

# 无机闪烁晶体及其产业化开发

张明荣 葛云程

北京玻璃研究院

北京博科力晶体材料有限责任公司

在高能粒子或射线(如X射线、 $\gamma$ 射线等)的作用下能够发出脉冲光的物体,被称为闪烁体。它是光电功能材料,被广泛用于高能物理、核物理、空间物理、核医学、地质勘探、安全检查以及国防工业等领域。闪烁体分为无机闪烁体和有机闪烁体两大类。根据形态、成份以及结构特点,可进一步将前者分为无机闪烁晶体、闪烁玻璃、闪烁陶瓷和闪烁气体,而后者可分为有机闪烁晶体、液体闪烁体和塑料闪烁体。其中,数量最多、应用最广的当推无机闪烁晶体。本文将主要介绍无机闪烁晶体及其应用以及有关晶体的开发状况,同时对无机闪烁晶体的发展趋势也将做一简要评述。

## 一、无机闪烁晶体

闪烁现象的发现始于20世纪初,但可实际应用的闪烁晶体则是在20世纪40年代才发现。从使用角度来讲,闪烁晶体不一定要完全单晶化只要在晶界处没有杂质凝聚,且是光学各向同性的,多晶体也可以。实际上大尺寸的NaI:Tl和CsI:Tl系列晶体往往不是大单晶。不过,为了得到较高的光学质量,需

要制备单晶的闪烁晶体。闪烁晶体一般是与光探测器件(如光电倍增管、硅光二极管、雪崩二极管等)一起制作成闪烁探测器使用。由于NaI:Tl晶体等在核物理领域成功的应用,闪烁晶体(包括闪烁探测器)得到了很大发展,已先后研究和开发出CsI:Na、CsI:Tl、CsI、CsF、LiF:Eu、CaF<sub>2</sub>:Eu、ZWO(ZnWO<sub>4</sub>)、CWO(CdWO<sub>4</sub>)、BGO(Bi<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)、CdF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、CeF<sub>3</sub>、PWO(PbWO<sub>4</sub>)、GSO:Ce(Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce)、LAP:Ce(LaAlO<sub>3</sub>:Ce)、LSO(Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce)等几十种无机闪烁晶体。表1列出了部分重要的无机闪烁晶体及其主要性能参数。

对闪烁晶体,一般要求:(1)较高的光产额。光产额高表示发光效率高,因而能量分辨率越好。(2)对所测粒子或射线有较强的阻止能力。常用辐射长度( $X_0$ )、Molere半径和有效原子序数( $Z_{eff}$ )的大小来衡量,其大小一般与晶体密度( $\rho$ )成正相关关系。(3)较短的发光衰减时间( $\tau$ )。 $\tau$ 越小的闪烁体,时间分辨率越好。(4)较大的辐照硬度。这与晶体的杂质含量和品质有关。(5)发射光谱与光探测元件的光谱相应尽可能匹配。(6)在自身发光波长范围内有较高的透明度,即透过率高。(7)较

表1 部分无机闪烁晶体及其主要性能参数

晶体	密度(g/cm <sup>3</sup> )	熔点(°C)	吸湿性	辐射长度(cm)	发射峰(nm)(快/慢)	相对光产额(%) (快/慢)	衰减时间(ns)(快/慢)	辐照硬度(rad)
NaI:Tl	3.67	651	强	2.59	410	100*	230	10 <sup>3</sup>
CsI:Tl	4.53	621	弱	1.85	420/310	45	1250	>10 <sup>3</sup>
CWO	7.9	1320	无	1.00	470/540	25-30	20 $\mu$ s/5ms	10 <sup>3-4</sup>
BGO	7.13	1050	无	1.12	480	9	300	10 <sup>4-5</sup>
BaF <sub>2</sub>	4.89	1280	很弱	2.06	300/220	21/2.7	630/0.9	10 <sup>5-7</sup>
PWO	8.28	1123	无	0.85	450/420	0.3/0.2	360/<10	>10 <sup>6</sup>
YAP:Ce	5.35	1875	无	1.83	390	40	35 (10)	10 <sup>6</sup>
GSO:Ce	6.71	1950	无	1.39	450	30	60	>10 <sup>8</sup>
LSO:Ce	7.41	2050	无	1.14	440	75	40	>10 <sup>6</sup>

