

碘化铯(铊)闪烁晶体

毛裕芳 吳紹云 楊真媛

本文叙述了用斯托克巴格 (Stockbarger) 法制备 CsI(Tl) 晶体的过程和晶体的切割加工技术, 分析了激活剂在晶体中的含量, 研究了不同激活剂含量与晶体对 Cs¹³⁷ γ 源和 Po²¹⁰ α 源的光输出及能量分辨率的关系, 测量了 CsI(Tl) 晶体在质子、氦核、 α 粒子激发下光输出与粒子能量的关系——能量响应。

目前, 我们所制得 CsI(Tl) 晶体的最好能量分辨率: 对 Cs¹³⁷ γ 源为 9.8% (晶体大小为直径 25 毫米, 高 20 毫米); 对 Po²¹⁰ α 源为 2.9% (晶体大小为直径 25 毫米, 厚 1 毫米)。所制得的最大晶体为直径 40 毫米, 高 50 毫米。

一、引言

铊激活的碘化铯晶体在核物理应用方面显示出很多优点。由于它在空气中不潮解, 又有良好的物理性能, 容易加工成薄片, 因此在探测带电粒子方面获得了广泛的应用。同时, 它有较碘化钠晶体更高的密度 ($\rho = 4.51$ 克/厘米³) 和平均原子序数 ($z = 53, 55$), 因此在探测高能 γ 射线方面有较高的效率。

近年来, 在 CsI(Tl) 晶体的闪烁性能及其新的应用方面都做了许多工作。CsI(Tl) 晶体的荧光产额随铊浓度的变化^[1]、随温度的变化^[2]以及 CsI(Tl) 晶体的厚度对 α 粒子的能量分辨率的影响^[3,4]都有过报导。在 CsI(Tl) 晶体对各种带电粒子的能量响应^[5,6]以及在这些情况下的发光过程^[7,8]方面也作了不少工作。斯托里 (Storey) 等^[9,10]发现, CsI(Tl) 晶体在电离密度不同的各种粒子激发下具有不同的衰落时间, 根据这一特性发展了利用单个 CsI(Tl) 晶体分辨粒子的技术。勒休斯 (Hrehuss)^[11]研究了 CsI(Tl) 晶体的发射光谱, 指出了在不同粒子激发下 CsI(Tl) 晶体的发射光谱的形状是有所不同的, 这一点也可以利用来分辨粒子。在文献上也见到大块的 CsI(Tl) 晶体用于高能 γ 能谱的测量^[12] 和 β 粒子的测量^[13], 很薄的 CsI(Tl) 晶体作为 $\frac{dE}{dx}$ 探测器^[14]等。

尽管 CsI(Tl) 晶体的性能研究和应用方面有较大的发展, 但是, 在制备技术^[15,16]和晶体的加工技术^[17,18]方面发表的文献还较少。本文报告了用斯托克巴格法制备出适合于作能谱测量的 CsI(Tl) 晶体的过程、晶体的加工技术以及 CsI(Tl) 晶体的某些闪烁性能的测量结果。

二、晶体的制备

斯托克巴格法通常称梯度炉结晶法, 即将原料放入一定形状的容器内, 在具有一定温度梯度的炉内熔融后, 使容器与炉子进行相对位移而进行结晶。

1. 炉子的结构和炉温分布

梯度炉结晶是在管状双层炉内进行的。图 1 是我们所使用的炉子的结构示意图。炉子中部有一 5 毫米厚的环状素瓷隔板将炉管分成上下二段, 每段有各自独立的由镍铬电炉丝绕成的加热器。炉管是用素瓷材料制成的, 炉管内放有不锈钢圆筒以使每段的炉温均匀。

