

新型闪烁晶体-BaF₂

姜国经 于长江 崔凤柱

摘要: 本文介绍了 BaF₂ 晶体的闪烁性能及其与其它闪烁材料的比较结果。给出了 BaF₂ 晶体的应用实例。由此我们能够看出 BaF₂ 晶体的应用前景。从晶体生长角度研究了 BaF₂ 晶体的习性和生长条件。

一、引言

BaF₂ 晶体的闪烁性能是1971年被 M. R. Farukhi 等人发现^[1]。当时只是测得了峰值为 320nm、光衰减时间为 0.63μs 的发光成分, 即后来称之为慢速成分。八十年代初, 由于使用了对紫外灵敏的光阴极及透紫外玻璃窗口的光电倍增管, 又发现 BaF₂ 晶体另一发光成分^[2]。其峰值波长为 225nm, 光衰减时间为 0.6ns, 即所谓快速成分。快成分的发现, 引起人们极大关注, 从此开始了 BaF₂ 晶体闪烁性能及其应用研究的新时期。表 1 列举了 BaF₂ 晶体各种性能。表 2 给出了几种主要闪烁材料的性能比较。

表 1 BaF₂ 晶体性质

分子式	BaF ₂
分子量	175.36
结构	立方晶系 F ₂ m ₃
晶格常数	6.196Å
解理	(111)
密度	4.88g/cm ³
硬度 (莫氏)	3
溶解度 10℃ g/100gH ₂ O	0.17 溶于NH ₄ Cl
膨胀系数 0~300℃ °C ⁻¹	18.4×10 ⁻⁶
热导率 380℃ Cal/g·°C·cms	0.017
熔点 °C	1280
沸点 °C	2137
介电常数 2×10 ⁶ Hg	7.33
屈服应力 Psi	3960
比热	
折射率平均值 \bar{n} (0.5~26)	1.47
色散倒数 γ	81.8
透光范围 μ	0.19~12.5
$\frac{dn}{dt}$	-1.7×10 ⁻⁶ /度
辐射长度 cm	2.1
发射波长 nm	220, 310
光产额 光子/Me v	2×10 ⁸ (快), 6×10 ⁸
光衰减时间常数 ns	0.6 (快), 620
能量分辨率	13%
时间分辨率 ns	300

表2 几种闪烁晶体性能

性能 \ 材料	BaF ₂	BGO	NaI(Tl)	ZnWO ₄	CsI
密度 g/cm ³	4.88	7.13	3.67	7.9	4.51
辐射长度 cm	2.1	1.1	2.6	0.9	
发射波长 nm	220 310	480	410	480	420
光产额	2 × 10 ⁸ 6 × 10 ⁸	2.8 × 10 ⁸	4 × 10 ⁸	7 × 10 ⁸	
折射率	1.56	2.15	1.85	2.14	1.84
能量分辨率	13%	20%	9%	12%	
时间分辨率	300ns	2500ns	1000ns		
光衰减时间常数	0.6ns 620ns	300ns	250ns	24000	630
价格 (\$/g)	0.54	2.9	0.27		

作为无机闪烁材料，BaF₂晶体具有下列优点：

1) 时间分辨率高

用直径24mm、厚10mm BaF₂晶体，对来自钴源 (⁶⁰Co) γ射线测量时间谱，最好的时间分辨率等于112ps^[2]。这与最快的塑料闪烁体 NE111 相同。

2) 良好的能量分辨率

对于¹³⁷Cs源，662keV γ射线，能量分辨率为10%。长春光机所生长的 BaF₂晶体，最好的能量分辨率是8%。

3) BaF₂晶体密度大 (4.88g/cm³)，含重元素Ba，对γ射线有较高的探测效率。

4) 此外，BaF₂晶体具有物化性能稳定，无吸水性，材料成本低等优点。因此作为闪烁材料，BaF₂晶体在核物理研究中受到普遍重视。BaF₂晶体的快速发光成分可以用于时间测量，它的慢速成分光产额为6.5 × 10⁸光子/MeV，适于做能谱测量。所以像BaF₂这样“一晶二用”的闪烁体，这是其它无机材料不能比拟的。

二、BaF₂晶体的闪烁性能

1. BaF₂晶体的发射和透射光谱^[2]

测量BaF₂晶体的发射和透射光谱，需使用最大能量为120keV的X射线辐照晶体，利用备有每毫米600条刻划光栅的M25型Jobin Yvon单色计作记录。使用XP2020Q光电倍增管做接收器。图3给出了发射光谱。经过对光栅效率和光电倍增管效率作修正后，两种主要发光峰值在310nm和225nm处。按面积计算和理论计算给出一致结果，两种成分荧光强度比率为E₁/E₂ ≈ 0.05。

