

中子探测用钾冰晶石型闪烁晶体研究进展

王晴晴^{1,2}, 任国浩²

(1. 上海大学材料学院, 上海 200444; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘 要: 能够同时对中子和 Gamma 射线进行分辨和探测是当今辐射探测技术的一个重要研究课题。在众多闪烁晶体材料中, 具有钾冰晶石结构的碱金属稀土卤化物是少数具备这种功能的材料之一。介绍了钾冰晶石型闪烁晶体 Cs₂LiYCl₆:Ce、Cs₂LiLaCl₆:Ce、Cs₂LiYBr₆:Ce、Cs₂LiLaBr₆:Ce 的研究进展, 阐述了 Cs₂LiYCl₆:Ce 晶体在热中子和 Gamma 射线激发下的闪烁性能、*n*/ γ 分辨能力和可能存在的 4 种闪烁机制。Radiation Monitoring Devices 生长的 Cs₂LiYCl₆:Ce 的 1 in 晶体在 662 keV 处能量分辨率达到 3.6%, 该晶体可望成为在混合场中同时对中子和 Gamma 射线进行分辨和探测的实用晶体。

关键词: 钾冰晶石型晶体; 中子探测; Gamma 射线探测; 闪烁性能

中图分类号: O7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0457-07

网络出版时间: 网络出版地址:

Recent Development on Elpasolite Scintillation Crystals for Neutron Detection

WANG Qingqing^{1,2}, REN Guohao²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The simultaneous detection and discrimination of neutron and gamma rays is an important research topic of the existing radiation detection technology. A few of alkali rare earth halides with an elpasolite structure are regarded as one of materials that are qualified for these functions among all scintillation crystals. In this review, recent development of elpasolite scintillation crystals, *i.e.*, Ce-doped Cs₂LiYCl₆, Cs₂LiLaCl₆, Cs₂LiYBr₆, and Cs₂LiLaBr₆, were introduced. The scintillation and *n*/ γ discrimination properties of Cs₂LiYCl₆:Ce crystal excited with thermal neutron and Gamma-rays as well as the four types of luminescence mechanism for the crystal were elaborated. The size and properties Cs₂LiYCl₆:Ce grown by the radiation monitoring devices are at the optimum level. The energy resolution of its 1 inch crystal is 3.6% at 662 keV. It is indicated that Cs₂LiYCl₆:Ce could become one of the most promising scintillators for the detection of both neutron and Gamma-ray in a complex radiation field.

Keywords: elpasolite crystals; neutron detectors; Gamma detectors; scintillation properties

中子是一种电中性的高能粒子, 因不能直接引起物质电离而难以被探测到^[1-2]。传统的中子探测材料是 ³He 气体, 但随着中子探测技术的迅速发展, ³He 的资源供应已经无法满足需要, 急需探索新的中子探测材料。在候选的中子探测材料中, 无机闪烁晶体具有突出的优势。借助于晶体中的 ⁶Li、¹⁰B 元素与中子之间的核反应而产生的次级带电粒子来实现对中子的间接探测, 是替代 ³He 气体探测器的

重要途径之一^[3]。然而, 由于几乎所有的中子信号都伴随着 γ 射线背景, 探测器须尽可能地具备区分 γ 背景信号的能力^[4]。随着中子探测在核能利用、军备控制、反恐安检等领域的应用日益广泛, 开发出能同时探测或区分中子和 Gamma 射线的闪烁晶体, 引起了世界闪烁晶体界的广泛关注。

能够同时对中子和 Gamma 射线进行探测的闪烁晶体是近 20 年来辐射探测领域的重要研究课题,

收稿日期: 2015-10-14。 修订日期: 2015-12-09。

基金项目: 国家自然科学基金(11475242)面上项目资助。

第一作者: 王晴晴(1991-), 女, 硕士研究生。

通信作者: 任国浩(1961-), 男, 研究员。

Received date: 2015-10-14. Revised date: 2015-12-09.

First author: WANG Qingqing(1991-), female, Master candidate.

E-mail: 13120856938@163.com

Correspondent author: REN Guohao(1961-), male, Professor.