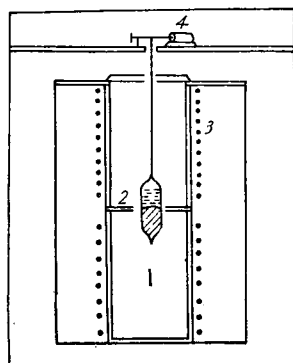


图 1 制备晶体的设备示意图

1—容器；2—隔板；3—炉子；4—时钟马达。

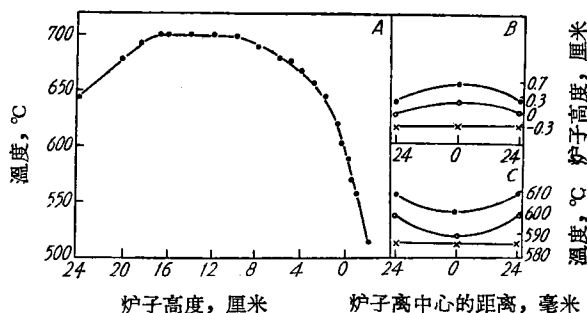


图 2 炉温分布

A—炉子纵向温度分布；B—隔板附近区域横向温度分布；C—隔板附近区域等温面形状。

图 B 中：●— $t = 610^{\circ}\text{C}$ ；○— $t = 600^{\circ}\text{C}$ ；
×— $t = 588^{\circ}\text{C}$ 。

图 C 中：△— $h = 0.3$ 厘米；○— $h = 0$ ；
×— $h = -0.3$ 厘米。

隔板以上高于原料熔点的温度为高温区，隔板以下低于熔点的温度为低温区。对炉温分布的要求是，在炉子的高温区和低温区尽可能没有垂直方向的温度梯度，而在隔板附近的垂直方向上则要有显著的温度梯度。如果隔板附近温度梯度过小，熔体经过隔板结晶区时不易立刻形成晶核，影响单晶的正常生长。图 2A 是我们测得的炉内纵向温度分布。炉内高温区温度为 700°C ，低温区为 520°C ，在隔板处最大温度梯度为 34 度/厘米。

隔板区域温度在水平方向上的分布应呈微凹形，如图 2C 所示。控制隔板中心点为结晶点，即原料的熔点温度。在此条件下，制备的晶体的正确生长等温面应呈稍凸形，图 2B 表示了隔板附近等温面的形状。这样，所有杂质便被挤向上部或容器的四周。若隔板水平方向上的温度分布呈凸形，那末晶体生长就是沿着容器边缘向中心方向进行的。这样就可能形成多晶，或使杂质聚积在晶体中央，有时还可能形成孔洞。

炉温是利用 LU6-K₁ 型自动控制温度记录仪来恒定的，在整个结晶过程中，炉温的最大涨落为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

2. 原料和容器的处理

CsI(Tl) 晶体的透明度与原料有很大关系，原料的纯度不够、碱性和游离碘的存在都会大大地降低晶体的透明度。碱性原料会导致晶体呈现乳白色；而游离碘的存在则会导致晶体呈现黄色，而且颜色的深浅程度与游离碘存在的多少有关。本工作所使用的原料纯度为二级纯，在结晶前，又对原料进行了两次重结晶。原料的 pH 值以 4—5 为宜。然后，真空加热，除去原料中之游离碘。为了便于操作起见，除碘是在装满按一定比例配好激活剂的碘化铯原料的容器内进行的。加热温度为 380°C ，真空度为 2×10^{-2} 毫米汞柱。在此条件下维持两小时后，密封容器。

容器是用石英材料制成的，其底端作成毛细管状，细管的直径以不大于 1 毫米为宜，以保证在结晶过程中形成单一的晶核。容器在使用之前需用洗液或 1:1 的硝酸与盐酸的混合液进行清洗。然后用蒸馏水冲洗数次，烘干。

3. 结 晶 过 程

将密封好的容器置于炉内高温区，待炉温恒定两小时后，由时钟马达带动，以 2 毫米/小时

的速度缓慢下降。在此条件下,维持至晶体全部生成。结晶完毕,关闭电源。晶体温度在炉内降至室温后,将容器敲破取出晶体。

由于CsI的热膨胀系数(5×10^{-5} 度 $^{-1}$)与石英材料的热膨胀系数(0.42×10^{-6} 度 $^{-1}$)相差较大,因而CsI晶体与容器壁可自行脱开。这就大大地简化了晶体的退火过程。