图2表示厚度分别为8mm和40mm BaF₂晶体样品在氮气氛下，用Cary14型光谱光度计测得的光谱透过曲线。从图中可以看到225nm处的优良透过性能，在40mm厚的样品中仅吸收5%。不同厂家的BaF₂晶体，在该波段的透过性能不同，有的差别很大，这主要是由于晶体中杂质含量不同所致。

2. 光脉冲波形

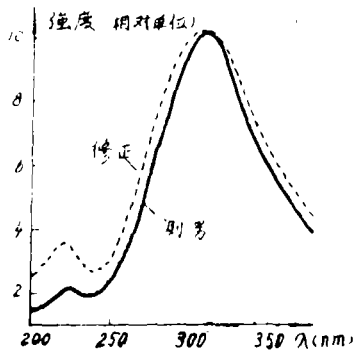


图1 BaF₂晶体发射光谱 120keV X-射线激发

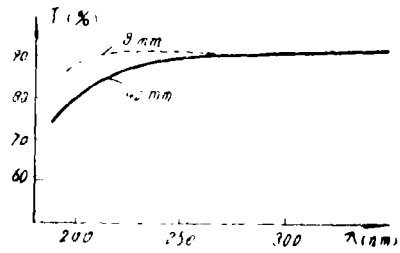


图2 真空紫外区域BaF₂晶体透过曲线

光脉冲波形的研究是由 Bollinger 和 Thomas^[3]采用单光子方法进行的。快速成分波形的精确测定是用HR400微通道屏极光电倍增管探测单光子。HR400的时间抖动性很低，所测得的光谱半高宽等于145PS。遗憾的是，HR400光电倍增管阴极窗口是由玻璃组成，快成分的强度在测量中受到影响。敞开的¹³⁷Cs源放在耦合到XP2020Q光电倍增管的直径12mm、厚2mm的小的NE111塑料闪烁体上，用作参考计数器。BaF₂晶体被¹³⁷Cs源所发出的γ射线和¹³⁷CsKX-射线所辐照。BaF₂所发出的光被大大地减弱，以致仅有单光子被HR400光电倍增管所探测。由于参考计数器的旁通道中K变换电子的选择，光脉冲的时间谱是K转换电子跟用KX-射线激发的BaF₂相重合的结果。图3给出了快速成分的时间分布谱。修正慢速成分贡献后，快速成分的衰减特征可以由最初600ps跟着一个较慢的790ps所表征。在没有修正计时系统时间抖动的贡献情况下，光脉冲的半高宽(fhwm)等于550ps，上升时间为100ps。这表明来自BaF₂晶体的光脉冲，快速成分比最好的塑料闪烁体快两个因子。

用同样的方法，使用HR400光电倍增管来测定BaF₂晶体的慢成分的衰减，其结果如图4所示。

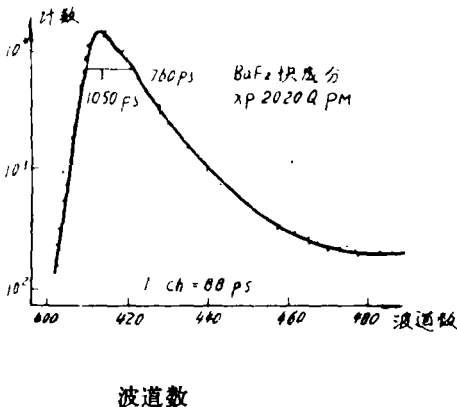


图3a BaF₂晶体光脉冲快速成分时间分布谱

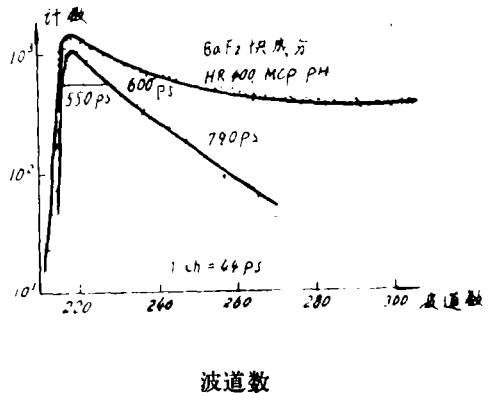


图3b HR400微通道屏极光电倍增管测 BaF₂晶体快速成分时间分布谱

3. 时间分辨发射谱

为了辨认快成分和慢成分的波带，用单光子方法完成了发射光谱的时间分辨测量。图5简要地表示了实验原理。单色光计插在BaF₂晶体和取样光电倍增管之间。光脉冲的时间分布谱作为选择波长函数被记录下来。一个直径24mm、厚8mm的BaF₂晶体被仔细地耦合到