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

首先受到关注的是 $\text{LiBaF}_3:\text{Ce}$ 闪烁晶体^[5-6], 其在 Gamma 射线和热中子激发下的快发光成分-芯价发光和慢发光成分-激子发光存在显著地差别, 能够明显地区分出 Gamma 射线和热中子。但 $\text{LiBaF}_3:\text{Ce}$ 有 2 个显著的缺点: 一是用作激活剂的 Ce 离子很难固溶到 LiBaF_3 结构中; 二是芯价发光峰和 Ce 吸收光谱重叠, 因此, 限制了其实际应用。文献[7]报道了 $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}$ 的脉冲形状光谱(PSD, pulse shape discrimination)能够显著区分 γ 射线和热中子, 但此晶体只有在高能 Gamma 射线背景下才能有效区分 Gamma 射线和热中子, 应用范围有限。目前, 一种新型的热中子和 Gamma 射线双读出闪烁晶体钾冰晶石类闪烁晶体得到国际闪烁晶体界的普遍关注^[8-10], 特别是钾冰晶石型闪烁晶体 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ 具有高的光输出、快衰减和优异的热中子和 Gamma 射线甄别能力, 已经成为第一个同时具备热中子和 Gamma 射线双模量探测的闪烁晶体。围绕该晶体所开展的生长、性能和应用研究已成为当前国际 Gamma 射线和热中子探测领域的研究热点和前沿。

介绍了铈掺杂钾冰晶石型闪烁体 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ (CLYC)、 $\text{Cs}_2\text{LiLaCl}_6:\text{Ce}$ (CLLC)、 $\text{Cs}_2\text{LiYBr}_6:\text{Ce}$ (CLYB)、 $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6:\text{Ce}$ (CLLB) 的晶体结构、发光和闪烁机制及不同组分的闪烁晶体的闪烁特性和研究进展。

1 钾冰晶石晶体结构

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, 其化学式为 Na_3AlF_6 。因无色透明、形似冰块而得名。当其中的 $2/3\text{Na}$ 离子被 K 离子取代后, 即形成所谓的钾冰晶石(elpasolite)。钾冰晶石(K_2NaAlF_6)可视为冰晶石中十二配位的 Na 离子被较大的 K 离子取代的产物^[12,14], 该化合物的通式可表示为 $[\text{A}^+]_2[\text{B}^+][\text{C}^{3+}][\text{X}^-]_6$, A 位一般被第一主族的金属离子占据, 如 K 、 Rb 、 Cs ; B 位是碱金属离子, 一般多为 Li 离子; C 位为正三价稀土离子所占据; X 位为卤素离子。但与冰晶石的单斜结构不同, 钾冰晶石型化合物属于立方晶系, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 从晶体结构几何模型(图 1)方面分析, 晶胞尺寸应为 B-X 、 C-X 键长之和, 但实际晶胞尺寸还受化合价的共价性和 A 位离子半径的影响。立方钾冰晶石型化合物的形成条件除了与 B 位、 C 位和 X 位的半径比必须保证能形成稳定的 $\text{B}(\text{C})\text{X}_6$ 八面体结构外, 还与容许因子、电负性等因素^[12]有关。 B 位被 Li 离子占据的立方钾冰晶石型化合物通称为

Li 基钾冰晶石, 其通式为 A_2LiCX_6 , (A 位为 Cs 和 Rb , C 位为 Y 、 La 、 Ce 和 Pr , X 位为 Cl 和 Br)。

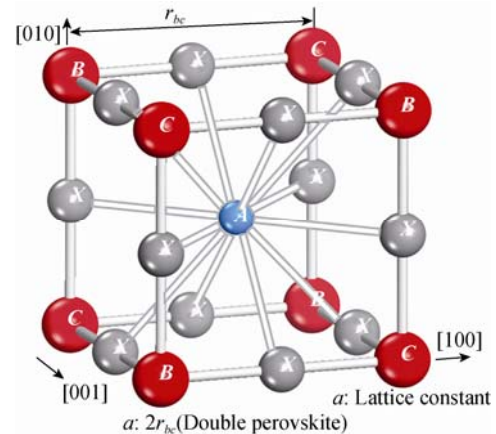


图 1 钾冰晶石型结构化合物晶体结构示意图
Fig. 1 Schematic of elpasolite crystal structure

2 钾冰晶石类晶体的闪烁性能和发光机理

Li 基钾冰晶石系列闪烁体的闪烁性能如表 1 所示。从表 1 可以看出, CLYC、CLYB、CLLC、CLLB 在中子激发下的光输出分别达到 70 000、90 000、110 000、180 000 光子/中子, 而商用的中子探测闪烁体 $^6\text{Li}:\text{Eu}^{2+}$ 的光输出是 51 000^[14], 钾冰晶石型闪烁体具有较高的光输出。与 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 的能量分辨率(6%~7%)相比, 这 4 种钾冰晶石型闪烁体 CLYC、CLYB、CLLC、CLLB 在 ^{137}Cs 的 662 keV Gamma 射线激发下的能量分辨率都优于 5%, 有较高的 α/β 比率, 特别是 CLYC 和 CLLC 晶体在 γ 射线激发下存在衰减时间超短的快成分, 而在热中子激发下却没有此快成分发光, 利用此差异, 通过脉冲高度谱能够有效的对热中子和 γ 射线进行区分。

