

# 关于无机闪烁晶体的若干资料

## 一、碘化钠(铯)

1948年,霍夫斯塔脱(Hofstadter)发现了碘化钠(铯)单晶的闪烁性能。在无机闪烁晶体中碘化钠(铯)是最重要的一种,它在物理、生物、化学、医学、地质、采矿、石油测井、气象、天体物理、核能、考古学等领域广为应用。

碘化钠(铯)的化学符号是 NaI(Tl),为无色透明的晶体,属于立方晶系。其晶格常数为  $6.46 \times 10^{-8}$  cm,解理面为 [100],密度为  $3.67 \text{ g/cm}^3$ ,莫氏硬度为 2,线膨胀系数为  $4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,体膨胀系数为  $135 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,熔点为  $651^\circ\text{C}$ ,折射系数相对钠  $5893 \text{ \AA}$  时为 0.77,相对钠  $4200 \text{ \AA}$  时为 1.84。碘化钠(铯)具有若干个衰减常数,主要的衰减常数为 230 ns, 3 ms 后的余辉为 0.3—5%,发光效率相对于蒽单晶为 230%,能量线性响应范围为 150 keV—10 MeV。碘化钠(铯)的辐射长度为 2.59 cm,莫里哀半径为 4.3 cm,最小电离粒子电离损失为  $4.85 \text{ MeV/cm}$ 。碘化钠(铯)晶体的最大缺点是易于潮解,耐热冲击和耐震性也差。

碘化钠(铯)晶体生长主要采用提拉法和坩埚下降法。后者适合于制作大体积晶体。1973年发展了热锻挤压技术。在碘化钠(铯)单晶上采用这种技术得到碘化钠(铯)多晶,除保留单晶体的一切闪烁性能外,机械强度、抗热冲击和抗潮解性等均有明显改进。

国外生产碘化钠(铯)单晶的厂家有美国哈绍(Harshaw)公司、毕克隆(Bicron)公司和特立达因(Teledyne)公司等。目前能够提供的最大尺寸已经达到直径 60 cm 以上。哈绍公司还是首创热锻挤压技术制备大尺寸异型碘化钠(铯)闪烁材料的厂家,其产品称作 POLYSCIN™ 碘化钠(铯)晶体。该产品的截面形状有六边形、正方形和长方形,也有大直径的圆板或棒。

国内用提拉法和坩埚下降法培育单晶体的单位有北京核仪器厂(单晶体的最大尺寸为  $\phi 300 \times 100 \text{ mm}$ )和北京化工厂(最大尺寸为  $\phi 125 \times 125 \text{ mm}$ )等。八十年代以来,国内有若干个单位对热锻挤压碘化钠(铯)工艺开展了探索性研究,它们是人工晶体研究所、北京核仪器厂和中国科学院长春光学精密机械研究所。人工晶体研究所在若干离子晶体材料上进行热锻挤压实验所取得的成果已经通过了国家有关部门组织的鉴定。(核工业部北京核仪器厂 石家伟)

## 二、碘化铯

碘化铯(铯)的化学符号是 CsI(Tl)。虽然它早在 1950 年就被发现,并成为一种有用的闪烁材料,但长期以来远不如 NaI(Tl) 应用广泛,部分原因是它的发

光衰减常数较大,光电子产额也较 NaI(Tl) 低,而且价格高于 NaI(Tl)。它较多地用于测量带电粒子强度和能谱,使用时将它加工成薄片。近年来,它作为一种电磁量能器材料,得到高能物理学工作者的重新评价。在美国康奈尔大学的 CESR 正负电子对撞机上计划建造一个采用大量 CsI(Tl) 晶体的实验装置 CLEON。