备注: \* NaI:Tl晶体的光产额约40000 phonons/MeV。

好的热稳定性,即发光效率和衰减时间等受温度的影响小。(8)化学稳定性好,不吸潮。(9)晶体的生长成本低。实际使用中,不同的用途对闪烁晶体的要求是不尽相同的。事实上,还没有一种晶体具有全优的性能,迄今发现的闪烁晶体都有优缺点,只是或多或少而已。表2列出各种应用对闪烁晶体的要求。

## 二、无机闪烁晶体的主要应用领域

闪烁晶体具有重要而广泛的应用。主要的应用领域包括高能物理(如精密电磁量能器)、核物理(如电磁量能器)、核医学(如XCT、PET以及 $\gamma$ 相机)、工业应用(CT)、空间物理、地质勘探等。

### 1、核物理和高能物理

核物理和高能物理是闪烁晶体研究和开发的主要推动力,也是新型闪烁晶体首要的服务领域。

最早发现并使用的闪烁晶体是NaI:Tl晶体。在20世纪60年代,由于高分辨率的高纯锗半导体探测器的出现,NaI:Tl晶体便主要起抗Compton散射作用而与高纯Ge晶体一起使用。后来又逐渐被BGO晶体所替代。不过,目前仍有使用。

由于探测和研究的粒子的能量不断增高,高能物理对闪烁晶体的要求也不断提高。闪烁晶体先后经历了三代,即以高光产额的NaI:Tl晶体为代表的

第一代,以具有较高辐照硬度的BGO、CsI:Tl晶体为代表的第二代,以及目前使用的以更快衰减和更高辐照硬度的PWO、BaF<sub>2</sub>晶体为代表的第三代。

由于高能物理实验都是超大型的,需要的闪烁晶体数量巨大(~1m<sup>3</sup>以上),所以除要求晶体较好的闪烁性能外,还特别要求较低的价格。从闪烁性能而言,PWO晶体并不是满足LHC-CMS使用要求的唯一晶体,甚至并不是最优的晶体。研究表明,CeF<sub>3</sub>、GSO:Ce、LSO:Ce等闪烁晶体具有更高的光产额、更快的衰减和更高的辐照硬度。设法降低这些晶体的生产成本,是尽快使它们实用化所要解决的重要课题。

### 2、核医学

在这一领域闪烁晶体主要用于核成像技术,包括X射线计算机断层扫描(XCT)、正电子发射断层扫描(PET)以及 $\gamma$ 相机等。

与普通的X线成像不同,医用XCT表示的是断层解剖图像。自1972年问世以来,XCT发展很快,已更新了五代,其空间分辨率、扫描速度和采样速度在不断地提高。早期使用NaI:Tl晶体,但因成像的质量差(有余辉)而逐渐被淘汰了。新的XCT大多采用的是CsI:Tl和CWO。GSO:Ce也可望用于该领域。

PET是继XCT后出现的又一种无创伤性、高品质的影像诊断技术,在肿瘤、神经系统疾病、心血

表2 不同应用对闪烁晶体的要求

应用	光产额(phonons/MeV)	衰减时间(ns)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	有效原子序数	发射峰(nm)	
计数技术	高能物理(EBal)	> 200	<< 20	高	高	> 450
	核物理(EBal)	高	不同	高	高	>300
	工业应用	高	不同	高	高	>300
	PET	高	< 1	高	高	>300
	空间物理	高	不重要	高	高/低	>450
	$\gamma$ 相机	高	不重要	高	高	>300
积分技术	中子探测	高	10~100	低	Li, B, Gd	>300
	XCT	高	无余辉	> 4	> 50	>450
	工业应用	高	不重要	高	高	>450
	中子探测	高	不重要	低	Li, B, Gd	>450
X射线成像	高	不重要	高	高	>450	

管疾病等的早期诊断方面有着十分重要的作用。近几年来,国际上出现了PET研制、生产和使用的热潮。美国的GE公司、CTI公司和德国的Siemens公司正在大量制造PET。国内已有近十家医院外购了PET,用于临床诊断。一些公司也正在加紧研制PET。不同于XCT的是,PET所探测的射线( $\gamma$ )是由人(包括动物)体内的正电子核素( $^{18}\text{F}$ 、 $^{11}\text{C}$ 、 $^{13}\text{N}$ 等)湮灭时发射出来的。

