卤化物闪烁晶体的研究历史和现状

任国浩^{1*}, 杨帆²

1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050;

2. 南开大学物理科学学院, 天津 300071

* E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2017-04-11; 接受日期: 2017-09-15; 网络出版日期: 2017-11-06

国家自然科学基金(批准号: 51372256和51102254)资助项目

摘要 无机闪烁晶体从诞生至今已有近20年的历史, 先后有几百种晶体被合成和研究, 其中大半是卤化物晶体. 本文对几种已经投入应用和可望投入应用的卤化物闪烁晶体的发展历史和研究现状进行综述, 着重对一些典型闪烁晶体的晶体结构、生长方法、闪烁性能和最新研究进展进行梳理和总结, 同时指出在这些卤化物晶体研究中亟待解决的问题、总体的发展方向及其应用前景.

关键词 卤化物, 晶体生长, 闪烁性能, 掺杂效应

1 引言

闪烁晶体是指在射线(X射线、 γ 射线)或高能粒子(电子)等辐射能量作用下能发出紫外或可见光的光功能晶体. 闪烁光和荧光的区别主要在于激发源的不同而导致材料对辐射能的吸收、转化、传输和复合等微观过程存在差异, 高能粒子(包括带电和不带电)进入闪烁体后通过光电效应、康普顿效应、电子-空穴对效应(光子能量高于1.022 MeV)和电磁簇射等各种作用而损失能量, 使粒子径迹附近的介质(包括分子、原子或离子)被激发或离化(ionization), 直到穿越介质的长度足够大, 簇射粒子的平均能量减小到不能再产生新的簇射为止. 这是一个非常复杂的过程, 其特点是: (1) 具有高的激发密度与高的量子效率, 因入射粒子的能量高达keV, MeV甚至GeV量级, 远远大于晶体的禁带宽度, 在闪烁体内形成的级联簇射产生的大量

次级粒子(光子、电子)引起了多次激发, 从而形成高密度激发区和高的量子效率; (2) 激发区的不均匀性, 高能粒子只能对其径迹周围的原子、分子和离子进行激发, 而对远离径迹区域的质点则没有激发作用, 从而在空间上形成激发区与非激发区, 且激发区的大小和形状随入射粒子能量的不同而变化; (3) 对激发区内的所有元素的原子及其任何能态都可无选择地激发, 包括电离、质点位移, 产生新的缺陷和发光中心, 甚至改变介质的组成、局域结构及永久性辐照损伤等, 而不像低能光子(如可见光、紫外光等)只对某些离子或离子的某些能级进行有选择性地激发^[1]. 因此在实际应用中, 只有密度大、光输出高、能量分辨率好以及光衰减时间短的晶体才对辐射粒子有较高的探测效率, 从而获得更多更准确的物理信息.

自1948年Hofstadter发现第一种卤化物闪烁晶体NaI:Tl以来, 科研工作者们陆续研发出几百种无机闪

引用格式: 任国浩, 杨帆. 卤化物闪烁晶体的研究历史和现状. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 1149–1164

Ren G H, Yang F. The research history and present situation of some halide scintillation crystals (in Chinese). Sci Sin Tech, 2017, 47: 1149–1164, doi: 10.1360/N092017-00108

烁晶体材料, 其中卤化物晶体占总数的一半以上. 特别是最近20年, 对于闪烁体, 尤其是卤化物闪烁体研究而言是个收获丰硕的时期, 先后涌现出大量光输出高、能量分辨率好或者同时具有分辨伽马和中子能力的新型闪烁晶体. 其中应用前景最为看好的闪烁晶体依次是2000年发现的 $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{[2]}$, 2001年发现的 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{[3]}$ 和 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}^{[4]}$, 2004年发现的 $\text{CeBr}_3^{[5]}$ 以及2008年重新回到公众视野并迅速成为研究热点的 $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ 晶体^[6]. 这些新型卤化物闪烁晶体的发现和深入研究, 极大地扩充了闪烁晶体这个大家族, 为辐射探测技术的发展提供了丰富的候选探测材料.

与氧化物相比, 卤化物闪烁晶体通常具有较低的熔点、较高的发光效率和较低的生长成本, 因而具有更高的性价比, 所以一直受到用户的青睐. 除氟化物之外, 一般卤化物都具有比较低的密度、较小的硬度、较强的吸潮性或较差的化学稳定性, 这给原料合成以及晶体的生长、加工和应用带来一定的困难. 虽然存在这些缺点, 但这并不影响这类晶体的开发和应用, 因为不同的应用领域对闪烁晶体的性能要求的侧重点并不完全相同, 例如高能物理领域对晶体抗辐照硬度和能量分辨率的要求超过对光输出的要求; 在安全检查和工业应用中, 高光输出和好的能量分辨率对探测器的重要性要超出衰减时间的重要性. 因此, 在卤化物闪烁晶体中, 既有 Ce^{3+} 离子激活的快响应闪烁晶体, 也有 Eu^{2+} 离子激活的慢响应闪烁晶体. 正因为迄今为止还没有任何一种闪烁晶体能够把所有优良的物理性质集于一身, 才促使人们对理想闪烁晶体的追求和探索变得永无止境.

评价闪烁晶体性能的主要参数有: 密度、透过率、发光波长、光产额、能量分辨率、衰减时间、余辉和抗辐照硬度等. 闪烁晶体的吸收系数、辐射长度以及Moliere半径都直接或间接地与晶体密度相关, 即希望闪烁晶体的密度越大越好, 因此原子序数和密度一直是评价闪烁晶体性能的重要指标之一. 对于闪烁晶体, 为了使晶体在闪烁过程中所产生的光脉冲能最大限度地传播给光探测器, 闪烁晶体在其闪烁光波段应具有较高的透过率, 因此透过率是衡量闪烁晶体的又一重要性能指标, 晶体透过率的测量主要使用紫外-可见分光光度计. 闪烁晶体的发光波长最好与激发波长有较大Stokes位移, 这样可减少晶体的自吸收, 同时发光波长还要与光电探测器的敏感波长匹配,

以利于闪烁晶体与光电探测器耦合, 提高光子的收集效率. 测量闪烁晶体发光波长的主要设备是荧光光谱仪和X射线激发发射谱仪. 光产额表示闪烁体将吸收射线的能量转变为光脉冲的一种本领, 定义为在一次闪烁过程中产生的光子数目 N 与高能粒子在闪烁体中损失的能量 ΔE 之比, 单位是 ph./MeV . 能量分辨率表示闪烁探测器区分粒子能量差异的能力, 当能量为 E 的 γ 光子入射到闪烁体内, 经过一系列物理过程后在多道分析器输出一个统计分布的电流脉冲, 以 ΔP 为分布谱的半高全宽(full width at half maximum, FWHM), P 为分布谱的峰位值, 则能量分辨率 $R=\Delta P/P$. R 越小, 习惯上称晶体的能量分辨率越好, 因而越能把不同能量的粒子区别开来. 闪烁晶体的光产额与能量分辨率主要使用多道能谱仪进行测试, 通过对多道能谱仪测得的全能峰的测定从而获得闪烁晶体的光输出与能量分辨率. 衰减时间是表征闪烁晶体光衰减快慢的物理量, 可定义为激发停止后, 闪烁发光强度 I 衰减至初始强度 I_0 的 $1/e$ 时所对应的时间称为衰减时间, 用 τ 表示, 一般衰减时间测量可通过单光子计数法、积分时间法或脉冲形状拟合来获得. 几乎在所有的闪烁计数应用领域都要求闪烁晶体具有较快的光衰减时间. 抗辐照硬度是指闪烁晶体抵御射线辐照的能力, 通常以晶体接受射线辐照后光输出或透光率下降到一定比例时所对应的辐照剂量来衡量.