CsI(Tl) 属于立方晶系,无解理面,折射率为 1.8,莫氏硬度为 2,熔点为  $621^\circ\text{C}$ ,衰减常数( $\gamma$  激发)为 900 ns。这种晶体质地较软,易于加工,可以在自身重量下变形,抗机械震动及热冲击能力强,稍有潮解性。它的光输出通常认为是 NaI(Tl) 的 45%。这个值是用 S11 光电倍增管测定的。实际上, CsI(Tl) 的发射光谱与光电二极管有更好的匹配。采用光电二极管读出时, CsI(Tl) 在  $\gamma$  射线能量 1 MeV 以上给出能量分辨率等于或甚至好于 NaI(Tl)。在 CsI(Tl) 晶体上明显地表现出不同激发粒子的退光时间变化的效应。在  $\alpha$  粒子激发下,观察到比  $\gamma$  射线激发更快的两组退光时间:  $\tau_1 = 0.7 \mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 0.24 \mu\text{s}$ , 其对应的振幅比  $A_2/A_1 = 0.77$ 。这个效应已被用于粒子鉴别,还有可能应用于 CsI(Tl) 强子量能器中,以获得比常规强子量能器好的能量分辨率。CsI(Tl) 的辐照损伤测量结果还不多见,但初步测试显示了较强的损伤效应。

作为高 Z 材料, CsI(Tl) 具有的辐射长度为 1.86 cm,莫里哀半径为 3.8 cm,介于 NaI(Tl) 与 BGO 之间,较 BaF<sub>2</sub> 为短。最小电离粒子的电离损失为  $5.6 \text{ MeV/cm}$ 。

CsI 还可以用 Na 和 Eu 激活,“纯”的 CsI 也有显著的发光现象。它们在光产额、发射光谱以及退光时间等性能方面互有差别。CsI(Eu) 在发射光谱和退光时间上与 CsI(Tl) 相近,但光产额要低得多。CsI(Na) 的光产额接近 CsI(Tl),而退光时间则比 CsI(Tl) 显著缩短,发射光谱也向短波长移动。CsI(Na) 还易潮解。“纯”的 CsI 可能因为原料纯度不同,因而性能变化很大。有的样品光产额甚至高出 CsI(Tl)。“纯”的 CsI 还十分明显地表现出  $\alpha$  粒子和  $\gamma$  射线之间的脉冲形状差别。

CsI(Tl) 采用丘克拉斯基法或布里奇曼法生长。CsI(Na) 可以采用溶液法生长。热锻挤压的晶体保留原有闪烁性能,而机械性能却得到明显改善;初步试验结果表明,机械强度提高了整整三倍。

国外生产上述晶体的厂家有美国哈绍公司和英国 BDH 公司等。国内有北京核仪器厂和北京化工厂生产。

(中国科学院高能物理研究所 顾以藩)

### 三、锗酸铋

锗酸铋晶体(BGO)的人工生长是在1965年首次实现的。1973年,开始对BGO晶体的荧光效应进行研究。1975年,第一次报道了用BGO晶体作为闪烁体对若干不同能量的 $\gamma$ 射线进行了测量。1980年以前,BGO晶体的应用局限于用量较少的核物理和核医学上。1980年以后,应用范围进一步扩大到工业领域和空间物理方面。BGO晶体的优良性能特别吸引了高能物理学家的注意,开展了用BGO晶体作电磁量能器的许多研究工作,取得了令人鼓舞的结果。随后,几乎在世界上所有的加速器中心都提出了采用BGO晶体作电磁量能器的实验方案,其中丁肇中教授领导的L3实验,采用12000根BGO晶体做成了电磁量能器,是一个突出的例子。

目前生长BGO晶体有三种方法,即丘克拉斯基法(提拉法)、布里奇曼法(下降法)和热交换法。

目前国外大多数厂家如法国的Crismatec公司、美国和荷兰的Harshaw公司、日本的Hitachi和NKK公司都采用提拉法生长BGO晶体。日本NKK公司在1985年用提拉法长出直径为110mm长300mm的BGO单晶。美国能源部在1984年曾以40万美元资助一个厂家试验热交换法,希望以较低的价格生长出大块的BGO晶体。目前用热交换法只生产出小块BGO晶体。我国自1978年以来在四川压电与声光技术研究所、中国科学院上海硅酸盐研究所和人工晶体研究所相继开展了BGO的研制工作。上海硅酸盐研究所于1982年首先采用下降法稳定地生长出大块优质BGO晶体,并由中国科学院高能物理研究所进行了性能测试与研究。和美、法等国外产品比较,国产大尺寸BGO晶体性能居于首位。L3实验组于1984年正式向上海硅酸盐研究所订购了8000根BGO晶体(小端面为 $2 \times 2 \text{cm}^2$ ,大端面为 $3 \times 3 \text{cm}^2$ ,长为24cm)。

