

无机闪烁晶体及其在高能物理与核物理中的应用

顾以藩

(中国科学院高能物理研究所)

一、历史情况

某些无机晶体具有在原子核粒子或 γ 射线作用下产生脉冲光(称为闪烁现象)的性质，这种性质在最早的放射性研究中即已得到应用。1903年，克鲁克斯(Crookes)首先在实验中采用了硅锌矿石，在镭放出的 α 粒子作用下，这种矿石会发出微弱的黄绿色闪光，从而可以对 α 粒子逐个进行计数。其后，硅锌矿石为硫化锌所替代，并利用显微镜在暗室中进行观测。这种现在看来非常原始的肉眼观察闪烁的方法曾经在核物理发展史上起过十分重要的作用。它应用于最早阐明 α 粒子本性的实验和导致卢瑟福原子模型建立的 α 散射实验，还应用于历史上第一个人工核反应 $N^{14} + \alpha \rightarrow O^{17} + p$ 的研究，以及开辟加速器时代的首批高压倍加器核反应实验。

三十年代以后，气体放电计数管逐渐发展起来，并在核物理研究中取代了目测闪烁法的地位。闪烁方法几乎成为历史性的名词。四十年代后期，由于光电倍增管的出现以及一系列新的闪烁晶体的发现，闪烁方法以崭新的姿态重新成为重要的核探测手段。继有机闪烁晶体蔡和蒽之后，从1948年起的若干年内，以霍夫斯塔脱(R. Hofstadter)发现NaI(Tl)开始，一些新的无机闪烁晶体(包括碱金属卤化物、钨酸盐和碱土化合物)陆续得到采用。NaI(Tl)很快被公认为无机闪烁晶体之首。它的一系列突出优点，使其不仅能用于核辐射计数，而且还成为 γ 射线(及其它核辐射)能谱测量的有力手段。从五十年代到七十年代，NaI(Tl)主宰了无机闪烁晶体的天地，在核物理及其它科学技

术领域得到广泛应用。七十年代以来，应用范围又扩展到了高能物理领域。当前市场上作为商品出售的无机晶体闪烁材料约有十几种。根据今后科研工作的实际需要，还可能会有新的品种开发出来。

我国在五十年代前期就根据原子核物理实验研究的需要着手研制各种无机闪烁晶体，为以后这个跨学科领域的逐步发展打下了必要的基础。研制工作除了在专门设置的研究和生产机构中开展，也分散在一些大学和研究所中进行。目前，若干常用的无机闪烁晶体如碘化钠、碘化铯等我国均能自行生产，并且达到一定水平。近年来研制成功的大尺寸磷酸铋单晶达到了先进水平，在国际科技界为我国争得了荣誉。

本文的目的是试图在材料科学、光学以及高能物理与核物理工作者之间沟通信息，以便更加有效地集合各方面力量，促进这个领域的研究工作进一步开展。

二、发光机制

无机晶体闪烁体多属于离子型晶体，其发光机制通常用布洛赫(F. Bloch)最早提出的能带模型来解释。当核辐射进入闪烁体后，价带中的电子接受了大于禁带宽度 E_g 的能量，可以被激发到导带中去而形成自由电子-空穴对，也可以产生激子，即束缚着的电子-空穴对，在晶格中徙动；其能带位于导带之下的激带。电子从导带或激带跃迁至价带，在退激过程中放出光子。此外，还存在着无辐射跃迁的竞争过程，通过晶格振动等放热方式而退激。

许多纯晶体在正常温度下并不是十分有效的闪烁体。在这种晶体中，闪烁光子能量与禁

带宽度 E_g 相当，通常处在紫外光区；退激发出的光子先为晶体自身吸收，后又经过激发、发光、放热等交替过程而使相当一部分光子乃至大部分光子不能越出晶体。具有实用价值的无机闪烁晶体采用了掺加少量杂质原子（称为激活剂）的办法，例如碘化钠晶体一般掺有 0.1% mol 份额的铊，写作 NaI(Tl)。在一定的意义上说，激活剂起着“移波”的作用。如图 1 所示，杂质（激活剂）在晶体中构成发光中心，其激发能级处于导带之下，而基态位于价带之上。从这些激发能级上退激发出的光子波长落在可见光范围，适合于应用。由于光子能量小于 E_g ，因而不能再使价带上的电子激发到导带上去，从而避免了晶体的自吸收。