在制备的晶体中,有些在光的照射下会呈现红色。此时,若将晶体置于350℃温度下保持两小时,再降至室温,晶体颜色则会消失。

三、晶体的加工

碘化铯晶体的晶格结构是属于体心立方晶系的,因而它有很好的物理性能,在室温下稍带有塑性。因此,要把CsI(Tl)晶体加工成一定厚度,可以使用切割的办法。切割半导体晶体的常用方法——线锯切割、机械锯切割或转动的金属圆片带动金刚砂切割等,都可以用来满意地切割CsI(Tl)晶体。在我们的工作中,是使晶体转动,用一根0.5毫米厚的锯条来进行切割的。这样可满意地切割成1.5毫米厚的晶体。

用CsI(Tl)晶体探测带电粒子时,常使用厚度较小的晶体,而且对晶体表面光亮度要求很高。为此,必须将切割好的粗糙的晶体表面进行抛光。首先,用800号金刚砂加上轻柴油在毛玻璃板上把表面磨平,擦净晶体上的油及金刚砂。把少量的氧化铈(CeO_2)混在乙二醇中,再把这种混合液涂在麂皮(使用的麂皮需清洁干燥)上进行抛光。在晶体表面透明发亮后,在麂皮的另外地方涂上无水酒精,并使晶体在麂皮上由酒精处到干燥处来回轻磨。按照这样的手续,我们得到了比较好的光亮表面。制得的晶体薄片,最薄的为0.5毫米。在操作过程中,使用毛面橡皮手套是有利的。

用CsI(Tl)晶体来探测 γ 射线时,也要象NaI(Tl)晶体一样封装在铝盒内^[19]。但是,由于它几乎不吸湿,在操作上要方便得多。其表面的磨平抛光与加工薄片相同。在工作中我们

同样发现,把CsI(Tl)晶体的侧面和底面用砂纸磨成粗糙表面,通常称漫射表面,可以使晶体性能改善。对Cs¹³⁷ γ 射线测量表明,这样处理后可使能量分辨率提高0.5—1.5%。这主要是由于漫射表面减少了光的全反射,从而提高了光的收集效率。图3表示了CsI(Tl)晶体表面处理前后对Cs¹³⁷ γ 射线的能量分辨率的变化情况。

更薄的晶体用纯粹机械加工的方法加工就很困难。为了解决核物理试验上的特殊要求,用高温压片^[20]和真空蒸发^[21]方法,可制备出厚度为50—60微米及1.2—5毫克/厘米²的CsI(Tl)晶体薄片。目前,有关这方面工作,我们尚未开展。

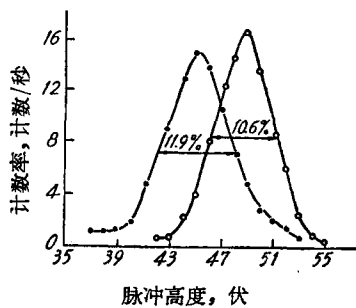


图3 CsI(Tl)晶体表面处理前后测得的Cs¹³⁷ γ 射线脉冲高度谱

○——表面经过处理; ●——表面未经过处理。

四、晶体内激活剂的分布

CsI(Tl)晶体的激活剂是以碘化铯(TII)的形式加入的。

我们知道,CsI(Tl)晶体的闪烁性能不仅依赖于激活剂在晶体中的平均含量,而且依赖于它在晶体中的分布。而激活剂在整个晶体内的分布又是不平衡的。因此,为了获得加入的激活剂量与进入晶体中的实际含量及其分布的关系,就有必要对晶体内激活剂的量进行测定。

为此目的,将晶体沿高度进行等距离(约2毫米)切割,然后对每层断面测定其激活剂的平

均含量。测定方法采用化学分析法——比色法^[22],即利用 $[TiCl_4]^-$ 离子和甲基紫反应生成蓝色的 $R[TiCl_4]$,并用甲苯萃取来进行比色测定。反应是灵敏的,实验的相对误差为 3% 左右。

在工作中我们对三种不同碘化铊含量的晶体(0.25%, 0.3%, 0.45%)进行了分析,分析结果如图 4 所示。由图中的分布曲线可看出,激活剂在晶体中的含量是随着晶体的生长而逐渐增加的。这种分布是符合杂质对流式分布规律的。

五、闪烁性能

在 CsI(Tl) 晶体闪烁性能方面,我们进行了以下四方面工作:

1. CsI(Tl) 晶体的光输出与铊浓度的关系

在 γ 射线激发的情况下使用的放射源是 Cs^{137} γ 源,所用的晶体一套共七块,都是我们自己制备的。在制备时,加入的碘化铊量按重量比依次为 0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.25, 0.35, 0.45%。其余的制备条件保持完全相同。得到的透明单晶都加工成直径为 25 毫米、高为 20 毫米的晶体(误差不超过 1 毫米)。晶体的封装与测试条件也保持相同。

测试时,我们使用了 DuMont-6292 光电倍增管、直线放大器和单道脉冲振幅分析器。在单道分析器上记录的光电峰位置作为 CsI(Tl) 晶体光输出的相对大小。所得到的结果表示在图 5 上。碘化铊浓度在 0.06% 附近时,光输出为最大,随后光输出逐渐减小,这是由于激活剂的浓度猝灭效应所致。

在 α 粒子激发的情况下,使用的放射源是 Po^{210} α 源,其本身的单能性好于 1%。CsI(Tl) 晶体的厚度都在 1.2 ± 0.2 毫米范围内,直径为 25 毫米。它们是由加入不同浓度的激活剂所制备的 CsI(Tl) 单晶,经切片和加工后得到的。CsI(Tl) 薄片的铊含量是用上述比色法测定的。

测试时,CsI(Tl) 薄片与 DuMont-6292 光电倍增管有很好的光学耦合。铝反射体放在晶

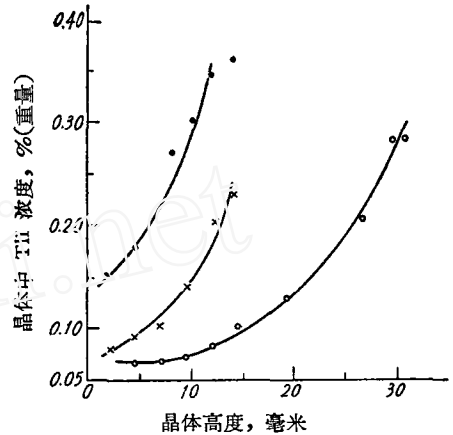


图 4 激活剂沿晶体高度的分布
○——TlII 加入量为 0.2%;
×——TlII 加入量为 0.3%;
●——TlII 加入量为 0.45%。

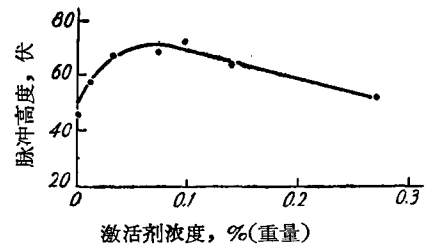


图 5 CsI(Tl) 晶体对 Cs^{137} γ 射线的脉冲高度与晶体中 Tl 浓度的关系

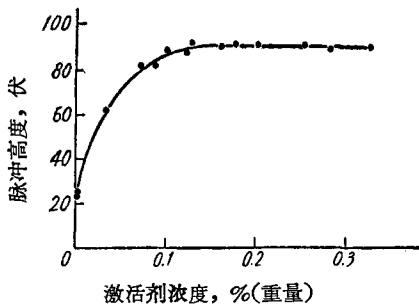


图 6 在 Po^{210} α 粒子激发下脉冲高度与激活剂浓度的关系

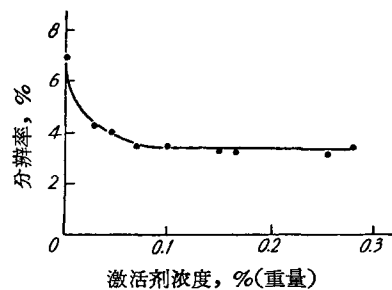


图 7 CsI(Tl) 晶体对 Po^{210} α 粒子的能量分辨率与晶体中 TlII 浓度的关系

体上面,使光电倍增管有较大的光收集。铝反射体上有一小孔, α 粒子经过小孔进入CsI(Tl)晶体。光电倍增管输出的讯号,经直线放大器放大,送到百道脉冲振幅分析器。百道脉冲振幅分析器记录的 α 峰位置作为CsI(Tl)晶体光输出的相对大小。所有晶体是在同一条件下测定的,其结果示于图6。由图6可知,在碘化铯浓度大于0.1%时,光输出达到最大值,并趋向于饱和。