本文根据化学组成的不同, 将卤化物闪烁晶体分为碱金属卤化物(AX 型)、碱土金属卤化物(AX_2 型)、稀土卤化物(AX_3 型)以及具有复杂结构的卤化物等4个大类. 对其中已经投入实际应用和虽然处于研发阶段但具有巨大潜在应用价值的闪烁晶体从结构、生长、闪烁性能和最新研究进展等方面进行分析, 并就这些晶体的优缺点进行评述和讨论.

2 碱金属卤化物闪烁晶体

碱金属卤化物闪烁体主要有两种类型: 面心立方结构的 NaCl 型($\text{CN}=6$)和简单立方结构的 CsCl 型($\text{CN}=8$), 碘化钠(NaI)和碘化铯(CsI)分别是上述两类晶体的典型代表, 其基本物理性质可归纳为表1.

2.1 碘化钠(NaI:Tl)闪烁晶体

碘化钠(NaI:Tl)是一种无色透明的单晶, 发光中心

表1 碱金属碘化物闪烁晶体的基本物理性质

物理性质	NaI:Tl	CsI:Tl	CsI:Na	CsI	LiI:Eu
密度(g/cm ³)	3.67	4.51	4.51	4.51	4.01
熔点(°C)	652	621	621	621	450
发射峰(nm)	415	560	420	315	470
光产额 (ph./MeV@662keV)	41000	65000	42000	2000	12000
衰减时间(ns)	230	1000	630	16	1400
稳定性	易潮解	弱潮解	易潮解	弱潮解	极易潮解
力学性质	脆性	塑性	塑性	塑性	脆性

是占据Na⁺离子格位上的Tl⁺离子, 发光主峰位于415 nm(图1)^[7]. 该晶体具有非常高的光输出(40000 ph./MeV), 因此被公认为是评价其他闪烁晶体发光效率的参考标准. 其闪烁发光的衰减时间短(230 ns), 温度稳定性好. 能量分辨率介于6.5%~7.0%@662 keV. 自从被发现以来, 一直被广泛应用于核物理、高能物理、石油测井和工业CT, 是闪烁晶体家族中名副其实的“常青树”. 尽管如此, 对该晶体的性能改进工作仍在不断进行, 2015年, 法国圣戈班公司通过共掺杂Sr和Ca离子使NaI:Tl晶体的能量分辨率从6.5%提高到5.3%, 衰减时间也从230 ns加快到170 ns(图2)^[8]. 此外, 由于NaI:Tl晶体中⁴⁰K, U, Th和其他放射性核素的含量远远低于其他闪烁晶体, 具有非常低放射性背景噪声, 因而被视作寻找暗物质和暗能量的最佳探测材料^[9].

图1 NaI:Tl, CsI:Tl, CsI:Na和BaF₂晶体的发射光谱^[7]

碘化钠晶体不仅闪烁性能优异, 而且易于生长出较大尺寸的完整晶体. 由于伽马射线照相机和单光子X射线CT(SPECT)为了从更广的角度进行成像, 所需NaI:Tl晶体的最小尺寸是500 mm×600 mm×10 mm, 集装箱安检所需的尺寸为100 mm×100 mm×400 mm, 同时要求晶体发光效率的非均匀性不超过±3%^[10], 如此大的尺寸要求对晶体生长技术提出了严峻的挑战. 1970年美国Hashaw公司发现该晶体在高温高压下可热锻成不同的形状和尺寸, 而且其物理性质和发光均匀性均得到明显改善. 2000年, 德国西门子公司发明了一种定向凝固技术来生长NaI:Tl晶体, 仅用3天时间(包括熔融、结晶和冷却)就生长出一块尺寸为430 mm×430 mm×17 mm的板状晶体, 且晶体的光输出和能量分辨率与传统方法生长的单晶完全相同^[11], 从而为该晶体的广泛应用提供了技术保障.

2.2 碘化铯(CsI)闪烁晶体

碘化铯是除碘化钠以外的最著名的卤化物闪烁晶体, 有不掺杂(纯CsI)、Na掺杂(CsI:Na)和Tl掺杂(CsI:Tl)三种碘化铯晶体.

纯CsI(又称非掺杂)晶体的发光峰位于310 nm, 此外在350~600 nm范围内还有一个宽的发射带(图3). 该晶体光产额偏低, 约为3200±400 ph./MeV, 只相当于CsI:Tl的5%. 但CsI在液氮温度(77 K)下的光产额与室温下的CsI:Tl晶体近似, 在511 keV伽马射线激发下, 其能量分辨率可达8%. 该晶体的典型特征是除6±1 ns和28±2 ns的衰减时间外, 还有一个2 ns的超快分量, 因此被认为是一种难得的快响应闪烁体. 但慢分量的存在对实际应用是不利的, 据报道, Na, Ca, Sb, Bi, Pb和[CO₃]²⁻离

图2 (网络版彩图)Sr或Ca共掺杂NaI:Tl晶体的能量分辨率(a)和光衰减曲线(b)^[8]

图3 (网络版彩图)纯CsI晶体的X射线激发发射谱

子掺杂均能在CsI晶体中诱发出波长为350~550 nm、衰减时间达微秒级的发光^[12]。此外,Cs离子与I离子在高温下的不一致挥发所引入的结构缺陷也会增强慢发光分量所占的比例。因此,虽然对慢分量的成因尚无定论,但通过提高原料纯度、降低熔体温度和结晶速度等措施可以使慢分量得到有效抑制。日本KEK采用纯CsI阵列制造的电磁量能器在2~64 GeV的范围内能量分辨率可以达到1%。美国费米实验室也计划在其即将建造的Mu2e大型加速器上使用纯CsI晶体^[13],该晶体的潜在应用价值正逐渐得以显现。

CsI:Na的发射光谱的主峰位在420 nm(图1),容易与光电倍增管匹配,发光效率接近NaI:Tl,约12000~16000 ph./MeV,在+80℃~+90℃时光输出最大,到+125℃降至与室温时一样。光衰减曲线可拟合出3个衰减时间:

460 ns, 1.8 μs和8 μs, 其中1.8 μs分量约占总光输出的50%。能量分辨率为6%~7%@662 keV(图4),与CsI:Tl相当。它的缺点是在低能(20 keV)下发光效率很快下降,潮解作用比CsI:Tl严重。

CsI:Tl晶体的闪烁性能最早发现于1951年,其光输出可以达到65000 ph./MeV,能量分辨率为6.2%,光衰减时间为~1000 ns,是这3种闪烁晶体中综合性能最好,也是应用最为广泛的闪烁晶体。其发光主峰位在550 nm(图1),能与硅光二极管很好地匹配,从而使读出系统大为简化。其次,它的衰减时间与入射离子的电离强度有关,电子、质子和α粒子激发下的衰减时间分别是0.7, 0.52和0.43 μs,由于衰减时间与电离损失dE/dX存在密切的依赖性,据此可利用脉冲谱的形状来区分子的种类,特别适宜于在强伽马本底下对重带电粒子的探测^[14]。

图4 (网络版彩图)CsI:Tl和CsI:Na晶体的脉冲高度谱

CsI:Tl晶体目前的研究方向有3个: (1) 大尺寸和高均匀性单晶的生长; (2) 大尺寸微柱状多晶薄膜的制备, 用于核医学成像; (3) 闪烁性能的优化. 由于碘化铯原料制备与晶体生长过程中容易混入一些含氧基团如 CO_3^{2-} , OH^- , BO_2^- 等, 它们经离子化辐射或日光照射就能在晶体中形成色心, 降低晶体的抗辐照硬度, 表现为晶体着色、光输出下降和余辉的形成.