参考计数器中 $XP2020Q$ 光电倍增管, BaF_2 晶体被 ^{137}Cs 源 γ 射线所辐照。为了增加单光子探测效率, 取样光电倍增管工作在光阴极完全打开且单色光计用 2 mm 宽狭缝。

如图 4 所示, 分别测量了两种成分强度。在一定的波长, 每一测量都是在相同的探测时间内, 测定在 N_A, N_B 和 N_R 范围内记入的数目。快成分和慢成分的强度分别计算如下:

$$N_f = N_A - N_B \epsilon_1 \quad (1)$$

$$N_s = N_B - N_R \epsilon_2 \quad (2)$$

其中 N_A, N_B 和 N_R 分别是快速成分和慢速成分区域及随机符合之计数。 ϵ_1 和 ϵ_2 是对于使用在考虑范围内使得通道数目归一化的修正因子。为了对两种成分强度作出一个近似的归一化, N_B 值必须对慢速成分的总衰减进行修正。 BaF_2 晶体的光波形, 可以由下面方程来描述:

$$I(t) = A_f e^{-t/\tau_f} + A_s e^{-t/\tau_s} \quad (3)$$

其中 τ_f 和 τ_s 是快慢两种成分的衰减时间常数。

4. 光电子产额

用 Bertollacini^[4] 等人描述的方法测定了 BaF_2 闪烁晶体在 $XP2020Q$ 光电倍增管中每能量单位产生的光电子数目。在这个方法中, 通过单光子脉冲高度分布平均值比较直接测定光电子总数。总的光脉冲光电子产额的测定是用工作在 $6\mu s$ 的时间常数的标准谱仪器完成的。用 ^{22}Na 源 $511keV$ 湮灭量子全能量峰, 确定光电子数。所用 BaF_2 晶体, 直径为 24mm, 厚 1.3~4 cm, 晶体良好抛光并镀以 Al_2O_3 。实验发现光电子数为 2 000phe/MeV。快成分光电子产额的测量系统如图 6 所示。

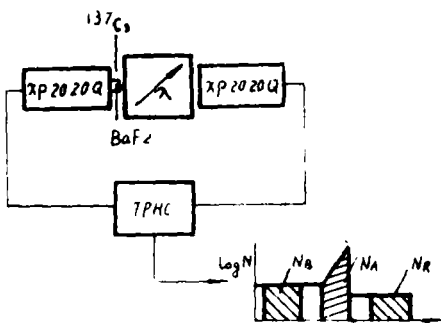


图 5 时间分辨发射谱测量原理。

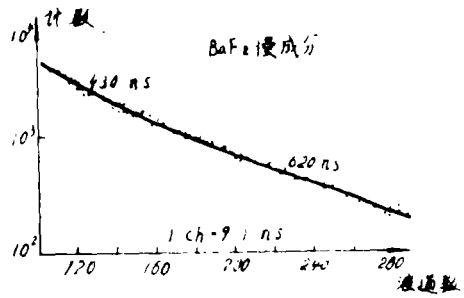


图 4 BaF_2 晶体慢速成分衰减曲线

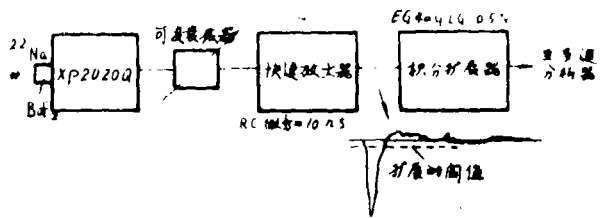


图 6 测量快速成分光电子数光谱仪方块图。

简图给出积分展宽器输出的 BaF_2 晶体的典型脉冲。

来自 $XP2020Q$ 光电倍增管的输出脉冲, 经由一个可变的衰减器送到具有 10ns 时间常数的快速放大器, 然后传到快速积分展宽器。在衰减器校准到零的情况下, 单光子光谱被记录在多通道分析器上。由于快速积分展宽器有一定的灵敏阈值, 记录的单光子光谱的平均值要针对灵敏度阈值以下的范围进行修正。实际测量结果列在表 3。快速成分的强度约为 400phe/MeV, 它等于总光电子产额的 20%。