BGO晶体属于立方晶系,空间群为 $143d$ ,晶格常数为 $10.495 \text{ \AA}$ ,莫氏硬度为5,熔点为 $1050^\circ\text{C}$ ,热膨胀系数为 $7.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}/\text{cm}$ ,密度为 $7.13 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。BGO发射光谱的峰值波长为 $480 \text{ nm}$ ,对此波长的折射率为2.15,荧光衰减常数为 $300 \text{ ns}$ ,余辉很小。BGO晶体有较强的温度效应,在 $20^\circ\text{C}$ 时,温度每升高 $1^\circ\text{C}$ ,光产额减少1.6%,荧光衰减常数减少 $6.4 \text{ ns}$ 。BGO晶体的化学稳定性好,不会潮解,无解理面,可作任意的机械加工,便于操作。BGO晶体的抗辐照损伤能力也好(但不及 $\text{BaF}_2$ )。它的辐射长度为 $1.12 \text{ cm}$ ;莫里哀半径为 $2.7 \text{ cm}$ ,比 $\text{NaI}(\text{Tl})$ ,  $\text{BaF}_2$ 和 $\text{CsI}(\text{Tl})$ 都小;最小电离粒子的电离损失为 $9.2 \text{ MeV}/\text{cm}$ 。在现有的高Z闪烁材料中,BGO晶体是具有实用意义的较好的一种。

(中国科学院高能物理研究所 何景棠)

物理

### 四、氟化钡

$\text{BaF}_2$ 是一种人工生长的硷土氟化物晶体。最早它是作为红外材料在一般光学系统中做透镜、窗口等光学元件使用的。后来,随着激光技术的发展,发现它在 $3-5 \mu\text{m}$ 波长范围内还是氟化氢、氟化铀和一氧化碳激光器的优良窗口材料。近来的研究表明, $\text{BaF}_2$ 又是一种具有可以同时测量时间谱和能谱这一独到之处的优良闪烁体,在核物理、高能物理和核医学等领域显示出良好的应用前景。

$\text{BaF}_2$ 无色透明,属于立方结构,晶格常数 $a_0 = 6.19 \text{ \AA}$ ,解理面为 $[111]$ ,熔点为 $1280^\circ\text{C}$ ,密度为 $4.88 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,莫氏硬度为3.5,折射率(对于 $325 \text{ nm}$ 波长)为1.49,线膨胀系数为 $22.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (室温至 $500^\circ\text{C}$ ),在水中的溶解度为 $0.12 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水(室温)。作为闪烁晶体, $\text{BaF}_2$ 的特点是受粒子激发后产生快、慢两种成分的光:快成分的波长峰值为 $225 \text{ nm}$ (相应的折射率是1.57),荧光衰减时间常数为 $0.6 \text{ ns}$ ,光产额为 $2 \times 10^3$ 光子/ $\text{MeV}$ ;慢成分的波长峰值为 $310 \text{ nm}$ (相应的折射率是1.55),荧光衰减时间常数为 $620 \text{ ns}$ ,光产额为 $6.5 \times 10^3$ 光子/ $\text{MeV}$ ;快慢成分的发光强度比为1:4。由于快成分的荧光衰减时间极短,因而利用它可以测量时间;慢成分的发光强度较高,有很好的能量分辨率,利用它可以测量能量。 $\text{BaF}_2$ 的这些优点是其他闪烁晶体所不及的,别的无机晶体的荧光衰减时间常数都要比 $\text{BaF}_2$ 大得多(可达几百倍)。在时间谱的测量上, $\text{BaF}_2$ 显示出特殊的优越性。