2. 能量分辨率与铯浓度的关系

在研究CsI(Tl)晶体的光输出与铯浓度的关系的同时,可以得到CsI(Tl)晶体对 α 粒子和 γ 射线的能量分辨率与铯浓度的关系。

CsI(Tl)晶体对 Po^{210} α 源的能量分辨率随碘化铯浓度的变化示于图7。由图7可知,当碘化铯浓度在0.1%以上时,CsI(Tl)晶体对 α 粒子有较好的能量分辨率。同时,从图4可知,若在制备晶体时加入0.3%以上的激活剂,激活剂在晶体内的最低实际含量可大于0.1%。这表明在制备用于探测 α 粒子的CsI(Tl)晶体时,加入Tl的量在0.3%以上是适宜的。我们制备的CsI(Tl)晶体对 Po^{210} α 源的能量分辨率一般为3—5%。典型的能谱图示于图8,其能量分辨率为2.9%。

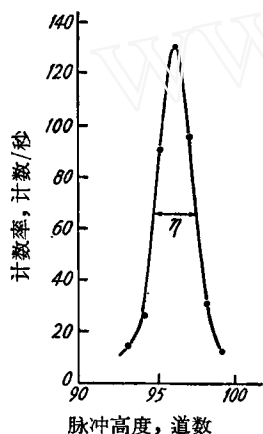


图8 CsI(Tl)晶体对 Po^{210} α 粒子的能量分辨率

$$\eta = \frac{2.8}{96} \times 10^2 \% = 2.9\%$$

CsI(Tl)晶体对 γ 射线的能量分辨率随碘化铯浓度的变化如图9所示。对照图4可以看出,制备

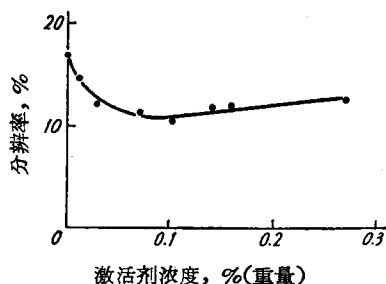


图9 CsI(Tl)晶体对 Cs^{137} γ 射线的能量分辨率与晶体中Tl浓度的关系

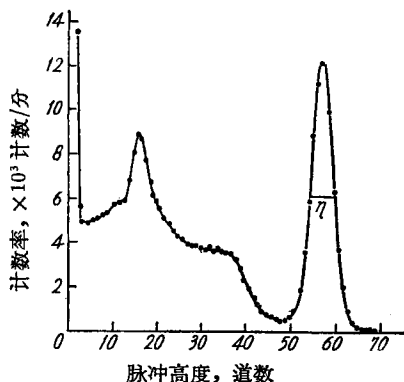


图10 用直径25毫米、厚度20毫米的CsI(Tl)晶体测得的 Cs^{137} γ 射线脉冲高度谱

$$\eta = \frac{5.7 \times 10^3}{58} \% = 9.8\%$$

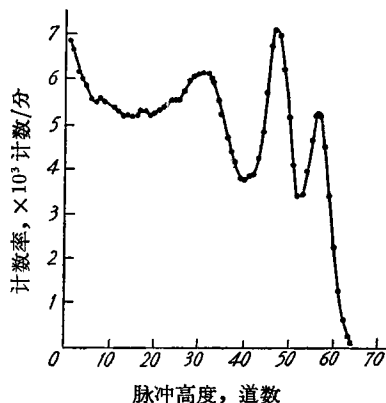


图11 用直径25毫米、厚度20毫米的CsI(Tl)晶体测得的 Co^{60} γ 射线的脉冲高度谱

晶体时加入 TlI 的量为 0.2% 较为适宜。图 10, 11 表示了 CsI(Tl) 晶体对 Cs¹³⁷ 和 Co⁶⁰ γ 源的典型能谱。