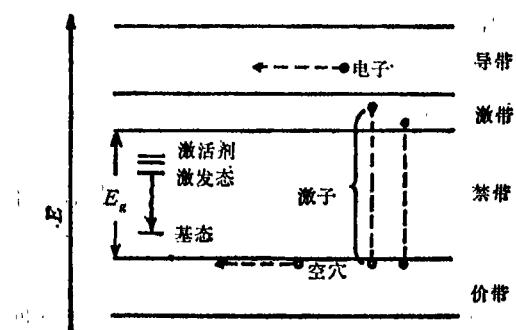
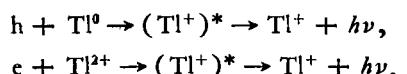


图 1 掺加激活剂的晶体能带模型

NaI(Tl) 作为杂质激活的卤化碱晶体的代表，其具体的发光过程可以描述如下^[1]：入射辐射将差不多所有能量首先给与主晶格，然后再发生主晶格与杂质 Tl 之间的能量转移。能量转移主要是通过电子-空穴对在晶格中扩散后为 Tl 中心俘获的方式来实现（空穴的扩散是通过自陷空穴或由相邻卤素离子组合而成的 V_k 中心来实现）。Tl 在晶格位置上通常表现为 Tl^+ 离子，属于替代式杂质。 Tl^+ 俘获一个电子或空穴形成 Tl^0 或 Tl^{2+} 。随后，空穴与 Tl^0 以及电子与 Tl^{2+} 能够分别复合成为发光中心，即



能量转移的效率相对较高：大约有 12% 的人

射能量表现为 Tl^+ 的闪烁光输出，这相当于晶体中形成的每个电子-空穴对给出一个闪烁光子。激活剂究竟在多大程度上参与 NaI(Tl) 的闪烁过程，这是个尚未完全弄清的问题，从目前情况来看，它并不占有重要地位，但还无法完全排除另一种可能。

发光中心实际的退激方式可以有：(1) 激发态到基态的跃迁为允许跃迁，能够很快退激发出光子。发光衰退时间由能级寿命决定，其典型值为 $\tau_0 \sim 10^{-7}s$ 。(2) 激发态到基态的跃迁为内转换过程，即无辐射跃迁，称为猝灭过程。(3) 激发态到基态的跃迁是禁戒的，必须获得一定的附加能量（例如热能）才能上升至允许跃迁能级，然后再发光。这类过程的发光衰退时间显著增长，约是微秒以上量级。

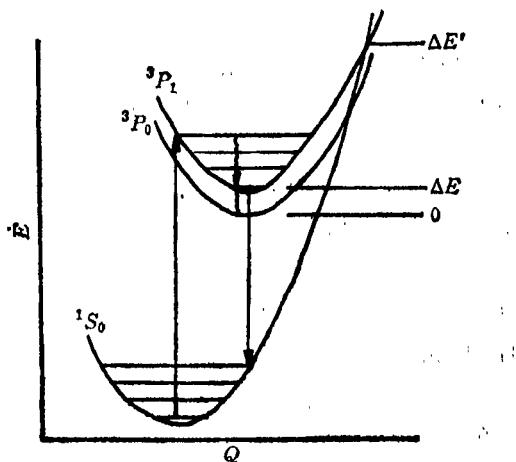


图 2 Bi^{3+} 的位形坐标模型

BGO 是不掺杂的纯单晶闪烁体的一个例子。在这种本征晶体中，Bi 既是晶格的组成部分，Bi 的三价正离子又起着发光中心的作用。闪烁来自 Bi^{3+} 的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁^[2]。利用简单的位形坐标图解（见图 2）可以解释它的激发谱和发射谱的来源。图中采用广义核坐标 Q 给出基态和激发电子态的不同位能曲线及平衡位置。设想一个光跃迁引起激发 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 或 1P_1 。这一吸收过程接着通过急剧的（ $< 10\text{ ns}$ ）无辐射衰变（如图中波纹跃迁所示）到达 3P_1 及 3P_0 态。 $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ 跃迁甚弱；而 3P_1 态，如果它与 3P_0

态之间的能量差值 ΔE 不大于 kT (k 为玻耳兹曼恒量, T 为绝对温度), 则将由热过程显著填满而有大得多的辐射衰变几率。从图 2 不难看出在吸收波长与发射波长之间存在着很大的斯托克斯移动而无光谱重叠现象。

