

碘化鈉 (鈹) 閃爍晶体的制备

孔宪武 莫世鑣 胡敦义 林有炳 馮秀芳

(上海试剂总厂)

一、引 言

我们从 1961 年开始研究碘化鈉晶体的生长,在缺乏技术资料的情况下,自己设计和制造了结晶炉,采用常用的引上法,对碘化鈉(鈹)单晶体生长条件进行了多次试验。在 1964 年试制成功了 $\phi 32 \times 20$ 毫米透明度良好的 NaI(Tl) 晶体,其能量分辨率达到 8—11%。1965 年,我们又开始试制较大尺寸的晶体,经过近半年的摸索试验,改进了炉子的加热设备,增加了底部加热器,终于陆续试制成功了 $\phi 30 \times 30$, $\phi 32 \times 35$, $\phi 40 \times 40$ 毫米的完全透明、质量符合要求、能量分辨率(对 Cs^{137} 而言)为 8—11% 的单晶体。

本文主要将我们制造 $\phi 40 \times 40$ 毫米碘化鈉(鈹)单晶体的情况作一介绍。

二、原料的提纯

用作制备单晶体的原料需要很高的纯度。原料纯度愈高,晶体生长速度愈快,透明度和其他的物理性能也愈好;相反,如原料纯度较差,则所得的晶体的物理性能也较差,严重的甚至不能培育出单晶体。

碘化鈉为白色结晶,在空气中易潮解。我们用三级品作为起始原料,先后试用过酒精提纯法和水溶液法进行提纯处理。酒精法是用无水乙醇作为溶剂,将碘化鈉进行重结晶而达到提纯的目的。水溶液法主要应用其沉淀的原理,针对原料中的杂质而进行处理的。用以上两种处理方法经过多次实验,最后可得到纯度相同的产品。但酒精法所得结晶粒度较细而松,水溶液法所得结晶粒度较粗而密,且极易结成硬块,而不易研细。为了使原料便于干燥,需要极细的结晶,同时由于在空气中将结晶敲碎和研磨时,容易带入杂质和使结晶吸潮,所以我们最后采用酒精法进行原料的纯化。

碘化鈹的制备和提纯方法如下:以硝酸溶解金属鈹,用沉淀法除去杂质后,与 NaI 化合成 TII,再经过洗涤、干燥后即得所需之碘化鈹。提纯后的碘化鈉和碘化鈹的杂质含量如表 1 所示。

表 1 碘化鈉和碘化鈹的杂质含量

原料	杂质	Si, %	Ca, %	Al, %	Na ₂ CO ₃ , %	SO ₄ ²⁻ , %	IO ₃ , %	Cl, %	Mg, %	Fe, %	Ag, %	水, %
NaI		0.001*	0.003*或 >0.003 <0.002	0.001*	0.008	0.001	0.002— 0.003	0.004	<0.001	<0.0002	—	0.005— 0.008
TII		0.001*	0.001*	—	—	—	—	—	0.001*	—	0.001*	

注:表中加*者为光谱分析结果,其余数据为化学分析结果。

三、結晶設備

用引上法培育 $\phi 32 \times 20$ 毫米、 $\phi 32 \times 35$ 毫米、 $\phi 40 \times 40$ 毫米 Na(Tl) 单晶体的设备包