表 3 BaF₂ 晶体光电子产额^{a)}和能量分辨率^{b)}

尺寸 cm × cm	N _{tot} phe/MeV	N _f phe/MeV	N _f /N _{tot} %	ΔE/E %
φ 2.4 × 1	2000	440	22	10.7
φ 2.4 × 3	1850	395	21	10.0
φ 2.4 × 4	1850	385	21	10.4

a) 使用 XP2020Q 光电倍增管 S_{ph} = 67mA/W, 在 400nm 处。
b) ¹³⁷Cs源, 662keV γ 射线。

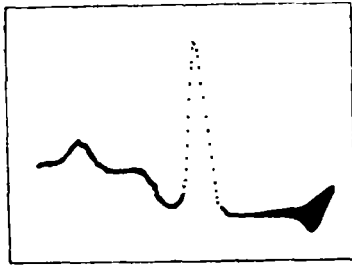


图 7 BaF₂晶体γ-射线能谱。¹³⁷Cs源。
BaF₂: 直径2.4cm, 厚3cm。

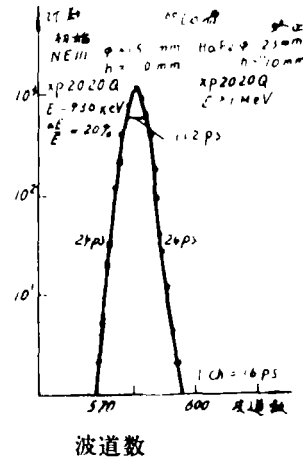


图 8 ⁶⁰Co源γ-射线的符合时间谱

5. 能量分辨本领

图 7 表示测量来自 ¹³⁷Cs 源, 662keV γ 射线的能谱。BaF₂ 晶体的直径 2.4cm, 厚 3cm, 能量分辨率 10%。长春光机所生长的 BaF₂ 晶体, 经中国科学院高能物理所测定, 最好的能量分辨率可达 8%。

6. 时间分辨本领

图 8 表示直径 24mm, 厚 10mm BaF₂ 晶体, 对来自 ⁶⁰Co 源 γ 射线测量的时间谱。记录下很好的时间分辨本领为 112ps。表 4 列出了 BaF₂ 晶体与其它材料的对比。只有 BIBUQ 甲苯溶剂比 BaF₂ 晶体好。NE111 可与 BaF₂ 晶体相比, 而 CsF₂ 慢些。当 γ 射线能量减弱时, 注意到无机晶体比有机闪烁体更好, 这一点是重要的。对 511keV 湮灭量子的测量, BsF₂ 晶体更好些。

表 4 BaF₂ 晶体与其它快速闪烁体时间分辨比较

闪烁体	时间分辨率		密度 [g/cm ³]
	[⁶⁰ Co, ps]	[²² Na, ps]	
BaF ₂	80	110	4.88
CsF	105	150	4.64
NE111	78	137	1.032
BIBUQ	57	89	0.874
-toluene			

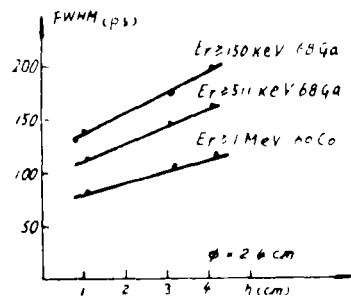


图 9 时间分辨率与 BaF₂ 晶体高度关系

图9收集了不同高度的BaF₂晶体对自⁶⁰Co源和⁶⁰Co源的γ射线测量的时间分辨本领。上边的曲线代表用能量阈值150keV测量的分辨本领。它是一个典型的正电子层面X光照相术飞行时间值，这就引起人们极大的关注。

三、BaF₂ 闪烁体的应用

良好的闪烁性能、稳定的物化性能，不潮解和成本低等优点，使得BaF₂晶体在核物理研究等领域中展现了广阔的应用前景。

1. 大尺寸探测器

在核物理研究中，现代γ射线探测器的目的在于100%的效率。用于精确中子俘获截面测量的4πγ射线探测器，在核天体物理中，研究被称之为慢中子俘获(-S)过程中重元素合成是必要的。在这类实验中，良好的测时是重要的，因为中子能量的确定和真实俘获事件与延滞背景的很好区分，应用了飞行时间技术。此外，Ba和F的中子俘获截面小，而I的俘获截面大，故NaI晶体不被采用。文献^[5]计算了球外壳BaF₂晶体探测效率，对能量达到10MeV的γ射线，15cm厚的BaF₂晶体，足以达到100%的效率。