BaF_2 是另一种纯单晶闪烁体。它的发光机制尚未完全弄清。这种晶体具有两组发光成分: 慢成分相应的波长在 310nm 处, 衰减常数为 620ns; 快成分相应的波长在 225nm 处, 衰减常数为 600ps。对于慢成分来说, 自陷空穴中心可能起着重要作用; 对于快成分来说, 实验表明, 它具有与慢成分不同的机制, 一种可能的解释是来自某个杂质中心(例如 OH 中心)的发光^[3]。

三、基本特性

在将无机闪烁晶体用于高能物理及核物理实验时, 通常需要考虑以下基本特性:

1. 发光效率

闪烁体将所吸收的核辐射能量转变为光的本领, 通常是以光输出及闪烁转换效率表示。

光输出定义为在一次闪烁过程中产生的光子数目 N 和核辐射在闪烁体内损失能量 E 之比, 用光子数/MeV 做单位。

闪烁转换效率定义为在一次闪烁过程中产生的光子总能量 $N\hbar\nu$ 和核辐射损失在闪烁体内的能量 E 之比, 用百分数表示。

实际场合中, 采用与标准闪烁体相比较的相对值。例如以 $NaI(Tl)$ 为标准, 在 S-11 光阴极条件下测量相对脉冲输出幅度。

发光效率的大小还直接影响到闪烁晶体本身的能量分辨率。对应于单能光子或带电粒子输出的脉冲幅度, 由于闪烁过程的统计性质, 形成一定宽度的分布。设此分布相当于能量 E 的峰值半高处的全宽度为 ΔE , 能量分辨率通常就表示成 $\Delta E/E$ 。发光效率高的闪烁晶体可望得到好的能量分辨率。

2. 发射光谱

闪烁体发出的光呈一定波长范围的连续分

布。发射光谱除了直接用图表示外, 还常用谱中强度最大的波长(亦称主峰位)来表征, 有时也用闪烁截止波长来表征。闪烁体的发射光谱应尽可能保持与光电转换器件的光谱响应匹配。

3. 衰减常数

在闪烁过程中, 光的发射遵守指数衰减规律, 具有的典型衰减常数在 0.1 至若干 μs 范围。衰减常数决定了符合电路的分辨时间以及在高脉冲计数率情况下的计数损失, 因而是高能物理与核物理应用上的重要实验参数。实际上, 发光往往是由几个不同衰减常数的成分组成的; 不同成分所占比例常因入射粒子种类的不同而异。在闪烁体退光过程中, 很长寿命成分的存在称为余辉现象。几乎所有的无机闪烁晶体都不同程度地存在着这种现象, 而以 BGO , $CdWO_4$ 和 $CaF_2(Eu)$ 余辉为小。余辉定义为 3ms 后留存的闪烁光份额。

4. 能量响应

能量响应是指闪烁体的光输出与入射粒子在闪烁体中能量耗损之间的关系。一般说来, 在较高能量区域, 能量响应有较好的线性关系, 而在较低能区域, 则出现非线性。无机闪烁晶体通常具有较好的能量响应线性关系。以 $NaI(Tl)$ 为例, 对于质子, 能量大于几百 keV, 即有好的线性; 而对于 α 粒子, 能量需大于 20MeV, 始见较好的线性。

其它重要的物理性质, 如密度和有效原子序数决定了给定探测器灵敏体积中的 γ 射线探测效率和全能量吸收的相对几率, 而机械性能、化学稳定性、温度效应以及抗辐照性能也都同闪烁体的实际应用有重要关系而受到重视。一般地说, 理想的无机闪烁晶体应有高的发光效率, 好的能量分辨率, 与光电转换器件光谱响应相匹配的发射光谱, 适当短的发光衰减常数, 尽可能小的余辉, 线性的能量响应, 大的密度, 高的原子序数, 便于加工的机械性能, 小的温度效应, 好的化学稳定性以及强的抗辐照性能。表 1 给出若干常用无机闪烁晶体的基本特性^[4]。