所谓余辉, 是指在激发源停止辐照后晶体中出现的延迟发光现象, 其本质是晶体中被浅能级陷阱捕获的电子或空穴获得适当能量后又参与发光的过程. 虽然迄今为止对于余辉的表征还没有统一的定量标准, 但要准确描述余辉的强弱, 强度和时间这两个物理量是必不可少的, 即延迟到时间 t 时所对应的发光强度 $I(t)$ 与初始强度 I_0 之比 $I(t)/I_0 \times 100\%$. CsI:Tl晶体的余辉较强, 在X射线停照6 ms后的余辉约为0.1%~0.8%, 造成图像模糊、重影和鬼影的产生. 由于核医学成像和安全检测对CsI:Tl晶体余辉要求非常严格, 如何降低晶体余辉便成为CsI:Tl晶体或薄膜在高分辨成像应用的关键. 美国RMD公司在国际上率先开展了抑制CsI:Tl晶体余辉的研究工作, Brecher等人^[14]发现 Eu^{2+} 离子掺杂可以使该晶体在10 μs ~100 ms范围内的余辉强度下降2个数量级, 但只能降低短时间内的余辉, 而对于长时间段的余辉不仅没有降低, 反而有所增强. 于是, Nagarkar等人^[15]提出用 Sm^{2+} 对晶体进行共掺杂, 发现晶体的余辉强度确实得到了明显的抑制, 只不过 Sm^{2+} 离子在降低余辉强度的同时, 也降低了晶体的发光效率.

根据目前的认知^[14], 对余辉的长短起决定性作用的因素是: Ti^+ 离子的浓度、 V_k 心的浓度和禁带中陷阱的数量. 虽然调节 Ti^+ 在晶体中的浓度是方便的, 但当 Ti^+ 浓度降低时相应的光输出也会降低. V_k 心是两

个 I^- 离子束缚后失去一个电子形成的 I_2^- , 它是卤化物晶体中最常见的束缚态, 其数量很难通过工艺手段来控制. 事实上, 禁带中的陷阱的种类和数量对余辉的形成也起着至关重要的作用. Eu^{2+} 共掺杂是通过共掺杂引入有效发光中心, 使其与 $[(\text{Ti}^+)\text{V}_k]$ 中心争夺电子, 抑制 $[(\text{Ti}^+)\text{V}_k]$ 中心余辉的产生. 但是这种方法的缺点在于, 引入的发光中心所捕获的其中一部分电子会在室温下再次被热电离, 这部分电子会被 $[(\text{Ti}^+)\text{V}_k]$ 发光中心再次捕获与空穴复合后发光, 从而引起长达数秒或分钟级的余辉; 而发光中心所捕获的其余电子会在该中心与空穴复合后辐射发光, 这部分发光的寿命也在微秒、毫秒级甚至更长. 通过共掺杂 Sm^{2+} 离子所形成的深能级(非发光中心)与 $[(\text{Ti}^+)\text{V}_k]$ 浅能级之间形成竞争吸收, “蚕食”原本应被 $[(\text{Ti}^+)\text{V}_k]$ 中心所捕获的电子, 而这部分电子会在自旋-轨道相互作用下从掺杂离子的低能激发态以无辐射电荷转移的方式与 $[(\text{Ti}^+)\text{V}_k]$ 中心的空穴复合, 此方法虽然能够降低余辉, 但会相应降低CsI:Tl的光产额. 基于上述认识, 吴云涛等人^[16]提出用 Yb^{2+} 离子共掺杂CsI:Tl晶体, 借助于 Yb^{2+} 离子在CsI:Tl晶体中通过捕获空穴形成 Yb^{3+} , 阻止这些空穴与 Ti 原子结合形成 Ti^+ 离子发光中心, 生成的 Yb^{3+} 和 Ti^0 阻止了 $[(\text{Ti}^+)\text{V}_k]$ 心的形成, 达到抑制余辉的效果. 所获得晶体在50和80 ms的余辉强度比未共掺杂时(3.96%和1.45%)降低了1个数量级(0.34%和0.12%), 而光输出和能量分辨率则基本保持不变(图5). 从而为该晶体在核辐射成像技术领域的应用奠定了坚实的基础.

3 碱土金属卤化物闪烁晶体

碱土金属卤化物闪烁体有3种类型: 立方晶系的

图5 (网络版彩图)Yb掺杂CsI(Tl)晶体的余辉(a)^[16]和脉冲高度谱(b)

CaF_2 和 BaF_2 、六方晶系的碘化钙(CaI_2)和正交晶系的 SrI_2 , BaI_2 , BaBr_2 和 BaCl_2 等. 最具代表性的是 BaF_2 晶体和 SrI_2 晶体.

3.1 氟化钡(BaF_2)晶体

氟化钡(BaF_2)晶体属于立方晶系, 萤石结构, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 具有从真空紫外至红外(140~1200 nm)的透光能力(图6(a)), 透光率最高可达90%以上, 此外它还具有折射率温度稳定性好、吸水性小及屈服应力较大等特点, 是一种品质优良的透紫外-红外窗口材料. 早在20世纪40年代人们就开始研究和应用其光学性能, 1971年美国Harshaw化学公司Farukhi等人在研究 BaF_2 晶体的发光现象时发现, BaF_2 晶体在伽马射线激发下会发出波长为310 nm、衰减时间为630 ns的荧光. 1983年, Laval等人又在220 nm和195 nm处发现了衰减时间为0.6 ns的荧光(图6(b)), 光产额达1400 ph./MeV, 其发光机制被解释为芯带-价带发光. 这一0.6 ns的快衰减特性可满足精确测量正负电子湮灭过程中所产生的两个沿相反方向运动的光子被探测器所接受的时间差, 因而对于探测短寿命高能粒子具有非常重要的意义, 加之该晶体抗辐照损伤能力强, 在空气中不易潮解, 因而被视作可用于飞行时间正电子断层扫描仪(TOF-PET)的关键探测材料^[17].

BaF_2 虽然是为数不多的快闪烁体之一, 但它位于

310 nm的慢分量在整个光输出中所占的比例有时高达80%~90%(图6(b)), 这在强 γ 场中进行高计数测量时会引起严重的信号堆积, 造成读出系统的死时间. 因此如何抑制晶体中的慢分量成为 BaF_2 晶体能否获得实际应用的关键. 迄今为止, 被证实可有效抑制慢分量的方法有3种: (1) 根据慢分量随温度的上升而下降、而快分量随温度变化不明显的特性(图7), 通过提高环境温度来降低慢分量所占的比例^[19]; (2) 采用只对快分量敏感而对慢分量不敏感的特殊光探测器; (3) 通过稀土离子掺杂产生间隙氟离子 F_i , 以破坏慢成分的发光中心——自陷激子的产生. 例如荷兰Delft大学的科研人员发现, 在 BaF_2 晶体中掺入少量的 LaF_3 能有效抑制慢分量. 俄罗斯Seliverstov等人^[17]发现Tm或Sc的掺杂均能抑制慢分量或提高快分量的比例(图8). 上海硅酸盐所陈俊锋等人^[18]发现1 at%的Y掺杂可使 BaF_2 晶体的快慢分量比从20.1%提高到129.5%, 快分量的占比提高了6倍, 同时使慢分量的衰减时间从649 ns加快至426 ns, 说明其抑制效果更为明显. 但是, 因掺入的稀土离子与主晶格上的离子在电价、半径上存在差异, 它们进入主晶格的比例很小, 大部分被排斥到生长界面上, 并随着结晶作用的进行而逐渐在生长界面上形成一个由杂质离子构成的边界层. 当边界层中掺杂离子的浓度超过熔体的溶解度, 或者当出现温场变动时则会以第二相的形式析出, 形成包裹体或光散射

图6 (网络版彩图) BaF_2 晶体的透射光谱(a)和发射光谱(b)

图7 (网络版彩图)BaF₂晶体快慢发光分量的温度依赖性^[19]

图8 BaF₂(实线)和BaF₂:0.2%Tm单晶(虚线)的X射线激发发射谱^[17]

中心,造成晶体开裂、透光率降低或闪烁性能恶化等。

3.2 碘化锶(SrI₂:Eu)晶体

SrI₂晶体结构属正交晶系,空间群为Pbca, Z=8,其中Sr离子与7个I离子形成变形八面体配位,八面体之间分别通过共角顶和共棱的方式互相连接形成三维网络结构。尽管该晶体的结构对称程度不高,但它在<a>, , <c>三个晶向的热膨胀系数的差异却很小,分别为1.552, 2.164和0.924×10⁻⁵°C⁻¹^[20],从而有利于生长出完整的晶体。

