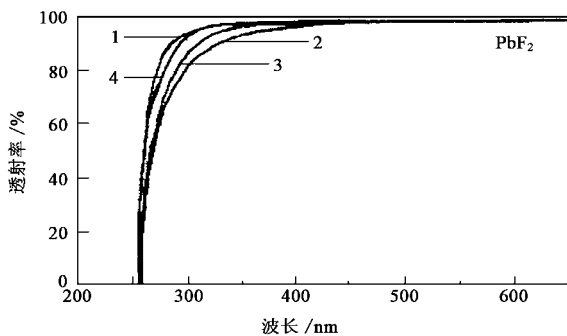


图6 氟化铅晶体被10krad的 γ 射线辐照前后和被365nm光漂白前后的透射光谱
(1为辐照之前;2为用10krad的 γ 射线辐照之后;
3为退火之前;4为用365nm光漂白之后)

照前大约低1%—2%)之外,总体上可以与辐照之前晶体的透光率曲线相重合.这说明,至少在10krad的能量之内,氟化铅晶体有比较强的抗辐照强度.这

个性质对于高能环境和高速固定靶实验具有特别重要的意义.因为像超级超导对撞机(SSC)和大型强子对撞机(LHC)这样的超高能量加速器所发出的高能粒子对探测器的辐照损伤作用相当大,只有抗辐照能力很强的材料才能用于这类加速器上.

参 考 文 献

- [1] 徐克尊等.粒子探测技术.上海:上海科学技术出版社,1981.159—166[Xu K Z *et al.* Techniques for particle detection. Shanghai:Shanghai Press for Science and Technology,1981.159—166(in Chinese)]
- [2] Anderson D F *et al.* Lead fluoride: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,1990,A290:385
- [3] Dally E B, Hofstadter R. The Review of Scientific Instruments, 1968,39:658
- [4] 蒋崇义.人工晶体,1983,12(1):21[Jiang C Y. Synthetic Crystals,1983,12(1):21(in Chinese)]
- [5] Achenbach P *et al.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, A 416(1998):357

前沿和动态

第11届国际X射线吸收精细结构会议(XAFS11)简讯

2000年7月26日至31日,第11届国际X射线吸收精细结构会议(XAFS11)在日本Ako隆重举行,来自世界各地的与会专家和学者将近400人.会议期间介绍并交流了XAFS研究的最新成果和进展,明确了XAFS领域今后的发展趋势和方向.为期6天的会议取得了圆满成功.

这次会议的主要参加国家有日本(197人)、美国(43人)、德国(26人)、法国(19人)、中国(18人,其中台湾7人)、俄罗斯(14人)、韩国(10人)、意大利(8人)、印度(8人)、瑞典(7人)、英国(7人).会议交流论文总数为514篇,其中大会报告5篇、口头报告122篇、墙报387篇.我国学者与会论文23篇,其中5篇论文被安排为口头报告,与前几届国际XAFS会议相比,我国加参会议的人数和论文数量都显著增加,说明我国学者的研究水平有明显的提高并得到国际同行的重视^[1].

XAFS技术是一种利用同步辐射光源的新兴重要实验手段,在物理、化学、材料科学、生命科学和环境科学等各个学科领域已得到广泛的应用.在过去的20多年中,XAFS技术解决了许多科学上的重要问题^[2,3].尤其是最近10年,XAFS在理论方面取得重大进展,先后提出了多重散射理论和可分离近似

的路径算法等^[4].在这次会议上,华盛顿大学的J.-J. Rehr做了题为“XAFS理论、数据分析方面的进展和我们面临的挑战”的大会报告,他概括地介绍了XAFS理论在过去不同阶段所取得的进展.目前正是XAFS实验技术蓬勃发展的重要时期,预计在未来的科学研究中将发挥愈来愈重要的作用.最近几年,随着第三代同步辐射光源的出现以及多种插入件的应用,高亮度的X射线光源使XAFS技术在实验上取得许多重大的进展和突破.在XAFS信号的探测方法上,出现了XMCD, XNCD, AXAFS, XES等新方法. X射线磁圆二色谱(XMCD)具有元素特征并定量确定其自旋及轨道磁矩,能够用于研究材料中原子的电子结构,考察半导体材料和生物样品中原子的电子结构受环境的影响. A. Fontaine作了“纳秒分辨XMCD研究磁性纳米体系特定元素动力学”的大会报告,他们利用Pd和Fe的L吸收边的XANES和XMCD研究Pd-Fe多层膜,可以得到Pd-Fe界面的精确信息以及与Fe近邻的Pd原子的诱导磁性,在4个原子层以下,Fe原子的结构和磁性与其体相材料相差很大.在高灵敏度方面,Oyanagi等在Spring-8的BL-10XU光束线上使用波荡器插入件,其同

(下转第505页)