2.1 发射光谱

Ce 发光强度高、衰减时间短, 以及发射峰波长(420~440 nm)与传统的 PMT(光电倍增管)灵敏感知的波段相匹配^[15], 常作为卤化物和氧化物闪烁晶体的激活离子。 Ce 离子作为钾冰晶石闪烁晶体的发光中心, 它占据化合物中三价稀土离子(如 Sc 、 Y 、 La 、 Lu)的晶体学格位, 发射峰为 $\text{Ce}^{3+}5d$ 激发态向 2 个分裂的自旋轨道 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 基态跃迁, 有 2 个明显的强峰, 理论上跃迁时间很快, 约为 30 ns^[16], 但实际上, 当高能离子被闪烁晶体吸收后, 只有部分能量被 Ce^{3+} 直接吸收, 大部分能量是通过晶体中的自陷激子(STE)和 V_k 芯把能量传递给 Ce^{3+} , 从而延长

了 Ce^{3+} 的发光衰减时间。在 CLYC、CLLC 中都观察到衰减时间约为 1.4 ns 的芯价发光(CVL)快分量，并且 CVL 成分只在 γ 射线激发下存在，中子辐照下没有，因此，其脉冲形状光谱作为探测和区分 γ 射线和热中子的依据^[17-18]。Rb 取代 Cs 或 Br 取代 Cl(见

表一)而形成的其它钾冰晶石化合物在 γ 射线激发下并不存在 CVL^[16]，Van Loef 等认为只有芯带与价带之间的能级差比价带与导带之间的能级差小时，价带上的电子才会和芯带上的空穴复合发出荧光，即芯价发光^[17]。

表 1 几种钾冰晶石晶体的性质对比

Table 1 Scintillation properties of elpasolite crystals

Compound	Density/ (g·cm ⁻³)	Z _{eff}	Energy resolution at 662 keV	Light yield photo/n	Core to valence luminescence (CVL)	Emission/ nm	α/β	Decay times/ns	
								Neutron	Gamma rays
Cs ₂ LiYCl ₆	3.31	46.4	3.6%	70 000	Yes	220-310 350-450	0.73	50, 1 000	1.4, 50, 1 000
Cs ₂ LiLaCl ₆	3.3	50.1	3.4%	110 000	Yes	250-325 350-450	0.65	50, 450	1.6, 50, 450
Cs ₂ LiYBr ₆	4.15	44.7	4.1%	90 000	No	350-450	0.78	70, 1 000	80, 1 000
Cs ₂ LiLaBr ₆	4.2	47.7	2.9%	180 000	No	350-50	0.62	55, 270	55, 270

图 2 为 CLYC 的芯价发光光谱^[19]。图 2 有 2 个主要的发光成分，出现在 300 nm 的归因于芯价发光，芯价发光的强度和晶体尺寸的增加成反比，这可能是芯价发光成分被 Ce^{3+} 吸收导致的。位于 350~450 nm 范围的发光峰是 $Ce^{3+}d-f$ 跃迁发光，随着晶体尺寸的增加，自吸收效应导致发射峰逐渐向长波长迁移。

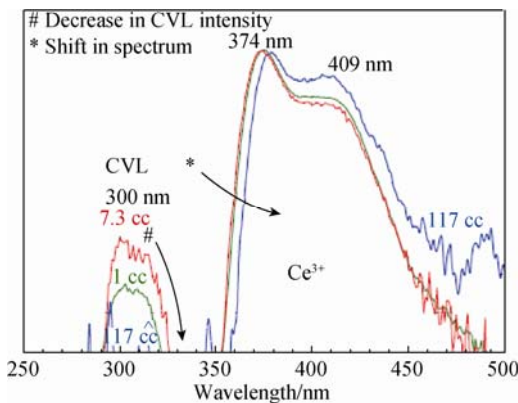


图 2 Cs₂LiYCl₆:Ce 的辐射发光光谱^[19]

Fig. 2 Radioluminescence spectra of Cs₂LiYCl₆:Ce^[19]

2.2 中子和 Gamma 射线探测

一般的闪烁晶体主要用于对 X 射线和 Gamma 射线的探测，如 NaI(Tl)晶体，它因原子序数大、发光效率高，能量分辨率较好，是应用最为广泛的 Gamma 射线探测材料^[20-21]；LaBr₃:Ce 晶体的光产额、衰减时间和能量分辨率都优于 NaI(Tl)晶体，是近年来发展起来的新型 Gamma 射线探测材料^[22]。但与 Gamma 射线探测不同，中子因穿透能力强而难以直接捕获或探测，通常需要通过核反应实现对热中子的间接探测。中子探测材料的主晶格必须含有 Li、B、Cd 或 Gd 元素中的一种或几种^[23]，这些