$\text{BaF}_2$ 晶体一般是在真空条件下用坩埚下降法生长的。美国、日本、荷兰的一些厂家(如哈绍公司)已有商品生产,并生长出直径达 $150 \text{ mm}$ 的晶体。国内若干单位如人工晶体研究所、北京玻璃研究所和中国科学院长春光学精密机械研究所也在研制生产这种晶体。1983年,人工晶体研究所和中国科学院高能物理研究所协作,开始了 $\text{BaF}_2$ 的研制生产和闪烁性能的测试工作。测试结果表明,国产晶体具有优良的闪烁性能。这种晶体性脆,质软,机械性能和抗热冲击性较差,给大晶体的生长和加工带来一定的困难。

在国外, $\text{BaF}_2$ 已应用于核医学和高能物理方面。在核医学中,以 $\text{BaF}_2$ 做探头,应用飞行时间技术,制成正电子发射型断层照相系统。由于同时利用了时间、能量和空间信息,提高了定位精度,缩短了成像时间,可以准确快速地观察人体细胞的代谢过程和病变。在高能物理中, $\text{BaF}_2$ 与正比丝室结合,研制了具有良好性能的新型电磁量能器模型。另外,在 $\gamma$ 射线天文学和物探等方面, $\text{BaF}_2$ 也有潜在的应用价值。在国内, $\text{BaF}_2$ 的应用还刚处于起步阶段,但是可以预料,它的前景是光明的。

(国家建筑材料工业局人工晶体研究所 蒋崇义)

## 五、钨酸盐单晶

钨酸盐单晶的闪烁性能虽然早在1948年就被发现,但是长期以来仅得到了有限的应用.原因首先是制备上的困难.例如, $\beta$ - $MgWO_4$ 因形成包晶而难于结出单晶; $ZnWO_4$ 也一直得不到透明晶体,以ppm量级存在的杂质(如铁和铬)使晶体呈现深红色,显著降低了它的光输出.最近几年来,生长工艺有了进展.质量较高的 $ZnWO_4$ 晶体(带浅红色乃至透明无色)于1980年生长成功.它的良好闪烁性能开始为人们所认识.它和早已开发的 $CdWO_4$ (最早还有 $CaWO_4$ )是目前在核物理实验和核医学方面具有实用意义的钨酸盐闪烁材料.

$CdWO_4$ 和 $ZnWO_4$ 均可以采用丘克拉斯基方法生长,熔点分别为 $1725^\circ C$ 和 $1000^\circ C$ . $CdWO_4$ 可以生长成10mm直径50mm长的小晶体,用非常纯的原料可得清澈透明的晶体.目前可以用 $\sim 3mm/h$ 的生长速率生长出60mm直径150mm长的浅红色的 $ZnWO_4$ 晶体.为了得到消色的 $ZnWO_4$ 晶体,除采用高纯度原料外,还采用掺杂铋及铊的办法,也采用在生长界面上加电场的方法. $CdWO_4$ 和 $ZnWO_4$ 均有解理面,象云母那样易于剥离.这种性质造成了加工的困难.

钨酸盐对 $\gamma$ 射线具有高的阻止本领和好的闪烁性能. $CdWO_4$ 和 $ZnWO_4$ 的光输出分别为 $NaI(Tl)$ 的40%和26%;为了阻止90%的能量为150keV的光子,仅需3mm左右的厚度.作为高Z材料, $CdWO_4$ 的辐射长度为1.06cm, $ZnWO_4$ 为1.13cm,与BGO相当或更短.在需要好的空间分辨和小的空间尺寸的实验场合,这类晶体是很有意义的.

$CdWO_4$ 和 $ZnWO_4$ 均属单斜晶系,点群为2;晶格常数( $CdWO_4$ ) $a = 4.95 \text{ \AA}$ , $b = 5.73 \text{ \AA}$ , $c = 4.68 \text{ \AA}$ ;解理面为 $[010]$ ;莫氏硬度为4.0—4.5;衰减常数为 $5\mu s$ ,余辉均小.室温下无明显的光输出温度效应. $CdWO_4$ 的发射波长适合于和硅光电二极管配合.