3. 能量响应

我们用碘化铯含量为 0.3%、厚度为 0.9 毫米的 CsI(Tl) 晶体进行了对质子、氘核和 α 粒子的能量响应的测量。

由迴旋加速器引出的离子束经准直后打在一块薄金箔上(厚度为 0.45 毫克/厘米²), 被金箔散射的粒子进入 CsI(Tl) 晶体而被探测。迴旋加速器可提供能量为 6.5 兆电子伏的质子、13 兆电子伏的氘核和 26 兆电子伏的 α 粒子。为了得到其他能量的粒子, 我们在 CsI(Tl) 探测器前装了二组铅吸收片。每组有十种不同厚度的经过仔细测量过的铝箔, 吸收片的厚度可任意选择, 加速器引出离子束的能量是用射程法测定的。为了精确计算进入 CsI(Tl) 晶体的粒子的能量, 整个装置放在真空中。粒子能量和在铝中射程的关

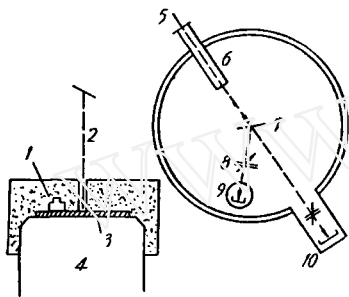


图 12 测量 CsI(Tl) 晶体能量响应的装置图及所使用的探头
 1—Po²¹⁰ α 源; 2—离子束; 3—CsI(Tl) 晶体; 4—EMI9514B 光电倍增管; 5—离子束; 6—准直器; 7—靶; 8—铅吸收片; 9—探测器; 10—离子束能量测量装置。

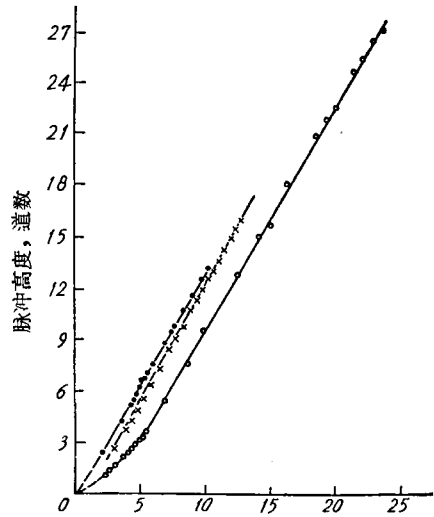


图 13 CsI(Tl) 晶体 ($\phi 17 \times 0.9$ 毫米) 对质子、氘核和 α 粒子的能量响应
 ●—质子; ×—氘核; ○— α 粒子。

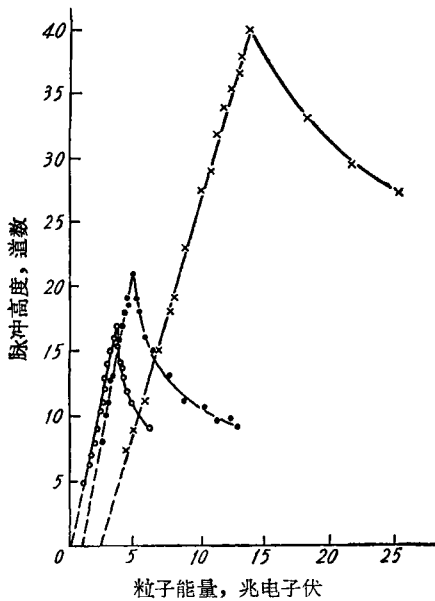


图 14 薄 CsI(Tl) 晶体(厚 0.16 毫米)对质子、氘核和 α 粒子的能量响应
 ○—质子; ●—氘核; ×— α 粒子。



图 15 CsI(Tl) 晶体实物图

系是应用文献[23]的结果。

能量大于6.5兆电子伏的质子不能用上述的散射法得到。我们是用 $C^{12}(d, p)C^{13}$ 反应得到的。能量小于5.3兆电子伏的 α 粒子,我们是用 Po^{210} α 粒子经过不同厚度空气得到的。