元素都有高的中子反应截面和低的 γ 射线敏感性。对于 Li 基中子探测材料，⁶Li 元素的天然丰度只有 7.5%，通过提高材料中 ⁶Li 同位素的丰度可增大总的中子反应截面，从而能够提高热中子的探测效率。由于大多数的中子信号都伴随着 Gamma 射线背景，通常用 α/β 比值(每 MeV 能量的中子产生的光子数与每 MeV 的 γ 射线产生的光子数之比)来表征闪烁体对中子和 Gamma 射线的区分能力，比值越大，表明区分能力越强^[3]。锂基钾冰晶石型闪烁晶体因能够同时探测 Gamma 射线和热中子，是目前研究最受重视的中子和 Gamma 射线探测材料。

CLYC 是第一个实用的替换热中子探测和 Gamma 射线探测的中子/Gamma 射线双模量探测的闪烁晶体。Combes 等发现了 CLYC 晶体^[9]，但只研究了热中子探测性能，通过 ⁶Li 同位素与中子之间的核反应： ${}^6_3\text{Li}+{}^{10}_0\text{n}\rightarrow{}^3_1\text{H}+\alpha+4.8\text{ MeV}$ ，释放的能量被探测到，能量光谱中全能峰的位置在 3.2~3.5 MeV，对热中子的探测性能优于 LiI^[24]。Willian 等提出当把晶体中 ⁶Li 的丰度增加到 95%时，中子探测效率可提高 5~7 倍^[25]。此外，CLYC 对于在探测能量为 14~1 275 keV 的 Gamma 射线时，表现出优异的线性一致性^[26]。通过优化晶体的尺寸和掺杂浓度，生长出的 CLYC 晶体能量分辨率已由原来 7% 提高到现在的 3.6%^[27-28]。

CLYC 可以用来探测高能中子(即快中子能量在 0.1~20 MeV)，通过核反应 ${}^{35}_{17}\text{Cl}(n, p){}^{35}_{16}\text{S}$ 捕获快中子，释放出与入射的快中子能量线性相关的质子，通过探测释放出的质子来探测快中子光谱^[29]。这就使得 CLYC 有望成为热中子、快中子、 γ 射线探测为一体的三模量探测材料^[30-32]。

2.3 时间响应光谱和 n/γ 甄别技术

Gamma 射线和热中子与闪烁体反应产生的带电粒子激发荧光光脉冲按照衰减时间不同, 可划分为快、慢 2 种成分, 衰减时间大约相差 1~2 个数量级, 比例与入射粒子的质量和电荷有关, 不同带电粒子引起的输出脉冲波形不同。脉冲形状甄别技术 (PSD) 已广泛应用于 n/γ 鉴别等核科学领域, 依据 2 种射线和粒子不同的荧光衰减时间, 通过脉冲形状分析技术区分 2 类信号, 实现 n/γ 的鉴别。PSD 性能的优劣, 可用品质因子 FOM (figure of merit) 来衡量 [33]:

$$FOM = D / (W_n + W_\gamma) \quad (1)$$

其中: D 表示热中子和 Gamma 射线最强峰对应的坐标值之差; W_n 、 W_γ 分别表示热中子峰和 Gamma 射线峰的半高全宽 (FWHM)。FOM 值越大, 说明该无机闪烁晶体 n/γ 分辨性能越好。钾冰晶石型闪烁晶体在 Gamma 射线和带电粒子激发下的时间响应光谱不同, 此特性能够用来甄别 n/γ [34]。对于少数存在芯价发光的钾冰晶石型闪烁晶体, CLYC 和 CLLC 因其在 Gamma 射线激发下存在芯价发光快分量, 而在热中子激发下只存在与 Gamma 射线激发下相同的慢分量, 因此能够明显的分辨 γ 射线和热中子。

图 3 为 CLLC:0.1%Ce 和 CLLC:5%Ce 样品的时间响应光谱 [35], 计数的最大值处是归一化处理后的结果。Gamma 射线比中子入射有更快的上升和衰减时间, 这些差异成为粒子鉴别的依据。从图 3 可以发现, Ce 浓度的提高, 加快了上升和衰减时间, 这可能是由于能量从 STE 传递到发光中心 Ce 的时间减少引起的, 但也造成 CVL 发光强度的减弱, 探索一最佳的 Ce 掺杂浓度, 将是今后研究工作的重点。