表1 一些无机闪烁晶体的基本特性

材 料	最 大 发 射 波 长 (nm)	衰 减 常 数 (μs)	余 辉 (%)	闪 烁 截 止 波 长 (nm)	折 射 率***	解 理 面	密 度 (g/cm ³)	潮 解 性	闪 烁 转 换 效 率 (%)
NaI(Tl)	415	0.23	0.3—5	320	1.85	<100>	3.67	是	100
CsI(Na)	420	0.63	0.5—5*	300	1.84	无	4.51	是	85
CsI(Tl)	550	1.0	0.5—5*	330	1.80	无	4.51	否	45
CaF ₂ (Eu)	435	0.94	≤0.3	405	1.44	<111>	3.18	否	50
BaF ₂	325	0.63		134	1.49	<111>	4.88	否	20
CsF	390	0.005	0.003—0.03*	320	1.48	<100>	4.64	是	3—5
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	480	0.30	0.1**	350	2.15	无	7.13	否	12—14
ZnWO ₄	480	5.0			2.2	<010>	7.87	否	26
CdWO ₄	540	5.0	0.1**	450	2.3	<010>	7.90	否	40
⁶ Li(Eu)	470—485	1.4		450	1.96	<100>	4.08	是	35

* 6ms 后数值；** 有的资料给出数值<0.005；*** 在最大发射波长处。

四、应 用

无机闪烁晶体在核物理领域中具有广泛用途。可以列举如下：

1. γ 射线探测及能谱测量

无机闪烁晶体通常具有密度大、有效原子序数高的特点，因此对γ射线的阻止本领大，探测效率高；此外还有大的光输出以及由此而带来的好的能量分辨性能。在各种无机闪烁晶体中，NaI(Tl)是用得最广泛，并且始终是探测γ射线和进行能谱测量的最佳材料。虽然半导体探测器目前具有更好的能量分辨率，但是NaI(Tl)由于本身的优点在不少实际应用中仍然是不可替代的。其他一些闪烁晶体如CsI(Tl)和CsI(Na)，BGO，BaF₂以及钨酸盐晶体CdWO₄和ZnWO₄，它们的密度和平均原子序数都比NaI(Tl)大，因而具有更大的γ射线吸收系数和更高的探测效率。以BGO为例，它的γ射线吸收系数约为NaI(Tl)的2.5倍，这意味着为了达到同样的吸收γ射线的效果，所需BGO晶体的线度仅为NaI(Tl)的1/2.5。在空间有限而又需要有足够阻止本领的场合，BGO这样的闪烁材料是非常有用的。

2. 带电粒子探测

无机闪烁晶体在不必强调能谱测量的情况下可以作为各种带电粒子的探测器，用来补充

半导体探测器和磁谱仪。它们具有立体角较大，可以采用较大面积的源，可以测量射程较长的带电粒子以及分辨时间小适合于较快计数和符合测量等优点。NaI(Tl)发光效率最高，但是容易潮解，限制了它对低能粒子和重离子的测量。ZnS(Ag)是多晶粉末，透明度差，通常做成薄片，用于探测α粒子和其他重离子。CsI(Na)和CsI(Tl)适用于质子和α粒子计数以及能谱测量。在测量β谱时，鉴于电子大角度散射几率随原子序数Z而增大，一般都采用有机晶体而不用无机晶体。但是CaF₂(Eu)由于具有很好的光学性质及化学稳定性^[4]，已在大部分场合下取代有机晶体，用于β放射性测量。

3. 粒子鉴别

退光时间与激发粒子产生的电离密度有关的现象最早是在五十年代间在有机闪烁晶体上发现的，以后也在某些无机闪烁晶体如CsI(Tl)和NaI(Tl)上观察到^[5]。在BaF₂上采用电子、α粒子和裂变碎块进行的测量^[5]也观察到了不同退光时间成分随着粒子种类的变化。表2是在CsI(Tl)晶体上测得的α粒子、质子和γ射线的衰减常数^[6]。根据这种性能，可以借助于专门设计的电子学线路对不同类型的粒子进行鉴别。这种技术多年来有效地用于低能核反应研究和中子物理实验，用来鉴别不同电荷数的粒子以及压制在中子测量中的γ本底。