美国哈绍公司已在生产和出售 $CdWO_4$ 及 $ZnWO_4$ 小块晶体.国内近一、二年来少数单位如北京工业大学和哈尔滨工业大学也开展了钨酸盐闪烁体的生长研究,取得了令人鼓舞的结果.在尺寸为 $23 \times 18 \times 6mm^3$ 的无色透明的 $ZnWO_4$ 样品上测量 $^{137}Cs$  $\gamma$ 射线的能量分辨率达到了 $\sim 13\%$ .

(中国科学院高能物理研究所 顾以藩)

## 六、离子晶体热锻工艺技术

离子晶体热锻工艺技术于七十年代间由美国哈绍公司首先研究成功.该公司在 $CaF_2$ , $KCl$ , $NaCl$ 和 $NaI(Tl)$ 等易碎裂的离子晶体上采用了这个技术,其中

热锻后的 $NaI(Tl)$ 多晶闪烁体称为POLYSCINT<sup>TM</sup> $NaI(Tl)$ ,已作为商品出售,广泛应用于许多科技领域.

在国内,为解决航测和 $\gamma$ 照相需用的大尺寸 $NaI(Tl)$ 闪烁体以及激光、红外技术需用的高强度大尺寸光学晶体材料,人工晶体研究所从1980年开始对离子晶体热锻工艺技术进行探索性研究.1981年,为了锻造大尺寸 $NaI(Tl)$ 闪烁体,他们同北京化工厂达成协议,由人工晶体研究所负责热锻工艺技术的研究,北京化工厂负责提供优质 $NaI(Tl)$ 单晶坯及最后加工封装.1983年,完成了热锻 $NaI(Tl)$ 和 $CaF_2$ 的阶段成果鉴定.同年,经论证,将离子晶体热锻工艺技术的研究列为国家“六·五”科技攻关项目.现已基本完成攻关任务,并于1986年1月通过了部级鉴定.

离子晶体热锻工艺技术是用优质单晶体(或透明晶块)作坯料,在一定的锻造温度和压力下,坯料发生范性形变,按所要求的形状及尺寸在模腔内一次或多次锻造成形,得到完全透明的多晶体.采用该工艺技术制备的多晶体,其发光特性以及红外和紫外光学性能均可与原来的单晶相媲美,而且还有以下特点:

(1)机械强度和抗热冲击性能大大优于单晶.晶体在通过滑移面沿不同方向进行交叉滑移发生范性形变时,位于相交滑移面内的位错线发生交互作用,形成位错微交织结构.同时,晶体在范性形变中,其结构上的变化就是发生刃型位错.范性形变愈强烈,晶格中的刃位错现象就愈多.这些刃位错有这样的相对取向,以致于在很好的近似中,它们能够形成小角度晶界,因而产生亚晶粒(即晶胞形成).由此可见,单晶体在热锻中由于发生强烈范性形变,虽然原来的晶体结构在滑移中没有发生根本性的晶格破坏,但由于位错微交织结构和亚晶粒微结构的形成,单晶体变成了多晶体,消除了原来单晶体容易解理的物理特性,使晶体得到强化.测试结果表明:热锻 $NaI(Tl)$ 的抗压屈服强度为 $99.55kg/cm^2$ ,是单晶体的2.5倍.

(2)可以直接锻造成多种几何形状,如细长棒、大圆片和长方柱等,尺寸可在很大范围内选择,对于制备大尺寸异型晶体材料有其独到之处.

(3)热锻工艺技术还可以优化晶体的其他性能,如潮解性和可加工性.

我们锻造的直径300mm以上的 $NaI(Tl)$ 多晶闪烁体的综合性能达到国际八十年代水平,与美国哈绍公司产品比较,在闪烁性能上不相上下;在阜外医院进口的Picker $\gamma$ 相机上装配,初步测试表明,各项指标符合临床应用要求.我们热锻的 $NaI(Tl)$ 细长棒和长方柱也在油井勘探中得到应用.离子晶体热锻工艺技术的开发成功对于制备许多技术领域急需的大尺寸、异型、高强度、优质晶体材料开创了新局面.

(国家建筑材料工业局人工晶体研究所 宋传信)