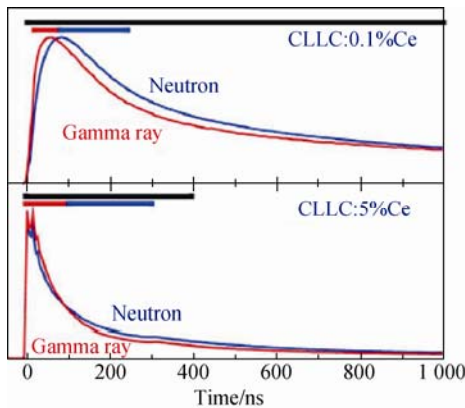


图 3 Gamma 射线和中子激发下的 $\text{Cs}_2\text{LiLaCl}_6:0.1\%\text{Ce}$ 和 $\text{Cs}_2\text{LiLaCl}_6:5\%\text{Ce}$ 的时间响应光谱 [35]

Fig. 3 Averaged scintillation traces measured under gamma ray and neutron irradiation with $\text{Cs}_2\text{LiLaCl}_6:\text{Ce}$ crystals [35]

而对于 CLYB 闪烁体等大部分不存在芯价发光的钾冰晶石型闪烁晶体 [36], 依据其在 γ 射线和带电粒子激发时, 不同的荧光衰减时间及其快、慢成分含量的差别, 能够明显区分 2 类信号。品质因子为 1.5 时, 标志着通过脉冲形状甄别技术能够清晰地区分 Gamma 射线和热中子, 其值越大, 区分能力越强。

2.4 钾冰晶石类闪烁晶体的闪烁机制

钾冰晶石型闪烁晶体 $\text{Cs}_2\text{LiC}^{3+}\text{X}^6:\text{Ce}$ 中的 C^{3+} 位、 X 位分别被 (La、Y) 和 (Cl、Br) 替换后其结构并未被改变, 依然属于立方晶系的钾冰晶石化合物。自 Combes 等发现 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ (CLYC) 的闪烁性能 [9], 对于钾冰晶石类晶体的闪烁机理的研究也在不断地深入 [9,17,37-40]。影响闪烁晶体发光的因素很多, 如自由电子和空穴的重组而产生的无辐射电离、自由电子或空穴迁移至发光中心 Ce^{3+} 处也可能不激发光子发射、浓度猝灭效应、温度猝灭效应、自电离猝灭效应等都会导致闪烁光输出的损失 [37]。在 Ce^{3+} 掺杂的 CLYC 钾冰晶石型闪烁晶体中, 所吸收的辐射能量由电子-空穴对转移至发光中心的机制至少提出了 4 种模型:

1) Ce^{3+} 直接捕获电子-空穴对发光 [41]。

CLYC 晶体受到电离辐射或高能粒子辐射后, 激发电子从价带跃迁到导带, 一部分自由电子-空穴对在扩散的过程中被 Ce^{3+} 捕获, 导致 $4f \rightarrow 5d$ 激发, 电子-空穴对的弛豫激发 $\text{Ce}^{3+}5d \rightarrow 4f$ 跃迁, 迅速发射荧光, 衰减时间很短, 约为 30 ns [37,39]。

2) V_k 心和 Ce^{3+} 二元载体扩散时, V_k 心捕获电子激发 Ce^{3+} 发光

在卤化物闪烁晶体中, 存在一种俘获空穴型色心, 即 V_k 心, V_k 心是一个自陷空穴局域在 2 个相邻卤素离子之间形成的一个色心 [42], 2 个相邻的卤素离子在自陷空穴的作用下相互靠拢, 形成一个双原子的分子离子 X_2 (X 指卤素离子), 在 CLYC 晶体中, 2 个 Cl 俘获价带上的空穴, 形成 V_k 心。热能化的 V_k 心在晶体中不断地迁移, 被 Ce^{3+} 捕获形成 Ce^{4+} 或 $\text{Ce}^{3+}-V_k$ 电离能载体, V_k 心再俘获自由电子, V_k 心上的空穴和自由电子复合, 激发 Ce^{3+} 发光。这一过程的余辉依赖于 Ce^{3+} 激发态和 V_k 心的迁移速率, 比电子-空穴对的余辉要长 [40]。

3) 自陷激子激发发光 (self-trapped excitation, STE)