早在1968年,美国学者Hofstadter报道了SrI₂:Eu晶体的闪烁性能并申请了发明专利,但由于受当时原料

质量差、掺杂浓度低或生长技术的限制其性能优势并未充分显示出来。一直到2008年,美国学者Cherepy报道了SrI₂:Eu²⁺晶体优良的闪烁性能,从而掀起了新一轮研究SrI₂晶体的热潮。SrI₂:Eu发光带源于Eu²⁺离子的d→f能级跃迁,属于电偶极和自旋均允许的跃迁,发光主峰位在435 nm。特点是发光强度大,量子效率高,最新报道的光输出可达120000 ph./MeV,对662 keV射线的能量分辨率达2.6%,且能量线性响应好^[21]。这是迄今为止光输出最高的卤化物闪烁晶体,尽管其发光衰减时间(1.2 μs)比Ce³⁺离子的5d-4f跃迁延迟了1个数量级。该晶体在低能核物理实验、化学物质的无损检测、核医学及现代反恐和探测技术领域将有广阔的应用前景。

SrI₂和EuI₂化合物的熔点分别为534和541°C,在降温过程中没有多晶相变,所以非常适合采用电阻加热的坩埚下降法生长晶体。但由于SrI₂很容易潮解,即与水结合形成含有1~6个水分子不等的结晶水合物,在生长之前必须对原料进行无水化处理,并在不低于10⁻³ torr的真空和大约150°C的加热条件下把坩埚完全密封。生长出来的晶体必须进行封装,以阻止晶体与空气接触。如今,美国RMD公司通过对SrI₂:Eu的生长技术、封装工艺和闪烁性能的系统研究,已经生长出直径2 in(1 in=2.54 cm)的晶体^[22]。Glode发现,该晶体的闪烁性能对Eu的含量有较大的依赖性,当Eu的含量从0.5%增加至10%时,其发射波长从420 nm增加至436 nm(图9(a)),衰减时间从620 ns增加至1650 ns,测得Eu的最佳掺杂浓度是6%(图9(b))。此外,当晶体体积从1增加到9个单位时,光衰减时间从700 ns延长至1200 ns^[23]。这些现象表明,该晶体中存在一些浅能级陷阱,由此引起的自吸收现象对大尺寸晶体的应用会带来一定消极影响。

除SrI₂:Eu晶体外,近几年国际上对CaI₂:Eu晶体、BaI₂:Eu晶体以及BaCl₂:Eu晶体、BaClBr:Eu晶体、BaBrI:Eu晶体等掺Eu的碱土金属卤化物晶体及混盐晶体进行了广泛研究(表2)。美国LBNL(Lawrence Berkeley National Laboratory)实验室发现, BaBrI:Eu晶体的光输出高达97000 ph./MeV,能量分辨率为3.4% @662 keV,并通过提高原料纯度和改进晶体生长工艺,使BaCl₂:Eu晶体的光输出得到显著提高,能量分辨率已达到3.5% @662 keV。

图 9 (网络版彩图)SrI₂:Eu晶体发射波长(a)和光输出(b)与Eu离子掺杂浓度的关系^[23]

表 2 若干Eu²⁺激活的碱土金属卤化物闪烁晶体性能对比^[20-23]

晶体	密度(g/cm ³)	光输出(ph./MeV)	衰减时间(ns)	发射主峰(nm)	能量分辨率(@662 keV)
CaBr ₂ :Eu	3.35	36000	2500	448	9.1%
CaI ₂ :Eu	3.96	110000	790	470	8%
SrI ₂ :Eu	4.6	120000	1200	435	3.0%
BaCl ₂ :Eu	3.89	52000	25 (15%); 138 (21%); 642 (61%)	406	3.5%
BaClBr:Eu	4.5	52000	285(14%); 546(56%)	405	3.55%
BaBr ₂ :Eu	4.78	49000	35 (8%); 415 (47%); 814 (44%)	408	6.9%
BaBrI:Eu	5.2	97000	70 (1.5%); 432 (70%); 9500 (28.5%)	413	3.4%
BaI ₂ :Eu	5.15	38000	513 (95%)	426	5.6%

4 稀土三卤化物闪烁晶体

稀土卤化物主要有六方晶系的CeF₃, CeBr₃, LaCl₃, LaBr₃等, 三方晶系的GdI₃, LuI₃等, 单斜晶系(LuCl₃)和正交晶系的LaI₃等. 除了氟化铈(CeF₃)和溴化铈(CeBr₃)晶体是本征发光材料之外, 其他晶体均通过Ce离子掺杂来获得闪烁发光.

4.1 氟化铈(CeF₃)晶体

氟化铈(CeF₃)晶体的发光性能最早见于1941年Kröger和Bakker的报道, 但一直未引起太多关注. 直到1989年, Anderson以及Moses-Derenzo等人研究发现CeF₃晶体不仅衰减速度快(5/30 ns), 而且发光成分中没有长于100 ns的慢分量, 发光波长为300 nm(可拟合为284, 300和340 nm), 光输出为NaI:Tl晶体的4%~5%, 比纯CsI高出50%, 而且温度系数非常小(0.05%/°C). 折射率(1.62)与玻璃相近, 从而有利于光的耦合和光收集

效率的提高. 特别是与一般卤化物闪烁晶体相比, 它不潮解, 物化性质稳定, 从而可直接在大气环境下使用. 因此20世纪90年代初, CeF₃晶体被作为欧洲核子中心大型强子对撞机(LHC)的CMS中电磁量能器建设的3个候选材料之一而进行了详细研究. 但在1995年, CMS放弃了CeF₃晶体, 原因在于: (1) 该晶体a轴与c轴方向的热膨胀系数相差30%, 在生长大尺寸晶体时非常容易开裂; (2) 稀土离子在化学性质上的相似性使得CeF₃原料中总是含有少量其他稀土杂质, 容易引起光吸收而降低晶体的光输出; (3) 在加热或熔融CeF₃原料时, 其中的含氧杂质很容易与CeF₃发生下列化学反应: $\text{CeF}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CeO}_2 + 3\text{F}\uparrow$, 或者 $\text{CeF}_3 + \text{CeO}_2 \rightarrow 2\text{CeOF} + \text{F}\uparrow$ 或者 $\text{CeF}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CeOF} + 2\text{F}\uparrow$, 生成的CeO₂和CeOF以包裹体的形式存在于晶体当中, 导致光散射中心的出现^[24]; (4) 晶体的密度(6.16 g/cm³)和光输出相对较低. 尽管如此, 其衰减速度快、发光均匀和温度稳定性好的特性在某些特殊领域还是非常有用的.