表 2 在 CsI(Tl) 晶体上测得的不同类型粒子的衰减常数

粒子类型	粒子能量 (MeV)	衰减常数 (ns)
α	4.8	425
P	2.2	520
γ	0.66	700

一种称作 Phoswich 的技术是采用两个具有不同退光时间的闪烁晶体的组合，由同一个光电倍增管读出。当一个粒子通过这个组合系统时，光电倍增管的输出信号表现为两个分量的叠加。从脉冲形状的差异可以区别不同类型的粒子以及来自不同方向的粒子。常规的 Phoswich 探测器由 NaI(Tl) 和 CsI(Tl) 组成，在 X 和 γ 射线天文学测量中用来屏蔽非各向同性本底而保持足够高的光电峰效率。也可以采用其他的组合方式，例如在文献 [7] 中，采用 CsI(Tl) 和 NE102A 塑料闪烁体的组成的叠层闪烁体，可以鉴别 $Z = 1-19$ 的离子；采用 BGO 和 CsI(Tl) 的组合与用相同截面的 NaI(Tl)-CsI(Tl) 叠层闪烁体相比，无论在减少本底计数率和提高信噪比方面都获得了显著改善的效果^[8]。

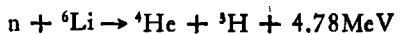
4. 反康普顿屏蔽

在采用高分辨的锗半导体探测器进行 γ 射线谱学研究时，测得的谱中有相当一部分事例来自初始 γ 射线在探测器中非相干康普顿散射造成的能力不完全沉积，形成连续分布的本底。这种本底不仅阻碍了弱光电峰的辨认，而且增加了测量光电峰位置及强度的不确定性。压制这种本底的办法是在锗探测器周围设置采用反符合模式的大体积探测器（称为反康普顿屏蔽层）。常用的屏蔽层材料是 NaI(Tl) 和塑料闪烁体，近年来逐渐为 BGO 所取代^[9]。BGO 作为反康普顿屏蔽层，和 NaI(Tl) 相比，面积可以小四倍，这样在不改变离靶距离的情况下，锗探测器可以布置得更加紧凑。BGO 不潮解也有利于简化整个装置的设计。

5. 中子探测

无机闪烁晶体也用在中子探测上。中子先

在吸收物质（放在闪烁体前面或掺在闪烁体中）中通过核作用转换成带电粒子或 γ 射线，然后为闪烁体所记录。用得较多的无机闪烁体有 ZnS(Ag)，CsI(Tl) 和 NaI(Tl) 等。也可以利用中子与闪烁体本身的反应来进行探测，LiI(Eu) 就是这样的一种闪烁体^[4]。中子通过与 ^{6}Li 核的下列作用而被探测：



当热中子入射时， α 粒子得到全部反应能量的 $3/7$ ，因而能够以足够高的甄别阈除去天然 γ 射线本底而测出干净的窄峰。在这种闪烁晶体中的锂可以采用天然同位素丰度，也可以采用浓缩至 96% 的 ^{6}Li 。对于热中子全吸收，正常 LiI(Eu) 所需的厚度为 2—4cm，而浓缩的 LiI(Eu) 仅需 0.2—0.3cm。

自从七十年代以来，无机闪烁晶体在高能物理中的应用取得了长足的进展。在这以前很长一段时间，在高能物理实验中主要使用的是塑料闪烁体。无机闪烁晶体的应用是与大尺寸晶体的制备成功相联系的。七十年代初，成功地生长了直径 30 英寸、高 10 英寸的 NaI(Tl) 单晶^[10]。实验表明，采用大尺寸 NaI(Tl) 晶体的全吸收探测器能够容纳高能电子或光子产生的全部电磁簇射，并能确定 4—14GeV 范围的电子或光子的能量，精度为 1—2% (fwhm)^[11]。随后又发展了能将 NaI(Tl) 单晶加工成各种特定形状的多晶闪烁体的热锻挤压技术^[4,10]。采用这种技术生产异型晶体远比机械加工的方法经济，所得成品在光学和闪烁性能方面与原来单晶几乎没有差别，而在机械强度、抗热冲击和抗潮解等性能方面得到增强。这就开始了在高能物理实验中采用分块堆垛方式（块与块之间彼此光学绝缘）NaI(Tl) 探测器的时期。这种探测器能够同时测出多个光子能量并且给出光子方向信息。一个典型的装置称为晶体球^[12]。它的核心部分是一个由 672 块长度为 16 英寸（相当于 16 个辐射长度）的三角棱柱状 NaI(Tl) 闪烁晶体堆垛而成的中空球体。整个设计能保证具有接近于 4π 立体角的覆盖率、极好的光子探测效率以及能量和空间分辨率。这个具有独