V_k 心在扩散的过程也可能先捕获导带上的电子, 所形成的电子-空穴对被成为自陷激子 (STE), STE 中电子-空穴对通过复合而发出荧光, 衰减时间

在 us 级, 能量转移不存在热猝灭效应^[39], 但 STE 发光峰会和 Ce^{3+} 发光峰重叠而较难区分^[17]。STE 也可能通过辐射或自身的扩散作用, 能量转移给激活离子 Ce^{3+} ^[17]。能量的扩散和 STE 迁移的速率随着温度的升高而加快, 衰减时间和两者相关。STE 发射通常随着温度的升高而产生热猝灭现象, 因此迁移率与温度有关, 并在某个适宜的温度下达到最佳^[43]。

4) 芯价发光或俄歇发光 (core-to-valence luminescence, CVL)

对某些碱金属和碱土金属卤化物晶体, 可用芯带-价带跃迁机制(CVL)来解释其荧光快分量的产生过程^[41]。Ershovet^[43]在研究 BaF_2 时, 观察到衰减时间为 0.8 ns 的快衰减成分, 其闪烁发光的机制曾经引起众多学者的研究兴趣。当高能光子入射晶体时, $5pCs$ 芯带的电子被激发到导带, 产生的芯带空穴存在时间极短, $3pCl$ 价带上的电子迅速和此空穴复合发出荧光。CVL 发光的特征是衰减时间短, 为 ns 量级(通常只有 0.6~3 ns 的超快荧光), 而且光输出没有温度猝灭效应, 但 CVL 对光输出的贡献相对较小, 而且只有当芯带与价带之间的能级差比价带与导带之间的能级差小时, 才会存在芯价发光现象^[17]。

图 4 为 Cs_2LiYCl_6 、 Cs_2LiYBr_6 能带模型^[17], 长箭头代表 $5pCs$ 芯价激发, 短箭头代表芯价发光。 Cs_2LiYBr_6 不存在芯价发光, 这可能是由于 Cs_2LiYBr_6 带隙(5.7 eV)比 Cs_2LiYCl_6 窄(6.8 eV), Cs_2LiYBr_6 更易发生 Auger 衰减或 CVL 更易猝灭。在 CLYC 中第 2 种和第 3 种闪烁发光对光输出的影响最大, 但 CVL 发光现象能够定性区分 Gamma 射线和热中子。

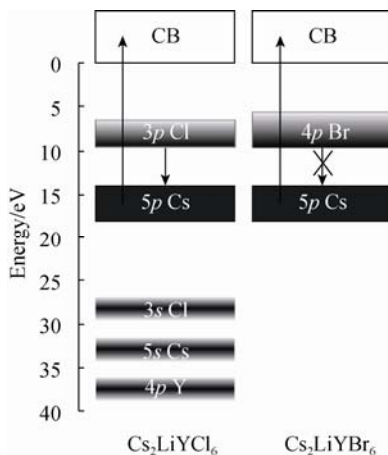


图 4 Cs_2LiYCl_6 、 Cs_2LiYBr_6 能带模型^[17]

Fig. 4 Schematic diagram of energy bands of Cs_2LiYCl_6 and Cs_2LiYBr_6 ^[17]

Ce^{3+} 俘获电离能载体实现能量迁移的方式有多种途径。各种闪烁机制同时发生且相互竞争, 最终导致电子从激发态跃迁到基态并发射出光子的过程显得非常复杂, 最终哪种机制占优势, 以及存在何种闪烁机理, 将取决于温度、浓度以及化合物的种类等。

3 晶体生长

大部分的钾冰晶石型闪烁晶体熔点较低(约为 1000 °C), 采用电阻丝加热, 就能达到晶体生长所需的温度, 可以采用从熔体中生长单晶的方法, 特别适用坩埚下降法进行生长。以石英玻璃为坩埚, 并在真空条件下密封, 以实现钾冰晶石型闪烁晶体的真空法生长。虽然钾冰晶石化合物 CLYC 的结构属于立方晶系, 但它是一种不一致熔融化合物, 在晶体生长阶段, 会分解为其它相的化合物, 因此, 生长出的晶体内部有气泡、包裹物、裂纹等缺陷, 也限制了大尺寸 CLYC 晶体的生长^[45-46]。而且生长钾冰晶石型化合物所用的卤化物原料和生长出的晶体都极易潮解, 为了避免配料过程中接触空气, 配料过程中所有操作都须在干燥手套箱内完成。生长出的晶体必须封装, 晶体加工包括切割、抛光、封装, 必须控制在无水环境下, 以保证测试数据的稳定性和准确性。目前, Radiation Monitoring Devices 公司采用坩埚下降法已经生长出 1.0、1.5、2.0 in 等不同规格的 CLYC 晶体(见图 5)^[27], 晶体无色透明, 在热中子和 662 keV 的 γ 射线激发下, 测得能量分辨率最高可分别达 3.6%、4.3%^[28]。