4.2 氯化镧($\text{LaCl}_3:\text{Ce}$)晶体和溴化镧($\text{LaBr}_3:\text{Ce}$)晶体

$\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ 晶体和 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体是稀土三卤化物的典型代表,由荷兰科学家Guillot分别于1999年和2001年发现,这两种晶体都属于六方晶系,密度分别为3.86和5.29 g/cm^3 ,熔点分别为859和783 $^\circ\text{C}$ 。 $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ 不仅光输出高(46000 ph./MeV),而且温度稳定性好(可以稳定到500 K),衰减时间短(25 ns),能量分辨率和时间分辨率分别为3.1%和350 ps,具有好的线性响应和弱的余辉^[25],但其闪烁性能对Ce离子的掺杂浓度有较强的依赖性。相较于 $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的优势是掺杂较低的Ce浓度即具有好的闪烁性能,当Ce的掺杂浓度为0.5%时,发光强度最大;并且密度较大,能量响应线性更好。在X射线激发下, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 在325~425 nm之间具有一个很宽的发光峰(最大峰在358 nm附近)^[26]。在 ^{137}Cs 源的激发下, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 光输出在45000~61000 ph./MeV间,能量分辨率在2.9%~3.9%之间,是迄今为止能量分辨率最好的无机闪烁晶体。 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 的衰减曲线中的快衰减成分(20 ± 3 ns)占整个光产额的90%,时间分辨率达到260 ps^[27]。虽然存在一个慢衰减分量,但这种慢衰减成分对整个光输出的贡献很小,可忽略不计。2010年以来,法国圣戈班公司围绕 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 开展了Ca, Sr, Ba等二价离子共掺杂实验,发现Sr共掺杂能够把 $\text{LaBr}_3:5\%\text{Ce}$ 晶体在662 keV的能量分辨率提高到2%,光输出与能量之间的非线性也得到显著改善(图10)^[28]。目前,商用 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的尺寸已经达到 $\Phi 4$ in $\times 4$ in(图11)^[29],最大尺寸已经突破 $\Phi 5$ in $\times 5$ in,实际应用的体积达几百个立方厘米^[30]。以该晶体为基础制造的辐射探测器已在 γ 射线探测、空间科学研究、安全检查、地质勘探、环境监测等方面获得较广泛的应用,而且应用市场还在进一步扩大。

$\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的闪烁性能固然很好,但它也存在一些问题。首先,卤化镧(铈)晶体六方对称结构使得晶体 a 向与 c 向之间存在比较大的差异,如 $\text{LaCl}_3:10\%\text{Ce}$ 晶体沿 a 向的热膨胀系数是 c 向的2倍, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的这个差异更大,甚至还发育有(100)解理,因而很容易开裂,致使生长大尺寸高质量晶体比较困难。其次,晶体很容易吸收水分形成含水化合物 $\text{LaBr}_3\cdot n(\text{H}_2\text{O})$,这些含水卤化物在被加热时又容易转化成卤氧化物(LaOCl 或 LaOBr),因此要求原料合成、晶体加工和器件制作必须在无水的干燥环境中进行,这自然增加了生产成

图10 (网络版彩图)Sr掺杂 $\text{LaBr}_3:5\%\text{Ce}$ 和 CeBr_3 晶体的光输出与激发粒子能量之间的关系^[28]

图11 (网络版彩图) $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体尺寸的进展^[29]

本。第三,该晶体中天然存在的少量 ^{138}La 放射性同位素和作为杂质存在的 ^{227}Ac 放射性核素及其衰变子体 ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{219}Rn , ^{215}Po , ^{211}Pb 和 ^{211}Bi 等会产生 β 衰变和 α 衰变,使晶体存在较强的放射性本底^[30],降低了探测器的信噪比。第四,高纯度无水 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 原料目前还没有形成规模化生产能力,价格居高不下,这在很大程度上阻碍了 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 基辐射探测器的应用和推广。

4.3 溴化铈(CeBr_3)晶体

为了避开 ^{138}La 放射性同位素的干扰,美国及欧洲一些国家的科研人员把目光投向了具有本征闪烁特

性的CeBr₃晶体上, 该晶体的主要优点在于其放射性核素的含量远远低于含镧的卤化物晶体, 几乎与碘化钠相当(图12)^[31]. 同时, 它的发光波长与LaBr₃:Ce几乎完全相同, 光输出为60000 ph./MeV. 在662 keV能量激发下的分辨率(4%)与LaCl₃相当, 对⁶⁰Co的闪烁效率(9%)达到或略优于LaBr₃:Ce(7.3%), 时间分辨率(330 ps)虽然低于LaBr₃:Ce晶体(260 ps), 但优于LaCl₃(~350 ps)^[31]. CeBr₃晶体的主要问题是: (1) 能量分辨率稍稍逊色于LaBr₃:Ce; (2) 光输出与能量之间的非线性较差; (3) 小尺寸晶体的衰减时间与LaBr₃:Ce晶体相当, 但随着晶体尺寸的增大而从17 ns增加至26 ns(图13)^[32], 这种现象的产生与晶体中存在的自吸收效应有关, 因CeBr₃的激发光谱的长波波段与其发射光谱的短波波段存在重叠, 造成发射光谱中的短波长光被晶体吸收, 再次激发Ce离子而发光. 部分光子在晶体内部不断重复“发

图12 (网络版彩图)LaBr₃和LaCl₃晶体中的放射性活度^[31]

图13 (网络版彩图)CeBr₃衰减时间与晶体体积的关系^[32]

射-吸收-激发-发射”这样的过程, 致使发射主峰的波长产生红移和部分光子到达出光口的时间被延长. 晶体尺寸越大, 这种自吸收现象越严重, 从而表现为晶体衰减时间随着晶体尺寸的增大而延长的现象. 经过最近几年的研究, 上述问题通过Sr掺杂已经得到了很好的改善, 潮解问题是所有非氟化物卤化物面临的共同难关^[33]. 由于水(H₂O)是一个极性分子(即正电荷中心与负电荷中心不重合), 当遇到其他极性分子时便在库仑力的作用下与该分子产生吸引作用, 导致这些物质溶解, 表现为潮解现象. 对于离子晶体而言, 正离子与负离子之间的间距越大(即物质的极性越强), 越容易被溶解(相似相溶原理). 所以与CeCl₃相比, CeBr₃的潮解性更强, 当用Cl部分取代Br离子后所形成的CeCl_xBr_{3-x}, 其潮解性随x的增多而减弱. 因此, 通过掺杂来缩短离子间距是抑制卤化物潮解性的有效方法之一. 2014年, 法国Saint-Gobain和荷兰SCIONIX公司已经制作出Φ75 mm×75 mm的CeBr₃晶体^[33], 预计在高灵敏度的辐射探测技术领域将发挥越来越重要的作用.

4.4 碘化镱(LuI₃:Ce)晶体

该晶体属于六方晶系, R3空间群, 密度为5.6 g/cm³, 熔点1050℃. LuI₃:Ce晶体具有光输出高(115000 ph./MeV)、衰减速度快、分辨率(3.6%@662 keV)和时间分辨率(210 ps)好的特点, 在10~662 keV的能量范围内光输出的非均匀系数只有10%, 大大优于LSO:Ce(35%), 与CsI:Tl及NaI:Tl相当^[34]. LuI₃:Ce在400~620 nm之间有一个发光谱带, 主峰位于472和535 nm, 分别对应于Ce³⁺的5d-4f(F_{7/2}和F_{5/2})跃迁. 在Ce浓度为0.5%和2%时, 发光强度主要集中在5d-²F_{5/2}(472 nm), 随着浓度增加到5%, 发光强度逐渐转移到5d-²F_{7/2}(535 nm)部分, 表明随着Ce浓度的增加, 发光的平均波长逐渐向长波方向移动^[35]. 美国RMD公司已经研制出基于LuI₃:Ce晶体的硬X射线成像屏^[36], 该晶体可望应用于高能物理、无损探测、环境检测以及地质勘探等诸多方面. 然而由于该晶体极易潮解和发光均匀性差, 要实现产品化, 其闪烁性能和生长等工艺方面的许多问题尚待深入研究.

受LuI₃的启发, 人们对具有类似结构的GdI₃, YI₃和混合LuI₃-YI₃-GdI₃晶体产生了浓厚兴趣. 图14(a)是LuI₃:2%Ce, GdI₃:2%Ce和YI₃:2%Ce的X射线激发发射谱. 发射谱包括一个宽的发射带, 最大值在505,

552和532 nm, 均是由于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁引起的发射光^[37]. 图14(b)是 $\text{LuI}_3:2\%\text{Ce}$, $\text{YI}_3:2\%\text{Ce}$, $\text{GdI}_3:5\%\text{Ce}$ 晶体在 ^{137}Cs 源激发下的多道能谱, 横坐标经过定量标定后可明显比较出这3种晶体的光产额^[38], 从中不难看出 $\text{LuI}_3:2\%\text{Ce}$ 晶体具有最高的光产额. 但这一类晶体在结构上都是三方晶系, 层状结构, 非常容易解理和潮解, 它们衰减时间和上升时间都与Ce浓度存在很大的依赖性(表3), 从而给晶体制备带来许多困难.