γ射线探测器装配

为实现光从晶体中的最佳输出，采取了预防措施。晶体只能带着用甲醇仔细清洗过的橡皮手套来处理。除去与光电倍增管相连接的表面外，整个晶体用精细的玻璃纸(粒度360和600)干研磨，然后用甲醇清洗，因为油和脂肪污迹降低紫外折射率。此外，研磨表面漫反射，它使得输出光依赖于γ射线源位置。晶体外表面用Al₂O₃和MgO反射体包围起来。在4π结构中，希望有一薄的反射体，以减少各探测器之间的距离。在一薄铝箔上，通过燃烧金属镁带的方法，镀上氧化镁可能是最好的解决办法。这类反射体与粉末反射体具有相同的能量分辨率。为了扩大探测器的体积，可以将晶体进行光学耦合。1~2升体积的BaF₂晶体探测器，能量分辨率12%(662keV)，时间分辨率0.4ns(⁶⁰Co, 300keV阈值)。与NaI相比，能量分辨率低50%，但时间分辨率好4~5个因子。与BGO相比，BaF₂能量分辨率相当好，时间分辨率高一个数量级。

2. BaF₂ 闪烁体与TMAE光阴极和低压多丝室的耦合^[6]

在BaF₂晶体闪烁性能的应用研究中，往往受到紫外荧光接收系统的影响，尤其是对快速成分225nm的接收。D. E. Anderson等用BaF₂晶体与一种被称之为TMAE的材料作光阴极的多丝金属室耦合，将紫外光转变为电子进行测量。获得了很好的能量分辨率(28.5%，对于18MeV的质子)和时间分辨率(对于350MeV的α粒子为540PS)，而且具有好的空间分辨率及高计数率等优点。据此，完全可以预期一种具有良好的空间、时间及能量分辨率的可以高速计数卡计(calorimeter)。原则上它将允许对高能粒子或光子作探测，而不受光电倍增管的约束。

实验探测器

图10a和10b给出了实验探测器及电极结构。探测器是由用氟橡胶O形环密封的铝腔组成。所用BaF₂晶体，直径为130mm，厚26mm，处在下面两种构型之一，(1)第一个表面镀铝，第二个表面与透过90%的丝网接触或者(2)第一个表面是清洁的，第二个表面镀NiCr薄膜作透过传导面。8mm跨越空间之后，有一个由两个90%透过的丝网和间距1mm线径20μm金属丝做的阴极所组成的扩散区域。阳极距阴极3mm。第二个4mm的跨越空间之后，

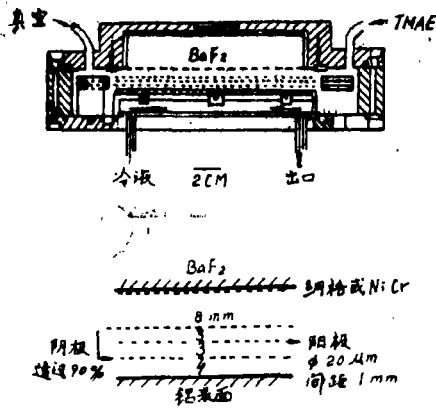


图10 (上)探测器简图。(下)探测器电极结构图

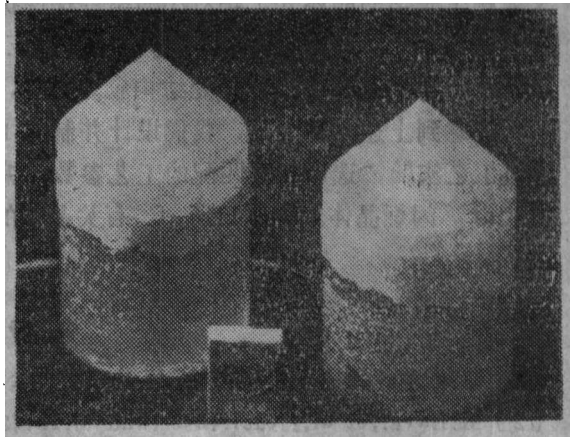


图11 BaF₂晶体

有一个控温的铝表面。BaF₂ 表面和铝表面保持对地电位，阴极丝网与公共电源相接。真空和充气系统接入一个通道。温度可控的 TMAE 通过第二个通孔接入。探测器光敏表面是一个凝聚层或者在铝表上的 TMAE。为了使操作参数有较大的伸缩性，收集区和放大区分开。多数情况下充纯异丁烷气体 3~9 torr。甲缩醛也被用来做计数器气体。为了允许低能γ射线进入，探测器有一个小的薄的铝窗口。