括结晶炉、减速传动机构、温度控制系统三部分。

1. 结 晶 炉

图1示出了我们使用的结晶炉，它有较深的炉腔，同时还采用不锈钢套及夹层的紫铜盖

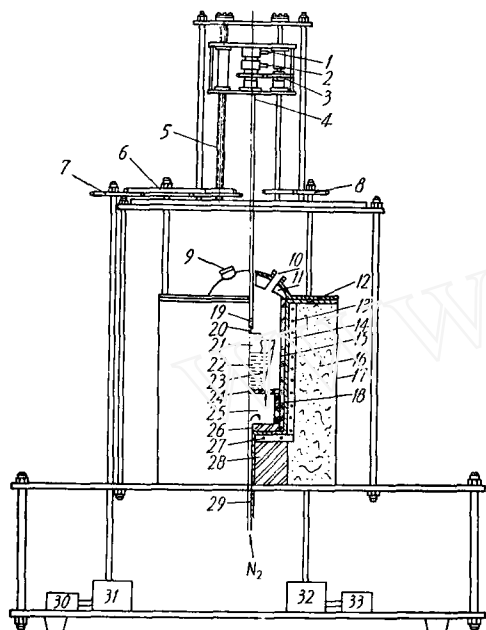


图1 结晶炉与减速传动机构

- 1—出水管；2—进水管；3—籽晶杆传动齿轮；4—籽晶杆；5—传动丝杆；6—快速传动齿轮；7—慢速传动齿轮；8—籽晶杆传动齿轮；9—光源窗；10—观察窗；11—炉盖冷却水；12—不锈钢套；13—侧面加热电热丝；14—氧化铝炉芯；15—氧化铝炉管；16—石棉粉；17—管型炉外壳；18—白陶瓷管；19—籽晶夹头；20—籽晶；21—晶体；22—碘化钠熔融体；23—氧化铝坩埚；24—石棉板(上)；25—氮气预热炉腔；26—石棉板(下)；27—底部加热电热丝；28—耐火砖；29—瓷管；30—升降马达；31，32—变速箱；33—籽晶旋转马达。



图2 结晶炉实物图

使体系密封。炉腔内是一个内径为12厘米，高30厘米的氧化铝炉芯。炉芯外均匀地绕上功率为2000瓦的18号电热丝。炉底用功率为1000瓦的18号电热丝绕成辅助加热器。紫铜盖上有用以观察晶体生长情况的两个孔。一孔引入光源，另一孔观察。为了避免紫铜盖因高温氧化而落下杂质，在盖的夹层内通入冷却水。为了避免因不锈钢受热氧化而落下的杂质进入熔液内，不锈钢套内再衬一个氧化铝管。氮气通过瓷管从结晶炉的底部通入，由上面铜盖与晶杆的间隙逸出。

2. 减速传动机构

减速传动机构也示于图1中。它主要能产生二种运动。一是升降运动，其最慢升降速度为2毫米/小时。另一是转动，其最慢速度为5—6转/分。

3. 温度控制系统

图3是温度控制系统方框图。因碘化钠晶体的生长要求严格地控制温度，故我们采用饱和式稳压器来稳定电源电压。用调压变压器调节炉内温度。用镍铬-镍铝热电偶测量炉温，经303型携带式和UJ-1型低阻式电位差计平衡后，用电流常数为 11×10^{-8} 安/格和电流常数为 1.9×10^{-9} 安/格的光点检流计观察炉内温度变化。使用这种温度控制系统，在人工调节下温度变化可以小于 2°C 。

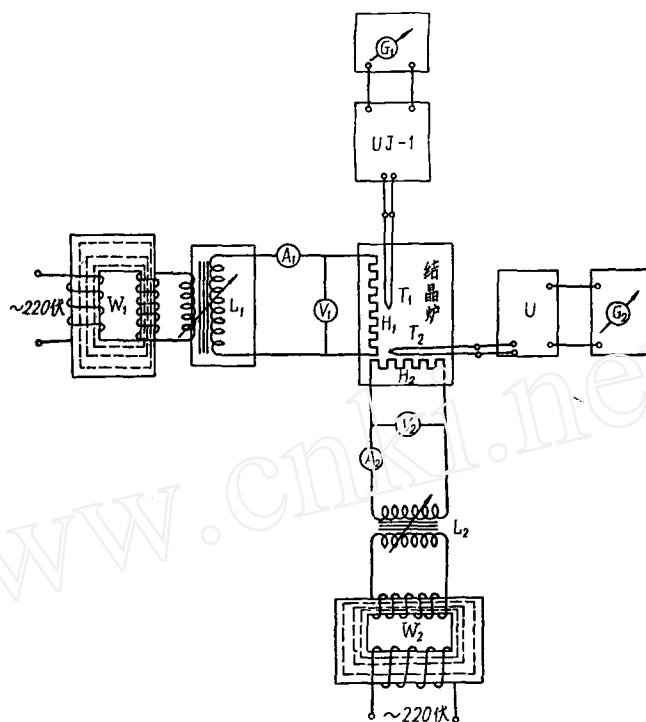


图 3 温度控制系统方框图

W₁—2 千伏安电压稳定器； W₂—1 千伏安电压稳压器； L₁, L₂—3 千伏安自耦调压变压器；
A₁, A₂—电流表； H₁—侧面加热器； H₂—底部加热器； T₁, T₂—镍铬-镍铝热电偶；
U—303 型电位差计； UJ-1—UJ-1 型低阻直流电位差计； G₁—G₁ 型光点检流计，电流常数，
1.9 × 10⁻⁹ 安/格； G₂—光点检流计，电流常数 11 × 10⁻⁸ 安/格。