5 钾冰晶石型闪烁晶体

冰晶石(cryolite)原指自然界存在的具有假立方体晶形的氟铝化钠(Na_3AlF_6)矿物, 当其中Na离子的2/3被K离子取代后, 即形成所谓的钾冰晶石(K_2NaAlF_6 , elpasolite), 它属于立方晶系, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. 在碱金属和稀土金属卤化物复盐晶体中, 化学组成为 $\text{A}_2\text{LiLnX}_6:\text{Ce}$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)的锂基钾冰晶石型稀土卤化物晶体颇受关注. 这是因为, 传统的闪烁晶体一般只适用于对X射线或伽马射线的探测, 而在混合辐射场中, 伽马射线总是与

中子相伴生, 因此需要同时能够分辨中子和伽马射线的闪烁材料. 与伽马射线不同的是, 中子因穿透能力强而难以被直接捕获或探测, 通常需要通过核反应才能实现对中子的间接探测. 因此, 中子探测材料中须含有对中子有大的反应截面且对 γ 射线不敏感性的元素, 如 ^6Li , ^{10}B , ^{155}Gd 或 ^{157}Gd 元素中的一种或是几种. 对于Li基中子探测材料(如 $\text{LiI}:\text{Eu}$), 其探测原理是通过 ^6Li 同位素与中子之间的核反应 $^6_3\text{Li} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^3_1\text{H} + \alpha + 4.8 \text{ MeV}$, 释放的能量激发发光中心发光而被探测到^[39]. 锂基钾冰晶石型闪烁晶体 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}(\text{CLYC})$ ^[40], $\text{Cs}_2\text{LiLaCl}_6:\text{Ce}(\text{CLLC})$ ^[41], $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6:\text{Ce}(\text{CLLB})$ ^[41], $\text{Cs}_2\text{LiYBr}_6:\text{Ce}$ ^[42], $\text{Rb}_2\text{LiLaBr}_6:\text{Ce}$ ^[5], $\text{Rb}_2\text{LiYBr}_6:\text{Ce}$ ^[5]和 $\text{Cs}_3\text{GdBr}_6:\text{Ce}$ ^[43]等都具有高达20000~60000 ph./MeV的光输出和优于6%@662 keV的能量分辨率, 是能够同时对 γ 射线和中子进行探测的新型闪烁晶体(表4), 因而成为当前最受重视的中子和伽马射线探测材料.

CLYC是第一个具有实用价值的中子/伽马射线双模式探测(dual mode detector)的闪烁晶体, 当把晶体中 ^6Li 的丰度增加到95%时, 中子探测效率可提高5~7倍^[41],

图14 $\text{LuI}_3:2\%\text{Ce}$, $\text{YI}_3:2\%\text{Ce}$, $\text{GdI}_3:5\%\text{Ce}$ 的X射线激发发射光谱(a)和脉冲高度谱(b)^[38]

表3 $\text{LuI}_3:\text{Ce}$, $\text{YI}_3:\text{Ce}$ 和 $\text{GdI}_3:\text{Ce}$ 的物理性能^[38]

晶体	密度(g/cm^3)	熔点($^{\circ}\text{C}$)	发射峰波长(nm)	光产额(ph./MeV)	能量分辨率(%@662 keV)	衰减时间(ns)
$\text{LuI}_3:2\%\text{Ce}$	5.68	1050	505	115000	3.6	33(74%), 180(4%), 900(22%)
$\text{YI}_3:0.5\%\text{Ce}$	4.62	926	532	99000	9.3	45(100%)
$\text{YI}_3:2\%\text{Ce}$			532	97000	-	34(89%), 470(11%)
$\text{GdI}_3:2\%\text{Ce}$	5.22	1200	552	90000	8.7	43(77%), 311(23%)
$\text{GdI}_3:5\%\text{Ce}$			552	83000	-	33(59%), 91(41%)

表 4 一些钾冰晶石型结构的闪烁晶体的性能^[5,41~47]

参数	Cs ₂ LiLaCl ₆ :Ce	Cs ₂ LiLaBr ₆ :Ce	Cs ₂ LiYCl ₆ :Ce
密度(g/cm ³)	3.5	4.2	3.3
发射主峰(nm)	400	410	390
衰减时间(ns)	60, 400	55, 270	1, 40, 1800
γ的光输出(ph./MeV)	~35000	~60000	~20000
中子的光输出(ph./n)	~110000	~180000	~7000
中子的γ等效能量(MeV)	~3.1	3.2	~3.1
α/β	0.65	0.62	0.73
能量分辨率(@662 keV)	3.4%	2.9%	3.6%
脉冲形状甄别(PSD)	优秀	可以	优秀

光输出可达73000 ph./n, 在662 keV伽马射线激发下的能量分辨率已由原来的7%提高到现在的3.6%^[5,42]. 此外, 它在探测能量为14~1275 keV的伽马射线时, 表现出优异的线性一致性^[41]. 它不仅对中子有很高的探测效率, 较高的α/β比, 有望替代⁶Li玻璃和⁶LiI:Eu晶体等传统的热中子探测材料, 而且利用脉冲形状谱(PSD, 图15)或脉冲高度谱(PHD, 图16)可同时对热中子、快中子和γ射线进行甄别, 因而在国防安全、核安全检查方面应用潜力巨大. 目前, 美国RMD公司已经生长出Φ3 in×3 in的CLYC:Ce晶体. 此外, 通过相似离子之间的同晶置换, A₂BLnX₆:Ce可演变出十几个不同组分的变种, 因而存在巨大的开发潜力.

6 卤化物晶体的生长

卤化物晶体, 特别是非氟的卤化物晶体一般都容易潮解和遭受氧化污染, 所以难以在大气环境下直接

图 15 (网络版彩图)CLYC晶体的脉冲形状甄别谱(PSD)^[40]

图 16 (网络版彩图)CLYC晶体的脉冲高度谱(PHS)^[41]

生长, 通常都是在真空环境下生长. 就生长方法而言, 既可以采用提拉法, 也可以采用下降法或泡生法等. 图17是乌克兰单晶研究所开发的双坩埚真空提拉法生长系统^[48], 该系统中的辅助坩埚用于熔化原料、过滤杂质并向主坩埚提供熔体, 当主坩埚中的液面因晶体生长而下降时, 液面上的传感器就会把补充熔体的信息通知控制系统打开阀门输送熔体, 从而使主坩埚中的液面高度始终保持恒定. 据报道, 用这种方法已成功生长出直径达400 mm、重量达500 kg的CsI:Tl, CsI:Na和NaI:Tl等晶体, 而且激活剂在晶体中的分布保持均匀, 从而克服了晶体尺寸与发光均匀性之间的矛盾. 只是, 该技术设备复杂, 生产成本较高, 所以世界上大多数单位仍采用坩埚下降法生长卤化物晶体. 坩埚下降法又可分为单坩埚下降法和多坩埚下降法(图18), 尽管坩埚数量不同, 但炉膛结构都分为高温区、低温

图 17 具有连续加料功能的提拉法晶体生长炉^[48]。1-熔料坩埚, 2-生长坩埚, 3-液面探头, 4-液面调整器, 5-气阀, 6-计算机, 7-温度控制模块, 8-底部加热器, 9-侧面加热器, 10-熔料坩埚加热器, 11-籽晶, 12-提拉出的晶体, 13-从初始原料中沉淀出的杂质

图 18 (网络版彩图)多坩埚下降法晶体生长炉

区以及介于两个温区之间的结晶区。原料在高温区熔化成熔体后, 装载熔体的坩埚在电机的驱动下缓慢下降并通过结晶区, 完成从熔体相向固体相的转变。从熔体中结晶出的晶体在低温区缓慢降温 and 退火, 最终成为完整的晶体。但由于卤化物晶体极易潮解和氧化, 所以其生长过程都必须是在真空或惰性气体保护下进行。只是抽真空的方式不同, 有的是对整个炉子腔体抽真空, 有的是只对坩埚抽真空。例如实验室里生长小尺寸晶体时, 多采用石英玻璃为坩埚, 可以直接