最初的PET也采用NaI:Tl晶体,但空间分辨率差。所以,现在大多使用密度较高、余辉较短的BGO晶体。为了进一步提高灵敏度和分辨率,目前美国的CTI公司正在研究用LSO:Ce晶体制作小型PET。核医学成像将是继高能物理和核物理后的又一个重要的应用领域。

### 3、工业应用

工业CT机可以对机器部件(管件、螺旋桨、井筒等)、发动机、火箭燃料、武器弹药等进行无损检测,确定其可靠性。此外,工业CT还用于机场、港口等对物品进行安全检查。

与医用CT的最大差别是:工业CT用的闪烁晶体所探测的射线穿透能力更强,能量更高(1~10MeV)。使用较早的NaI:Tl晶体,目前仍在使用。就闪烁性能而言,与硅光二极管配合使用的CWO晶体将更有市场竞争力。YAP:Ce和GSO:Ce也不失为好的候选者,不过价格较高。

### 4、空间物理

在硬X射线区域,常采用NaI:Tl-CsI:Na晶体组合制作成光开关光谱仪。主要用于0.01~10MeV能量范围内的 $\gamma$ 射线进行研究,为此要求闪烁晶体探测器具有较好的能量分辨率(~1KeV)和较高的灵敏度( $10^5\sim 10^7$ phonons/cm<sup>2</sup>/s)。

早期使用CsI:Tl晶体,探测器的能量分辨率较低(在1MeV时为50KeV)。现在大多采用BGO抗Compton散射的高纯锗半导体探测器,分辨率可达

2KeV以下(在1MeV时)。对于更高能量(1GeV~1TeV)的宇宙射线,目前进行的研究较少,因为它对闪烁晶体要求很高(能量分辨率<1%,角度分辨率<1°)。在宇宙暗物质研究中常用CaF<sub>2</sub>:Eu闪烁晶体。

### 5、地质勘探

进行地下资源如石油的勘探,由于钻井深达5000米以上,井下温度与室温并不一致,甚至相差很大。要求闪烁晶体具有较高的发光效率,较短的衰减时间和较小的温度效应。

NaI:Tl晶体因具有很高的光产额且受温度的影响相对较小(可在高于120°C使用),较早应用于该领域,迄今仍在广泛使用。CeF<sub>3</sub>晶体的密度高,闪烁衰减快,并且光产额在0~100°C范围内随温度变化很小,是良好的井下探测材料,目前已在实际勘探中应用。当然,选择何种晶体还需要根据具体的探测要求和探测系统的整体设计。其他闪烁晶体,如CsI:Tl, CsI:Na, GSO:Ce各具特色,都可能用于勘探系统。

## 三、无机闪烁晶体的产业化开发现状

由于各种应用的需要,特别是高能物理实验装置中的精密电磁量能器以及核医学成像仪器等的需要,大大地推动了闪烁晶体及其器件的产业化开发。国际上,从事闪烁晶体的开发工作的单位很多,如俄罗斯的BTCP,乌克兰的Amcryst-H,法国Crismatec,德国的Korth、Molecular Technology,美国的Bicron、Optovac、Rexon和CTI,英国的Hilger-Crystals,日本的Ohyo Koken Koyo和Shin-Etsu Chemical,捷克的Crytur,中国的SIC(上海硅酸盐所)和BGRI(北京玻璃研究院)等。目前,从生产规模上看俄罗斯BTCP和中国上海硅酸盐所处于领先水平。

国内从事闪烁晶体生长和性能研究的单位也很

表3 近年来中国参与的国际高能物理工程

探测器/工程	L3	SSC	RHIC	L3P	BELLE	BaBar	LHC	TAPS	Soccer
使用/合作单位	CERN	Caltech	LBNL	ETHZ	KEK	SLAC	CERN	Giessen Univ.	LANL

多,但具有批量生产能力的单位却为数不多。近十年来,北京玻璃研究院与上海硅酸盐所联合或各自独立地参与了多项国际高能物理工程,确立了中国在国际闪烁晶体领域的重要地位,并树立了良好的国际形象。表3给出了近几年来中国以研究、开发以及提供部分或全部晶体的形式参与的部分国际高能物理工程。