四、晶体生长

目前世界各国一般都采用引上法和梯度法培育晶体。这两个方法各有优缺点，因此我们采用两种方法进行了试验。由于引上法的试验工作已进行了几年，并且已成功地培育出 $\phi 32 \times 20$ 毫米、 $\phi 30 \times 30$ 毫米、 $\phi 32 \times 35$ 毫米和 $\phi 40 \times 40$ 毫米的 NaI(Tl) 单晶体，其能量分辨率(对 Cs¹³⁷ 661 千电子伏 γ 射线而言)为 8—11%，所以下面以 $\phi 40 \times 40$ 毫米 NaI(Tl) 单晶体的培育为例来说明用此法培育晶体的过程。

1. 将粉末碘化钠置于培养皿内，在普通电热烘箱中，于 200℃ 下烘约 2 昼夜。趁热拿出，研细后再烘一昼夜。
2. 将研细的碘化铯置于培养皿内，在普通电热烘箱中，于 120—150℃ 下烘 20 小时。
3. 用 190 伏电压、10 安电流加热。
4. 把已处理过的刚玉坩埚($\phi 85 \times 120$ 毫米)放入结晶炉中，对准热场中心及晶杆。
5. 在坩埚中先倒入 200 克碘化钠，再倒入 11 克碘化铯和 600 克碘化钠。
6. 盖好铜盖，接上橡皮管，通水及通氮气，氮气流量为 80—90 升/小时，水流量约为 120 升/小时。
7. 将预先准备好的 $5 \times 10 \times 15$ 毫米籽晶，夹在晶杆夹头上，立即放至炉口(此时炉温约 700℃)。等炉温升到 800℃ 后再放入 5 厘米。
8. 炉温在 860℃ 时原料熔化，将电压改为 140 伏，电流改为 7.2 安，使炉温下降到 800℃。

此时将籽晶放到液面,并插入约2毫米。

9. 炉温降到780℃时,晶体微长。以后每20分钟温度下降4℃,100分钟后已长成直径为45—50毫米的晶体,开始提升。晶杆提升高度和晶体生长高度的关系,可近似地用下式表示:

$$h_{\text{提}} = \frac{R^2 D_1 - r^2 D_2}{R^2 D_1} h_{\text{晶}},$$

式中: $h_{\text{提}}$ ——晶杆提升高度; $h_{\text{晶}}$ ——晶体生长高度; D_1, D_2 ——分别为熔体与晶体的密度; R, r ——分别为熔体与晶体的半径。

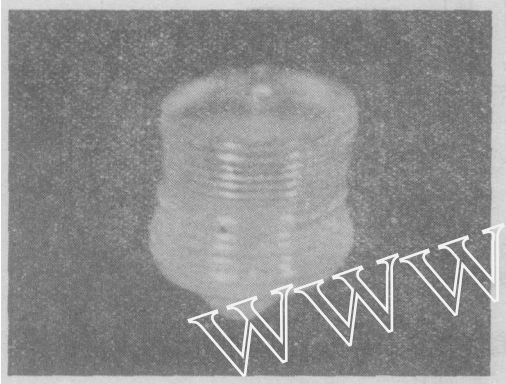


图4 用引上法培育出来的 NaI(Tl) 单晶体

10. 长好第一面后,每30分钟降温2—3℃,提升约1毫米。底部加热器升温8—10℃。

11. 提升到10毫米时,保持温度不变,用石英管加入Tl 5克。升温,使晶体在加Tl后30分钟停止生长。

12. 当总提升高度为25毫米时,将晶体升起3厘米,关掉电源,停止通氮气和冷却水。

13. 待炉温下降到500℃时,轻敲晶杆,晶体即落入坩埚中。

14. 自然退火14小时后,取出晶体(图4)。

五、晶体的加工和密封包装

培育出来的碘化钠晶体是不规则的,必须加工成为一定的大小、形状。但碘化钠(铯)晶体又极易潮解,故必须密封在合适的容器内,方可使用(即防潮密封要好)。如果处置不当,即使质量很好的单晶体,也不能得到较好的分辨率,所以晶体包装技术甚为重要。