图 5 1.0、1.5、2.0 in 的 $Cs_2LiYCl_6:Ce$ 晶体^[27]

Fig. 5 Photos of $Cs_2LiYCl_6:Ce$ single crystals with size of 1.0, 1.5 and 2.0 in

4 结论与展望

锂基钾冰晶石型闪烁晶体光谱特性好、光输出

高、衰减时间短,在Gamma射线探测方面,性能优于传统的NaI晶体,中子激发下的能量分辨率能达到2.9%,因此,是一种性能优异的中子和Gamma射线双读出材料,目前,RMD公司已经能够实现2 in的CLYC晶体工业化生产和商业化应用。

但该类晶体都面临易潮解这一问题,增加了晶体加工和生长的难度,如何改进钾冰晶石型闪烁晶体的生长质量和化学稳定性,是钾冰晶石型闪烁晶体成为优秀的双读出材料亟待解决的问题。钾冰晶石型闪烁晶体是一种不一致熔融的闪烁晶体,在晶体生长过程中,会分解为其它相的化合物,这是造成晶体内部缺陷的主要原因,也限制了大尺寸单晶的生长,因此,需要改进晶体生长方法,生长透明度高,无缺陷、高质量的单晶。同时,可以通过共掺杂Cl和Br,以及富集 ^6Li 等来调整晶体生长原料的成分,为晶体性能的优化和新型晶体的开发提供可能。

参考文献:

- [1] 王芳卫, 严启伟, 梁天娇, 等. 中子散射与散裂中子源[J]. 物理, 2005, 34(10): 731–738.
WANG Fangwei, YAN Qiwei, LIANG Tianjiao, et al. Physics(in Chinese), 2005, 34(10): 731–738.
- [2] 杨帆, 任国浩. 中子探测用闪烁体的研究进展[J]. 核电子学与探测技术, 2009, 29(4): 895–901.
YANG Fan, REN Guohao. Nucl Electr Detect Tech(in Chinese), 2009, 29(4): 895–901.
- [3] 杨帆. 中子探测晶体铈掺杂硼酸钪的生长与性能研究[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2010.
YANG Fan. Research on the crystal growth and neutron detection properties of Ce-doped lithium gadolinium borate single crystals(in Chinese, dissertation). Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, 2010.
- [4] YAMAZAKI A, WATANABE K, URITANI A, et al. Neutron-gamma discrimination based on pulse shape discrimination in a Ce:LiCaAlF₆ scintillator[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 2011, 652: 435–438.
- [5] COMBES C M, DORENBOS P, VAN EIJK C W E. A thermal-neutron scintillator with n/γ discrimination LiBaF₃: Ce, Rb[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 1998, 416: 364–370.
- [6] KNITEL M J, DORENBOS P, DEHAAS J T M, et al. LiBaF₃, A scintillator for thermal-neutron detection with optimal n/γ discrimination[J]. J Neutron Res, 1996, 4: 117–121.
- [7] WATANABE K, YOSHIYUKI K, YAMAZAKI A, et al. Temperature dependence of neutron-gamma discrimination based on pulse shape discrimination Technique in a LiCaAlF₆: Ce Scintillator[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2013, 60(2): 959–962.
- [8] MOSES W W. Current trends in scintillator detectors and materials[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 2002, 487: 123–128.
- [9] COMBES C M, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, et al. Optical and scintillation properties of pure and Ce³⁺-doped Cs₂LiYCl₆ and Li₃YCl₆:Ce³⁺ crystals[J]. J Lumin, 1999, 82: 299–305.
- [10] RODNYI P A, MIKHAILIK V B, STRYGANYUK G B, et al. Luminescence properties of Ce-doped Cs₂LiLaCl₆ crystals[J]. J Lumin, 2000, 86: 161–166.
- [11] 陆文聪, 刘亮, 包新华. 钙钛矿及类钙钛矿结构物相的若干规律性, 第三部分: 钾冰晶石型化合物的结晶化学规律[J]. 盐湖研究, 2003, 11(1): 1–3.
LU Wencong, LIU Liang, BAO Xinhua. J Salt Lake Res(in Chinese), 2003, 11(1): 1–3.
- [12] MORAS LR. Crystal structure of dipotassium sodium fluoroaluminate (elpasolite)[J]. J Inorg Nucl Chem, 1974, 36: 3876–3878.
- [13] ZINENKO V I, ZAMKOVA N G. Lattice dynamics of K₂NaAlF₆, K₃AlF₆, and Na₃AlF₆ crystals with the elpasolite structure[J]. J Exp Theor Phys, 1997, 87(5): 944–951.
- [14] VAN EIJK C W E. Neutron detection and neutron dosimetry[J]. Radiat Prot Dosim, 2004, 110: 5–13.
- [15] YANAGIDA T. Study of rare-earth-doped scintillators[J]. Opt Mater, 2013, 35: 1987–1992.
- [16] VAN EIJK C W E, DEHAAS J T M, DORENBOS P, et al. Development of elpasolite and monoclinic thermal neutron scintillators[C]. IEEE Nucl Sci Sym Conf Rec, Puerto Rico, 2005, N12-3: 239–243.
- [17] VAN LOEF E V D, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, et al. Scintillation and spectroscopy of the pure and Ce³⁺-doped elpasolites:Cs₂LiYX₆(X=Cl,Br)[J]. Phys Rev B: Condens Matter, 2002, 14: 8481–8496.
- [18] RODNYI P A, MIKHAILIK V B, STRYGANYUK G B, et al. Luminescence properties of Ce-doped Cs₂LiLaCl₆ crystals[J]. J Lumin, 2000, 86: 161–166.
- [19] GLODO J, HAWRAMI R, SHAH K S. Development of Cs₂LiYCl₆ scintillator[J]. J Cryst Growth, 2013, 379: 73–78
- [20] RODNYI P A. Physical process in inorganic scintillators[M]. St. Petersburg:CRC Press, 1997: 9–10.
- [21] 赵景泰, 王红, 金腾腾, 等. 闪烁晶体材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(10): 40–48.
ZHAO Jingtai, WANG Hong, JIN Tengting. Mater China(in Chinese), 2010, 29(10): 40–48.
- [22] 张玉敏, 张先京, 李月辉, 等. LaBr₃:Ce³⁺与NaI(Tl)探测器的性能比较[J]. 舰船防化, 2012, 4: 1–5.
ZHANG Yumin, ZHANG Xianjing, LI Yuehun. Chem Def Ships(in Chinese), 2012, 4: 1–5.
- [23] 刘玮. 中子探测用Ce:Li₆Lu_{1-x}Y_x(BO₃)₃闪烁晶体的生长及性能研究[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所硕士学位论文, 2015.
LIU Wei. Research on the growth and scintillation properties of Ce:Li₆Lu_{1-x}Y_x(BO₃)₃ crystal for neutron detection (in Chinese, dissertation). Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, 2015.
- [24] KNOLL G F. Radiation Detection and Measurement[M]. 2nd Ed, Wiley:New Jersey, 1989.
- [25] WILLIAM M H, 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]. J Cryst Growth, 2010, 312: 1216–1220.
- [26] GLODO J, WILLIAM M H, EDGAR V D, et al. Scintillation properties of 1 inch Cs₂LiYCl₆:Ce Crystals[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2008, 55(3): 1206–1209.
- [27] Gamma-Neutron scintillation detector. <http://rmdinc.com/clyc>, 2015–8–12.