目前大批量生产的多数大尺寸闪烁晶体都是从熔体中生长的,采用的方法有Czochralski法(晶体提拉法)和Bridgman-Stockbarger(坩埚下降法)。国外主要采用第一种方法,而且主要靠提拉大截面晶体毛坯的办法降低生产成本。国内的批量生产则主要采用下降法,包括真空石墨坩埚下降法和大气铂坩埚下降法,前者主要用于生长卤化物晶体,后者主要用于生长氧化物晶体。其中,大气铂坩埚下降法更具特点,一台炉子可一次生长多根甚至数十根晶体,产量高、成本低,具有产业化优势。

由于研制、开发、应用时间上的差别以及自身性能、价格等因素的不同,各种闪烁晶体的产业化开发程度不尽相同。

#### ● NaI:Tl晶体

因发现早、使用面广,所以生产单位较多,产量较大,而且多数生产单位直接将其做成器件。乌克兰的Amcryst-H公司可提拉生长尺寸达 $\phi 50 \times 70\text{cm}^2$ ,重量达500Kg的NaI:Tl晶体毛坯。

#### ● BGO晶体

BGO晶体是一种多功能晶体。作为闪烁晶体,在很多应用领域,如高能物理、核医学成像等,它已取代了或部分取代了NaI:Tl、CsI:Tl晶体。由上海硅酸盐所提供全部晶体(共11,380根)建造的L3装置,是目前高能物理研究中使用BGO晶体最多的装置。

由于价格低廉的新型闪烁晶体PWO的成功开发以及CsI:Tl辐照硬度的提高,最大量使用BGO晶体的领域已从高能物理逐渐转向了核医学成像。目前,BGO晶体已成为PET首选闪烁晶体。美国GE公司已经向上海硅酸盐所订购了价值3000多万美金的BGO晶体,用于制作PET机。

#### ● CsI:Tl晶体

20世纪80年代,人们就注意到了CsI:Tl晶体的

优点:发射光谱可与体积比光电倍增管小的硅光二极管匹配,辐照长度较NaI:Tl晶体短以及较弱的吸湿性等。近几年来,该晶体由于抗辐照能力得到提高而倍受青睐,被先后用于CESR的CLEO II、LEAR的C. Barrel、SLAC的BaBar、KEK的BELLE等探测器中,数量近4万根,约5吨多重。我国的北京正负电子对撞机(BEPC)即将进行升级改造,也已选用了CsI:Tl晶体,所需数量约8000根,重约3吨。

#### ● BaF<sub>2</sub>晶体

自1982年BaF<sub>2</sub>晶体的快发光分量被发现以后,国际高能物理界联合有关晶体生长单位进行了大规模的研究,并在不久以后被确定为超级超导对撞机(SSC)用闪烁晶体(总数达16,200根)。值得一提的是,在此期间,北京玻璃研究院采用真空石墨坩埚下降法生长的BaF<sub>2</sub>样品被SSC工程晶体专家组评议为“世界上最好的,晶体性能达到了SSC的质量要求”。进一步扩大了中国在国际闪烁晶体以及高能物理领域中的影响,并先后为美国的Caltech、LBNL和LANL,德国的Giessen大学,荷兰以及印度等,提供了大量特大尺寸的BaF<sub>2</sub>晶体。

#### ● PWO晶体

目前,PWO晶体主要局限于高能物理领域,但需求数量很大,总重量约16吨。如欧洲核子研究中心(CERN)正在建造的LHC装置,将使用10多万根PWO晶体。另外,美国的费米实验室(FNAL)也计划选用PWO晶体建造BTeV装置,使用数量约24,000根。国际上,与CERN和FNAL合作开发PWO晶体主要有三家,即俄罗斯的BTCF、中国的SIC和BGRI,三家都已得到了高质量的大尺寸晶体。

一些学者正在研究对PWO晶体进行各种掺质实验,目的是大幅度提高其光产额,为PWO寻求新的用途。

## 四、闪烁晶体的产业化发展展望

### 1、高能物理用闪烁晶体

由于高能物理实验的前沿之一将是研究更高能量(~TeV级甚至更高)的辐射,装置很大,需要晶体数量很多,因而要求闪烁晶体不仅具有高密度

( $>7\text{g/cm}^3$ )、快衰减(15~50ns)和高抗辐照( $\sim 1\text{TeV}$ )等特性外,而且价格低廉,对光产额要求相对较低。对这类闪烁晶体的研究和开发难度很大,特别具有挑战性。主要的任务有:

● 研制新的高密度、快衰减闪烁晶体

有两条途径。其一是,寻找新的高密度且适于 $\text{Ce}^{3+}$ 掺入的较低熔点(如 $<1300^\circ\text{C}$ )单晶基质材料,如含稀土的钨酸盐类;其二是,根据交叉发光机理(Cross Luminescence),寻找新的低芯带材料,可从高密度氟化物中筛选。

● 对高密度的Cherenkov晶体材料进行改性,使其成为闪烁晶体,如 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ 等晶体。

● 优化已发现的掺 $\text{Ce}^{3+}$ 高密度晶体的性能

从文献报道来看,有价值的材料主要集中在掺 $\text{Ce}^{3+}$ 的稀土硅(铝)酸盐,如 $\text{GSO}:\text{Ce}$ 、 $\text{LuAP}:\text{Ce}$ 、 $\text{LSO}:\text{Ce}$ 以及 $\text{Lu}_x(\text{RE})_{1-x}\text{AP}:\text{Ce}$ 等。

● 设法降低高熔点全稀土闪烁晶体的生长成本

如改进生长工艺参数提高单产量和合格率,进行技术革新降低生产成本。

## 2、核医学成像用闪烁晶体

需要进一步提高现有闪烁晶体的质量,大幅度降低生产成本。如目前PET首选的闪烁晶体-BGO昂贵的价格是使PET的价格(上百万美元)居高不下的因素之一。同时,为进一步提高空间分辨率,

有必要提高BGO的光学质量,消除当中的微小散射颗粒。

## 3、工业CT用闪烁晶体

进一步提高批量生产的CWO晶体的宏观完整性,解决个体间性能差异较大的问题。对于高光产额且不易开裂的闪烁晶体,如 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 晶体,则需要开发大截面( $>15\times 15\text{cm}^2$ )且具有较好均匀性的晶体,用于制作大平面CT或CCD相机。

## 4、国内闪烁晶体开发及相关产业中存在的问题

同国外相比,我国闪烁晶体从业的科研人员较少。闪烁晶体方面的人才培养单位只有上海硅酸盐所等个别单位,且晶体生长和性能研究方面结合得还不够紧密。另外,我们自主开发的新型闪烁晶体较少,特别是在高熔点、高性能的闪烁晶体的研制方面还十分薄弱。在闪烁晶体的产业化运作方面,尚存在这样或那样的问题,与俄罗斯的BTCP相比,市场竞争能力还相对较弱。

就应用而言,国内闪烁晶体探测器件的制造单位还大多采用 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 或 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 等少数几种晶体,性能更优的闪烁晶体使用较少,甚至尚未使用。在工业CT和PET制造方面,我国尚处于试制阶段。不过,令人欣慰的是,我国在闪烁探测器和整机的制造方面,正在进行合作(营),加强了开发的力度。

## 科技部研讨高新技术产业化对策

在我国加入WTO后高新技术及产业化工作进入全新发展阶段之际,3月21日至22日,来自全国各地的科技官员80余人聚会南昌,参加由科技部主持召开的高新技术发展及产业化工作研讨会。

此次研讨会以贯彻全国科技工作会议和《科技部关于进一步加强地方科技工作的若干意见》精神为主旨,深入研讨新形势下推进我国高新技术发展及产业化工作的对策和措施,特别是就地方如何更好地参与国家重大科技专项工作,如何进一步推动科技企业孵化器、生产力促进中心等技术创新体系建设问题进行深入研讨,同时广泛交流各地推进高新技术发展及产业化工作的思路和经验,从而促进今年相关科技工作的顺利展开。

科技部副部长马颂德在研讨会上指出,加强地方科技工作是科技部在新时期大科技思想的一部分,各地的科技工作既要渗透到经济建设的各个领域,同时也要广泛开展横向联合、组织浩荡的科技大军,真正体现科技是第一生产力的强大推力。马颂德就加强国际合作等6方面,阐述了大科技、大事业、大合作、大步伐的科技工作思路和意见。会上,科技部高新技术及产业化司李健司长作了题为《入世后中国的科技发展战略》的专题报告。