加工和包装晶体时以蒸馏水或酒精作为研磨用的溶剂,在绒布上进行研磨。加工成规定形状、尺寸后,即将晶体放入用五氧化二磷干燥的,相对湿度在5%以下的手套箱内,进行细加工(包括正面刨光、用细金刚砂将四周及背面打毛)。然后在晶体的正面涂上适量的分子量为(15—20) × 10⁴的粘度很大的甲基硅油,放入预先粘有透过率良好的厚度为1.5毫米的光学玻璃的特制铝盒内,与玻璃面紧密接触。四周和底部填入白度良好的轻质氧化镁,盖上铝盖。用体积比为1:1的634号环氧树脂和聚酰胺树脂作为封胶封口,待胶干以后,即可取用。加工包装好的晶体如图5所示。图6是装好的晶体的剖面图。图7是包装晶体用的手套箱。

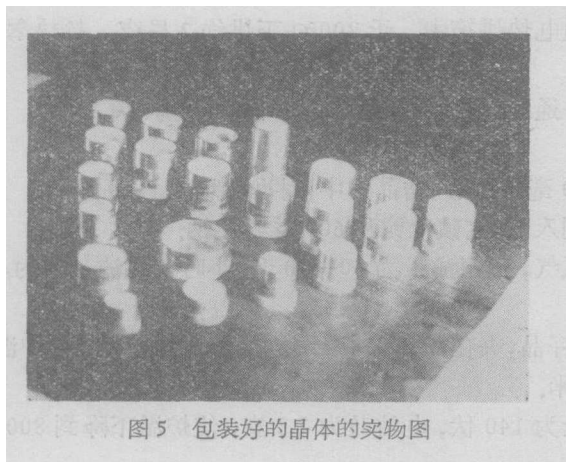


图5 包装好的晶体的实物图

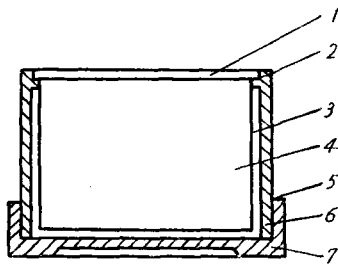


图6 包装好的晶体的剖面图

1——光学玻璃; 2, 5——涂胶处;
3——氧化镁粉; 4——NaI(Tl)晶体;
6——铝盒; 7——铝盖。

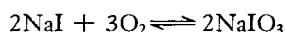
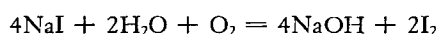


图 7 包装晶体用的手套箱

六、問題討論

1. 原料干燥和通氮气问题

无水碘化钠能吸收空气中的水份,并且在潮湿状态下逐渐分解而析出碘。氧和水蒸汽在高温下能使碘化钠分解而生成氢氧化钠和碘酸钠,可用化学方程式表示如下:



用化学分析方法测得的熔体 pH 值和碘酸根浓度随时间的变化如图 8,9 所示。试验表明, OH^- 离子和 IO_3^- 离子的存在,会减慢晶体生长的速度,使晶体产生白雾,使碘化铯分解并生成氢氧化铯。而氢氧化铯的熔点很高,有时会夹在晶体中。为了防止碘化钠分解,必须使用非常干的原料和在晶体生长的过程中通入氮气。