这种计数器的优点在于 (1) 已经发现高压气体会减少来自光阴极的光电子收集效率。使用低压有机气体会给出阴极的最高量子效率。(2) 良好的时间测量性质。TMAE 只对 BaF₂晶体具有 600PS 衰减时间成分灵敏。(3) 低压计数器的另一个优点是它采用纯粹惰性气体工作，如异丁烷或甲缩醛。其它气体，如氩/甲烷混合或纯甲烷，在气体扩展过程中产生真空紫外光子，由于需要高增益，这些光子是要避免的。用异丁烷，增益可到 10⁶ 而没有光子反馈。

此外，低压计数器对极小的电离粒子有很低的灵敏度，该粒子在 3 torr 的异丁烷中，平均每厘米失掉一个电子。因此，这种光子探测器几乎只对真空紫外光子灵敏。低压计数器具有非常高的离子漂移速度，耦合到低压多丝室计数器 BaF₂ 晶体会以高速率工作。

最后，BaF₂加TMAE量热器的最大优点在于BaF₂可以细分成1~2辐射长度的片子，离开低压计数器4~6mm。这将允许纵向显示的现象能在一个紧凑的仪器内观察能量分辨。由于两个辐射长度内自吸收比在一个22个辐射长度块小，低质量的材料可能得以应用。BaF₂与TMAE所组成的量热器，具有高速率，能量分辨仅受损耗影响，亚毫秒时间测量以及显示纵向和横向现象能力。使用薄的 BaF₂ 和析像正比计数器，析像 γ 射线探测器将用于天文和核医学以及正电子发射 X 层照相术。

四、BaF₂ 晶体的生长习性及其生长条件

同其它氟化物晶体相比较，BaF₂ 晶体比较脆，同时沿 (111) 面解理。这两种性能无疑给大块单晶生长和光学加工带来困难。就其生长来讲，要求晶体具有良好的均匀性，生长过程中形成的热应力和结构应力非常容易导致晶体开裂。因为晶体生长必须在一定的温度梯度下进行，较大的温度梯度可以保证优质单晶形成。然而，应力增大，尤其是对 BaF₂ 晶体，生长后晶体开裂。设计并实现 BaF₂晶体生长所必须的温度梯度 (径向梯度、轴向梯度)，同时

又兼顾生长后的晶体处于相对小的温度梯度状态中,是解决大尺寸BaF₂晶体生长工艺关键问题之一。此外,经验表明,BaF₂晶体结构应力也比较明显,晶体初始生长阶段,如果单晶成分低,出现孪晶和包迹,此处结构应力集中,往往形成晶体开裂的一个重要原因。

注意到上述问题之后,我们设计并制做了BaF₂晶体生长炉结构,给出比较合适的温场。通过工艺实验,选出相互匹配的工艺参数,编定出合理的工艺程序。现已生长出大尺寸的优质BaF₂闪烁晶体。如图11所示。有关晶体的生长及性能测试结果的详细情况,将另文章发表。

● 考 文 献

- [1] M.R.Farukhi and C.F.Swinehart,IEEE Trans.Nucl.Sci.,NS—18(1971)200
- [2] M.Laval,et al.,Nucl.Instr.and Meth.,206(1983),169.
- [3] L.M.Bollinger and G.E.Thomas, Rev.Sci.Instr.,32(1961)1044
- [4] M.Bertollacini,et al.,Proc.Nucl.Electr.Symp., Versailles, France (1968)
- [5] K.Wisshak,et al.,Nucl.Instr.and Meth.221(1984)385
- [6] D.E.Anderson,et al.,Nucl.Instr.and Meth.,217 (1983)217

A New Scintillation Crystal—BaF₂

Jiang Guojing Yu Changjing Cui Fengzhu

Abstract

This paper introduces the scintillation properties of BaF₂ crystal and the comparing results with other scintillation materials. And examples of application of BaF₂ crystal are given. Characteristics and growth conditions of BaF₂ crystal are studied from a view of crystal growth.