整个实验装置表示于图12。CsI(Tl)晶体与EMI-9514B光电倍增管之间需要有很好的光学耦合,在晶体上覆盖一层1.6毫克/厘米²厚的铝箔作为反射体。为了将不同情况下测得的数据归一化以及监督整个测量系统的稳定性,我们在晶体旁边加了一个 Po^{210} α 源作为标准。这样,在测量时可得到两个峰,一个是加速器粒子产生的峰,另一个是 Po^{210} α 源产生的峰。两个峰的比例不依赖于光电倍增管和电子仪器的放大倍数,它仅与CsI(Tl)晶体的闪烁特性有关。

光电倍增管输出的讯号,经阴极跟随器后由长电缆传送到测量室的直线放大器及百道脉冲振幅分析器,直线放大器的上升时间为0.5微秒。整个实验结果示于图13。

4. CsI(Tl) 薄晶体闪烁计数器

在核反应实验中,常常需要在有电离比值较小的粒子干扰的情况下,测量电离比值比较大的粒子。例如,在研究 (d, α) 反应时,常常需要在存在大量质子和弹性散射氦核的本底情况下测量 α 粒子。这类问题可以通过选择相应晶体的厚度,使它等于所要测量的粒子的射程来解决。很显然,不论质子和氦核的能量如何,这种薄晶体给出的讯号都要比我们所要测量的 α 粒子的讯号要小。

我们用上述机械加工的方法获得了厚度为0.16毫米的CsI(Tl)薄晶体。这块薄晶体对质子、氦核和 α 粒子的能量响应示于图14。由图14可以看出,这块薄晶体适合研究9—15兆电子伏的 α 粒子,而不管质子和氦核的能量为多少,都不会对 α 粒子的探测产生干扰。

* * *

在测试工作中曾得到梁文学、文克玲、方荣及其他很多同志的大力帮助,在分析工作中曾得到郭昭乔同志的协助,我们在此表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] Ю. А. Цирлин и др., *Оптика и спектроскопия*, **6**, № 3, 422 (1959).
- [2] S. Homma, *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 1055 (1961).
- [3] P. Marting, F. E. Senftle, *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 975 (1960).
- [4] A. E. South, *Rev. Sci. Instr.*, **29**, 794 (1958).
- [5] R. A. Sock, H. P. Eubank, *Rev. Sci. Instr.*, **30**, 703 (1959).
- [6] R. B. Murray, A. Mayer, *Phys. Rev.*, **122**, 815 (1961).
- [7] A. Mayer, R. B. Murray, *IRE Tran. on Nucl. Science*, **NS-7**, 22 (1960).
- [8] R. Gwin, R. B. Murray, *Phys. Rev.*, **131**, 501 (1963).
- [9] R. S. Storey, *Proc. Phys. Soc.*, **72**, 1 (1958).
- [10] J. A. Biggerstaff, R. C. Becker, *Nucl. Instr. & Methods*, **10**, 327 (1961).
- [11] G. Hrehuss, *Nucl. Instr. & Methods*, **8**, 344 (1960).
- [12] C. T. Schmidt, *IRE Trans. on Nucl. Science*, **NS-7**, 25 (1960).
- [13] K. Gleu, F. Hoyer, *Nucl. Instr. & Methods*, **25**, 149 (1963).
- [14] D. Netzband, *Nucl. Instr. & Methods*, **17**, 81 (1962).
- [15] Н. К. Переяслова, Г. А. Ирдина, *ИТЭ*, № 5, 86 (1958).
- [16] J. Ecklein, J. Jindra, *Faculties of Inorganic and Organic Technology*, vol. 4, p. 193, 1960.
- [17] Н. Кнѳерfel, E. Loepfe, *Helv. Phys. Acta*, **30**, 521 (1957).
- [18] A. E. Sauch, D. R. Sweetman, *Rev. Sci. Instr.*, **29**, 794 (1958).
- [19] 毛裕芳等, *原子能科学技术*, 第12期, 1 (1964).
- [20] Я. Е. Лелуэен, *ИТЭ*, № 1, 59 (1962).
- [21] G. Herhuss, I. Borhely, *Nucl. Instr. & Methods*, **34**, 37 (1965).
- [22] А. М. Булгакова, А. М. Болкова, *Вещества высокой частоты и реактив*, стр. 102, 1959.
- [23] S. Flugge, *Handbüch der Physik*, vol. 34, 1958.