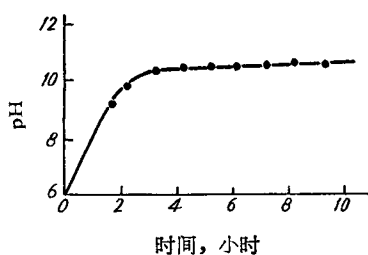


图 8 熔体 pH 值随时间的变化

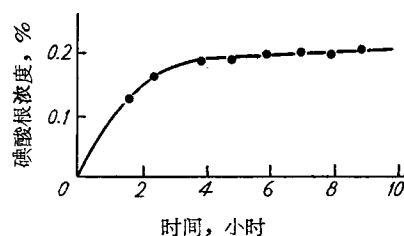


图 9 熔体中碘酸根浓度随时间的变化

我们还做了如下的试验:在三种不同条件下熔融 NaI 原料。1. 真空通氮气; 2. 通氮气; 3. 在大气中。获得的结果是:在第一种条件下,碱度为 0.015%,几乎没有 IO_3^- ;在第二种条件下,碱度为 0.075%, IO_3^- 为 0.006%;在第三种条件下,碱度为 0.16%, IO_3^- 为 0.15%。试验表明, NaI 在真空通氮气下熔融不易分解,而在大气中熔融极易分解。由此可见,原料严格干燥和在不活泼的气体中培育单晶体是获得透明单晶体的必要条件。

2. 辅助加热器

用只有侧壁加热器的结晶炉,只能获得透明高度在 30 毫米左右的单晶体。由图 10 可以看出,在培育单晶体的过程中,随着晶体的生长必须逐渐降低炉子的温度,因而熔体的温度也随之降低。这就使得晶体生长最快的凸出部分在高度为 30 毫米左右处出现模糊的“白雾”。

为了克服“白雾”的产生,以生长出较大的透明单晶体,我们在结晶炉的底部引进了一个辅助加热器.在晶体开始提升后,侧面加热器将温度降低2—3℃,底部辅助加热器使熔体底部的温度相应升高8—10℃,以消除凸面和因生长速度太快而产生的不透明现象.炉温的升降曲线如图11所示.用这种方法我们曾获得了 $\phi 45 \times 70$ 毫米的NaI(Tl)单晶体.

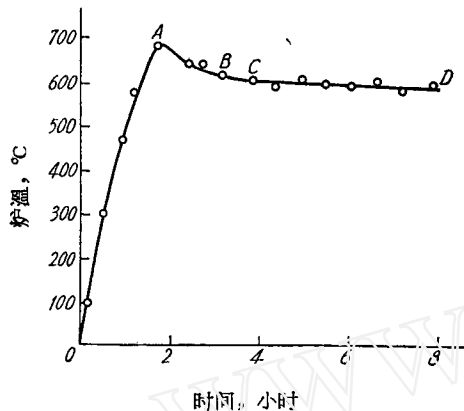


图10 晶体生长与炉温变化的关系
 OA——原料熔解曲线; B——晶体微长;
 BC——生长第一层; C——开始提升;
 D——晶体全部长好.

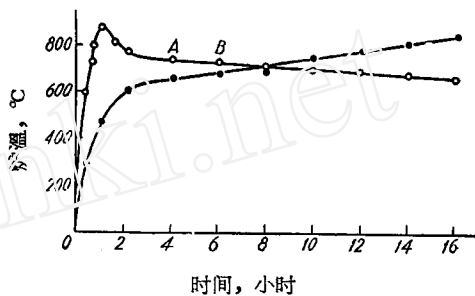


图11 炉温升降曲线
 ○——侧面加热器温度变化; ●——底部加热器
 温度变化; A——第二次加碘化铯; B——第三
 次加碘化铯.

3. 分批加“铯”问题

影响晶体能量分辨率的因素很多,其中以激活剂的浓度及其分布的影响最为显著.文献[1]中指出,晶体中TII浓度为0.25—0.35%时其能量分辨率为10—13%(图12中曲线A);TII浓度为0.30—0.70%时,其能量分辨率为20—40%(图12中曲线B);TII浓度为0.10—0.20%时,其能量分辨率为15—25%(图12中曲线C).所以要获得性能良好的NaI(Tl)单晶体,必须使晶体中各部分都有合适的TII浓度.

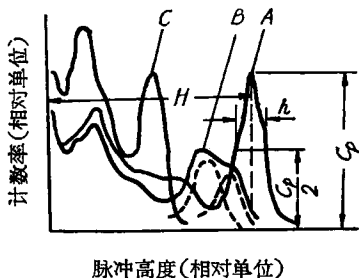


图12 激活剂浓度对晶体能量分辨率的影响

A——碘化铯浓度为0.25—0.35%;
 B——碘化铯浓度为0.30—0.70%;
 C——碘化铯浓度为0.10—0.20%.