特性能的实验装置在正负电子对撞机上的粒子物理研究中作出了重要贡献，成功地开辟了高能物理实验中精密光子谱学的新方向。继晶体球之后，若干采用大量NaI(Tl)晶体的探测器相继进入了高能物理实验室。与此同时，用于核物理实验的类似装置也在一些实验室中建造，并且成为研究重离子反应中高自旋态 γ 谱学的有力工具。

八十年代初，BGO晶体脱颖而出^[13]。它的一系列优点为高能物理实验工作者所重视，认为是有希望替代NaI(Tl)的新一代高Z无机闪烁晶体。BGO晶体的有效原子序数比NaI(Tl)高，因而有短得多的辐射长度和莫里哀半径。这两个参数表示了电磁簇射纵向及横向发展的尺寸，对于设计建造高能物理实验所需的电磁量能器来说是至关重要的。它们的数值愈小，建造的量能器尺寸就愈加紧凑，空间分辨性能就愈好。BGO晶体还具有不潮解等为NaI(Tl)所不及的优点。近年来，在高能物理和核物理实验需要的推动下，BGO进入了工业生产，到目前为止，累计用量可达10t以上。

高Z无机闪烁晶体的另一方面进展表现在BaF₂晶体的开发上^[14]。BaF₂的辐射长度较NaI(Tl)稍短，但不潮解。鉴于它有两组发光成分，其衰减常数快的一组波长为225nm，适宜于用丝室读出。因此有人建议发展一种将BaF₂与正比计数器结合起来的技术^[15]。具体采用了低压(~ 10 Torr)光电离丝室，丝室光阴极上蒸发了TMAE材料。这样建造的电磁量能器模型装置具有很好的定时性能和高计数率能力，还能定出初始带电粒子位置至若干毫米的精度，光子能量分辨率为 $\sigma/E = 2.5\% / E(\text{GeV})^{-1/2}$ 。

五、发展前景

对于无机闪烁晶体，更高的发光效率和能量分辨率的要求看来是没有止境的。NaI(Tl)的发光效率(12%)完全有可能超越，CaI₂(Eu)就是一个例子(24%)^[16]，可惜后者存在其它方

面的严重缺点而未能广泛应用。在继续寻找新材料的同时，有必要加强有关发光机制等方面的基础研究。

需要继续开发新的高Z闪烁材料。随着高能物理实验能量不断提高，量能技术占有日益重要的地位，采用高Z材料对于在电磁簇射测量中保证获得好的能量分辨率以及减少喷注重叠现象都是很有必要的。此外，如何将高Z闪烁材料用在强子量能器上也是值得继续研究的课题。

在新一代的高能加速器上，高亮度与高能量向探测器提出了高计数率与高触发率的要求。因此响应快也成为无机闪烁材料需要重视的一项性能。

无论是高能物理实验或核物理实验都对无机闪烁晶体提出愈来愈大的用量需求。降低晶体成本是一个迫切的课题。

为了制备大尺寸异型晶体，热锻挤压是很有趣的一项技术。把它应用到BaF₂和其他一些晶体上去是有意义的。

另一个有兴趣的研究课题是采用无机晶体材料制作闪烁光纤。实验工作已在塑料和玻璃闪烁体光纤上取得进展。一旦无机晶体光纤制作成功，测量光子及中性强子的新型径迹探测器或量能器有可能实现。

研制玻璃闪烁体材料本身是一个有意义的方向。奥哈拉化学玻璃公司生产的SCG1-C闪烁玻璃(含重成分BaO₂、激活剂Ce)用作电磁量能器材料，取得了可喜结果^[17]。这种材料的密度与NaI(Tl)相当，但是辐射长度比NaI(Tl)大得多。进一步研制辐射长度短的玻璃闪烁体是很有意义的。

参考文献

- [1] M. N. Kabler, Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Radiation Damage Processes in Materials, Corsica 1973 (Nordhof Intern. Publ., 1975); H. B. Dietrich et al., *Phys. Rev. B*, **8** (1973), 589.
- [2] M. J. Weber, Proceedings of the Intern. Workshop on Bismuth Germanate, Princeton Univ., ed. C. Newman-Holmes (1982), 3.
- [3] S. Kubota et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **242** (1986), 111. (下转第422页)