对坩埚抽真空后再行封口, 从而在坩埚内部建立一个真空环境。但实践表明, 真空技术只能驱除以气体形式存在的含氧气体, 而对于以固体形式存在的含氧杂质则难以从根本上驱除。因此, 在生长卤化物晶体的配方中常常加入少量的脱氧剂, 如在 CaF_2 晶体生长时加入少量 PbF_2 , 通过化学反应 $\text{CaO} + \text{PbF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{PbO} \uparrow$, 将 CaO 杂质转变成 CaF_2 , 产生的 PbO 再与石墨坩埚中的碳反应生成金属铅和一氧化碳, $\text{PbO} + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO} \uparrow$, 生成物因在高温下挥发而被抽出生长系统, 达到去除含氧杂质的目的^[49]。基于同样的思路, 上海硅酸盐研究所沈定中等人^[50]发明了完全依靠化学脱氧的非真空坩埚下降法, 借助于脱氧剂与含氧杂质之间的化学反应在坩埚内部这个狭小空间里创造一个局域的无氧环境, 而坩埚外部依然处于大气环境当中, 从而实现卤化物晶体的非真空生长。该方法不仅设备简单、操作简便, 而且晶体性能完全达到真空法生长晶体的水平, 在碘化铯和氟化铅等晶体的研制和批量化生产中取得了良好的效果, 开辟了生长卤化物晶体的新途径。

7 展望

安全检测和核医学应用已经并将继续成为推动闪烁晶体发展的动力, 新应用对闪烁晶体光输出和分辨率要求将超过对其他性能的要求。闪烁晶体的光输出(L)直接决定于闪烁晶体的闪烁效率(η)。目前人们已经初步建立起闪烁晶体光输出和闪烁效率的理论模型, 根据闪烁体的闪烁机制, 闪烁总量子效率(η)可以表示为能量转换效率(β)、能量传递效率(S)以及发光中心荧光量子效率(Q)的乘积。如式(1)所示^[51,52]:

$$\eta = \beta SQ, 0 \leq \eta, \beta, S, Q \leq 1, \quad (1)$$

其中, β 为 γ 射线能量转化为电子空穴对的效率, S 为电子空穴对向发光中心的传递效率, Q 为发光中心的发光量子效率。式(1)清晰地表示了闪烁过程中的3个步骤: (1) 电子空穴对产生; (2) 电子空穴对向发光中心传递; (3) 发光中心辐射发光。通常 γ 射线电离一对电子-空穴对所需最小能量为约 $2.3E_g$, 所以闪烁晶体的光输出(L)可以表示为^[51,52]

$$L = (\beta SQ) \times 10^6 / 2.3E_g. \quad (2)$$

式(2)中 10^6 来自于 $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$ 。由式(2)可知, 光输出主要与电子-空穴对的能量传输效率、发光中心

的量子效率、能量转化效率有关, 另外小的禁带宽度也有利于获得高的光输出. 但如果禁带宽度太小, 激发态和基态距离导带和价带的能级就会非常接近, 从而容易引起光电离(photo-ionization)和增加禁带中的陷阱密度, 反而降低光输出.

美国劳伦斯伯克利国家实验将前人文献中已发表的闪烁晶体性能数据进行总结并设立数据库(<http://scintillator.lbl.gov/>), 从其中的光输出数据可以发现: 按照光输出从高到低排列, 前30位的闪烁晶体都是卤化物, 可见卤化物是开发高光输出闪烁晶体的宝库. 因此美国劳伦斯伯克利国家实验室已经围绕CsX-BaX₂(X=Cl, Br, I)体系开展了系统研究, 先后筛选出BaBrI:Eu和CsBa₂I₅:Eu等新型卤化物闪烁晶体^[53], 这些化合物不仅具有高光输出和极佳的能量分辨率, 而且均为一致熔融合合物, 从而展现出卤化物, 特别是

碘化物闪烁晶体巨大的开发潜力.

新型闪烁晶体的诞生并不意味着传统闪烁晶体的没落, 传统闪烁晶体由于在质量上的稳定性、在生长工艺上的成熟度以及用户的认可度上都使这些晶体在市场上的应用得以持续. 同时, 传统晶体在性能上依然存在很大的改进空间, 在尺寸上存在向超大、超薄和多维多结构方向发展的需求, 所以, 传统晶体的性能改善与新型晶体的开发具有同等重要性.

原料质量是决定晶体质量的关键, 由于卤化物比较容易吸潮或遭受含氧杂质的污染, 无水无氧卤化物原料的合成技术和生产成本在很大程度上决定了晶体的成本和市场接受能力, LaBr₃, CeBr₃和SrI₂等晶体在未来市场上的应用规模在很大程度上取决于其原料制备成本的高低. 因此, 必须加快和加强高纯度无水卤化物原料的合成技术研究.

参考文献

- 徐叙瑗, 苏勉曾. 发光学与发光材料. 北京: 化学工业出版社, 2004. 513–516
- van Loef E V D, Dorenbos P, van Eijk C W E, et al. High-energy-resolution scintillator: Ce³⁺ activated LaCl₃. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 1467–1468
- van Loef E V D, Dorenbos P, van Eijk C W E, et al. High-energy-resolution scintillator: Ce³⁺ activated LaBr₃. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 1573–1575
- Loef E V D, Dorenbos P, Eijk C W E, et al. Scintillation and spectroscopy of the pure and Ce³⁺-doped elpasolites: Cs₂LiYX₆(X=Cl, Br). *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 8481–8496
- Bessiere A, Dorenbos P, van Eijk C W E, et al. New thermal neutron scintillators: Cs₂LiYCl₆:Ce³⁺ and Cs₂LiYBr₆:Ce³⁺. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2004, 51: 2970–2972
- Cherepy N J, Hull G, Droshoff A D, et al. Strontium and barium iodide high light yield scintillators. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 083508
- Rodnyi P A. Physical Processes in Inorganic Scintillators. New York: CRC Press, 1997. 37–51
- Yang K, Menge P R. Improving γ -ray energy resolution, non-proportionality, and decay time of NaI:Tl⁺ with Sr²⁺ and Ca²⁺ co-doping. *J Appl Phys*, 2015, 118: 213106
- Shields E, Xu J, Calaprice F. SABRE: A new NaI(Tl) dark matter direct detection experiment. *Phys Procedia*, 2015, 61: 169–178
- Goriletsky V I, Bondarenko S K. Production of preset quality large Na(I)(Tl) single crystals for detectors used in medical instrument building. *Mater Sci Eng-A*, 2000, 288: 196–199
- Berthold T, Bödinger H, Stiefried J. Growth of single crystalline NaI plates. *J Cryst Growth*, 2000, 217: 441–448
- Gektin A V, Krasovitskaya I M, Shiran N V, et al. The effect of bi- and trivalent cation impurities on the luminescence of CsI. *IEEE Trans Nucl Sci*, 1995, 42: 285–287
- Kuzmin A. Endcap calorimeter for SuperBelle based on pure CsI crystals. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2010, 623: 252–254
- Brecher C, Lempicki A, Miller S R, et al. Suppression of afterglow in CsI:Tl by codoping with Eu²⁺—I: Experimental. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2006, 558: 450–457
- Nagarkar V V, Brecher C, Ovechkina E E, et al. Scintillation properties of CsI:Tl crystals codoped With Sm²⁺. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2008, 55: 1270–1274
- Wu Y T, Ren G H, Nikl M, et al. CsI:Tl⁺, Yb²⁺: Ultra-high light yield scintillator with reduced afterglow. *CrystEngComm*, 2014, 16: 3312–3317
- Seliverstov D M, Demidenko A A, Garibin E A, et al. New fast scintillators on the base of BaF₂ crystals with increased light yield of 0.9 ns luminescence for TOF PET. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2012, 695: 369–372