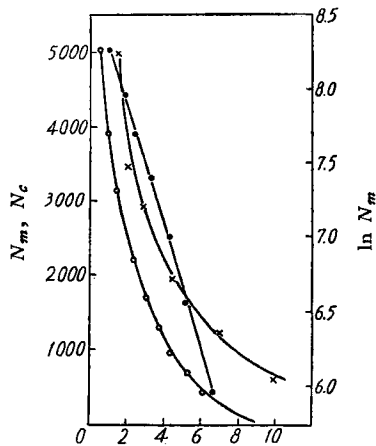


图13 溶液中激活剂浓度的变化与时间的关系

×—— N_c , 晶体存在时熔体中碘化铯的浓度乘 10^4 ;
 ○—— N_m , 晶体不存在时熔体中碘化铯的浓度乘 10^4 ;
 ●—— $\ln N_m$.

用引上法培育NaI(Tl)单晶体时,因激活剂(碘化铯)的挥发,在培养过程中熔体中TII的

浓度随时间而减少,如图 13 所示。在晶体内的铯的浓度也就越来越小(图 14 曲线 III)。在培育透明的、高度小于 30 毫米的单晶体时,由于晶体生长时间短,一次加碘化铯就能得到分辨率在 11% 以下的晶体,所以不必分批加碘化铯,只需考虑配料时所需的 TII。在保持熔体的蒸发表面积、结晶速度、熔体的初始质量和氮气的流量等四个条件不变的情况下,我们测量了加入碘化铯为 1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.6, 1.8, 2% (重量百分比)时晶体的能量分辨率。结果表明,加入 1.3% 的碘化铯为最好。

在培育透明高度大于 30 毫米的单晶体时,由于晶体生长时间长,如果一次加碘化铯,则最先长出的晶体与最后长出的晶体的含铯量差异太大,能量分辨率差,所以除了考虑配料时所需的碘化铯外,还要分批加碘化铯,才能得到性能良好的单晶体。多次试验表明,2% 的碘化铯分二次(第一次加 1.4%, 第二次加 0.6%)或三次(第一次加 1.13%, 第二次加 0.37%, 第三次加 0.5%)加入,能得到分辨率在 9% 以下的 NaI(Tl) 单晶体。图 14 曲线 I 和 II 是同一块晶体中铯的分布,碘化铯是分二次加入的,有较好的分辨率。

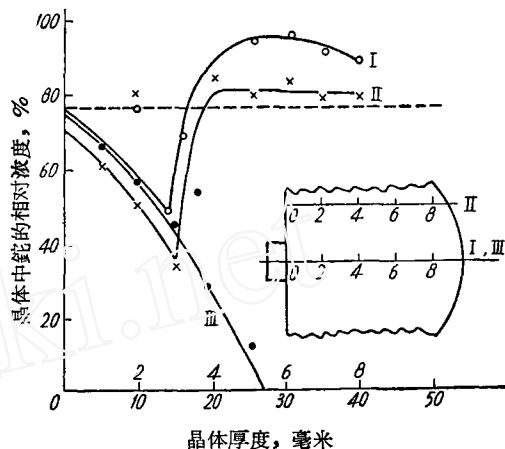


图 14 铯在晶体中的分布情况

- I——2% 的碘化铯分二次加入(晶体中间);
 II——2% 的碘化铯分二次加入(晶体边缘);
 III——2% 的碘化铯一次加入(晶体中间)。

4. 晶体的加工包装问题

在包装过程中,我们发现下面几个因素会严重地影响晶体的分辨率: 1. 氧化镁干燥不够。2. 玻璃窗内陷,使玻璃面与光电倍增管接触不好。3. 晶体与玻璃之间有气泡。4. 氧化镁填的不均匀。5. 将晶体的四周和背面打毛,增加慢反射,可提高分辨率 1—2%。6. 反封比正封可提高分辨率 0.5% 左右。

参 考 文 献

- [1] 鹤贝一郎,迁泰治,应用物理, 27, 47 (1958).