- 18 Chen J F. Suppression of the slow scintillation component in BaF₂ crystal by Y³⁺ doping. In: Program of SCINT2017-14th International Conference on Scintillation Materials and Their Applications. Zurich, 2017. 98
- 19 Biasini M, Cassidy D B, Deng S H M, et al. Suppression of the slow component of scintillation light in. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2005, 553: 550–558
- 20 Boatner L A, Ramey J O, Kolopus J A, et al. Bridgman growth of large SrI₂:Eu²⁺ single crystals: A high-performance scintillator for radiation detection applications. *J Cryst Growth*, 2013, 379: 63–68
- 21 van Loef E V, Wilson C M, Cherepy N J, et al. Crystal growth and scintillation properties of strontium iodide scintillators. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2009, 56: 869–872
- 22 Hawrami R, Glodo J, Shah K S, et al. Bridgman bulk growth and scintillation measurements of SrI₂:Eu²⁺. *J Cryst Growth*, 2013, 379: 69–72
- 23 Glodo J, van Loef E V, Cherepy N J, et al. Concentration Effects in Eu Doped SrI₂. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2010, 57: 1228–1232
- 24 Inagaki T, Yoshimura Y, Kanda Y, et al. Development of CeF₃ crystal for high-energy electromagnetic calorimetry. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2000, 443: 126–135
- 25 Roberts O J, Bruce A M, Regan P H, et al. A LaBr₃:Ce fast-timing array for DESPEC at FAIR. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2014, 748: 91–95
- 26 Cazzaniga C, Nocente M, Tardocchi M, et al. Response of LaBr₃(Ce) scintillators to 14 MeV fusion neutrons. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2015, 778: 20–25
- 27 Pani R, Cinti M N, Fabbri A, et al. Excellent pulse height uniformity response of a new LaBr₃:Ce scintillation crystal for gamma ray imaging. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2015, 787: 46–50
- 28 Alekhin M S, de Haas J T M, Khodyuk I V, et al. Improvement of γ -ray energy resolution of LaBr₃:Ce³⁺ scintillation detectors by Sr²⁺ and Ca²⁺ co-doping. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 161915
- 29 Menge P R, Gautier G, Iltis A, et al. Performance of large lanthanum bromide scintillators. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2007, 579: 6–10
- 30 Giaz A, Pellegrini L, Riboldi S, et al. Characterization of large volume 3.5"×8" LaBr₃:Ce detectors. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2013, 729: 910–921
- 31 Guss P, Reed M, Yuan D, et al. CeBr₃ as a room-temperature, high-resolution gamma-ray detector. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2009, 608: 297–304
- 32 Lutter G, Hult M, Billnert R, et al. Radiopurity of a CeBr₃ crystal used as scintillation detector. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2013, 703: 158–162
- 33 Wei H, Martin V, Lindsey A, et al. The scintillation properties of CeBr_{3-x}Cl_x single crystals. *J Lumin*, 2014, 156: 175–179
- 34 Quarati F G A, Dorenbos P, van der Biezen J, et al. Scintillation and detection characteristics of high-sensitivity CeBr₃ gamma-ray spectrometers. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2013, 729: 596–604
- 35 Glodo J, van Loef E V D, Higgins W M, et al. Mixed lutetium iodide compounds. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2008, 55: 1496–1500
- 36 Marton Z, Nagarkar V V, Miller S R, et al. Novel high efficiency microcolumnar LuI₃:Ce for hard X-ray imaging. *J Phys-Conf Ser*, 2014, 493: 012017
- 37 Birowosuto M D, Dorenbos P. Novel γ - and X-ray scintillator research: On the emission wavelength, light yield and time response of Ce³⁺ doped halide scintillators. *Phys Stat Sol A*, 2009, 206: 9–20
- 38 Srivastava A M, Camardello S J, Comanzo H A, et al. Explanation for the variance of the Ce³⁺ emission energy in LnI₃ [Ln=Lu³⁺, Y³⁺, Gd³⁺]. *Opt Mater*, 2010, 32: 936–940
- 39 van Loef E V, Higgins W M, Glodo J, et al. Crystal growth and characterization of rare earth iodides for scintillation detection. *J Cryst Growth*, 2008, 310: 2090–2093
- 40 Glodo J, Shirwadkar U, Hawrami R, et al. Fast neutron detection with Cs₂LiYCl₆. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2013, 60: 864–870
- 41 Higgins W M, Glodo J, Shirwadkar U, et al. Bridgman growth of Cs₂LiYCl₆:Ce and ⁶Li-enriched Cs₂LiYCl₆:Ce crystals for high resolution gamma ray and neutron spectrometers. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 1216–1220
- 42 Smith M B, Achtzehn T, Andrews H R, et al. Fast neutron spectroscopy using Cs₂LiYCl₆ (CLYC) scintillator. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2013, 60: 855–859
- 43 Shirwadkar U, Glodo J, van Loef E V, et al. Scintillation properties of Cs₂LiLaBr₆ (CLLB) crystals with varying Ce³⁺ concentration. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2011, 652: 268–270
- 44 Glodo J, van Loef E, Hawrami R, et al. Selected properties of Cs₂LiYCl₆, Cs₂LiLaCl₆, and Cs₂LiLaBr₆ scintillators. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2011, 58: 333–338

- 45 Whitney C M, Soundara-Pandian L, Johnson E B, et al. Gamma-neutron imaging system utilizing pulse shape discrimination with CLYC. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2015, 784: 346–351
- 46 Budden B S, Stonehill L C, Dallmann N, et al. A Cs₂LiYCl₆:Ce-based advanced radiation monitoring device. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2015, 784: 97–104
- 47 Birowosuto M D, Dorenbos P, de Haas J T M, et al. Li-based thermal neutron scintillator research: Rb₂LiYBr₆:Ce³⁺ and other elpasolites. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2008, 55: 1152–1155
- 48 Zaslavsky B G, Grinyov B V, Suzdal V S, et al. Automated growing of large alkali halide single crystals. *J Cryst Growth*, 1999, 198-199: 856–859
- 49 Yonezawa T, Matsuo K, Nakayama J, et al. Behaviors of metal-oxide impurities in CaF₂ and BaF₂ single-crystals grown with PbF₂ scavenger by Stockbarger's method. *J Cryst Growth*, 2003, 258: 385–393
- 50 沈定中, 殷之文, 邓群, 等. 非真空坩埚下降法生长碘化铯晶体的工艺技术. 中国专利, ZL96116387.9, 1996
- 51 Lempicki A, Wojtowicz A J, Berman E. Fundamental limits of scintillator performance. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 1993, 333: 304–311
- 52 Robbins D J. On predicting the maximum efficiency of phosphor systems excited by ionizing radiation. *J Electrochem Soc*, 1980, 127: 2694–2702
- 53 Bourret-Courchesne E D, Bizarri G A, Borade R, et al. Crystal growth and characterization of alkali-earth halide scintillators. *J Cryst Growth*, 2012, 352: 78–83

The research history and present situation of some halide scintillation crystals

REN GuoHao¹ & YANG Fan²

¹ Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China;

² College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China

Several hundreds of scintillation crystals have been discovered since the first synthetic scintillation crystal was recognized seventy years ago. Of all inorganic scintillators, about half of them are halide crystals. A few of them have been applied as radiation detection materials and are playing important roles in nuclear medicine, high energy physical experiments, security inspection and so on, but most of them are on the way of research and development. In order to deepen our understanding on the halide scintillation crystals, the development history and present situation of some important scintillation crystals are reviewed in this article. The crystal structure, crystalline behavior, scintillation properties as well as their recent progress are reviewed. Especially, the improvements on the scintillation properties of the crystals are summarized, problems existing in some crystals are analyzed and the possible application prospects are pointed out in this paper.

halide crystal, scintillation property, crystal growth, doping effect

doi: 10.1360/N092017-00108