- [28] GLODO J, HAWRAMI R, SHAH K S. Development of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$ scintillator[J]. *J Cryst Growth*, 2013, 379: 73–78.
- [29] SMITH M B, ACHTZEHN T, ANDREWS H R, et al. Fast neutron spectroscopy using $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$: Ce (CLYC) Scintillator[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2013, 60(2): 855–859.
- [30] GLODO J, SHIRWADKAR U, HAWRAMI R, et al. Fast neutron detection with $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$ [J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2013, 60(2): 864–870.
- [31] BOUME M M, MUSSI C, MILLER E C, et al. Characterization of the CLYC detector for neutron and photon detection[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 2014, 736: 124–127.
- [32] SMITH M B, ACHTZEHN T, ANDREWS H R, et al. Fast neutron measurements using $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$:Ce (CLYC) scintillator[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 2015, 784: 162–167.
- [33] 李延国, 李杨磊. 新型脉冲形状甄别器[J]. *核电子探测技术*, 2003, 23(5): 391–396.
LI Yanguo, LI Tabei. *Nucl Electr Detect Tech(in Chinese)*, 2003, 23(5): 391–396.
- [34] BESSERE A, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, et al. New thermal neutron scintillators: $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$: Ce^{3+} and $\text{Cs}_2\text{LiYBr}_6$: Ce^{3+} [J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2004, 51(5): 2970–297.
- [35] GLODO J, HAWRAMI R, VAN LOEF E, et al. Pulse shape discrimination with selected elpasolite crystals[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2012, 59(5): 2328–2333.
- [36] SHIRWADKAR U, GLODO J, VAN LOEF E, et al. Investigating scintillation properties of Ce doped $\text{Cs}_2\text{LiYBr}_6$ [J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2010, 58(5): 1585–1588.
- [37] DORENBOS P. Scintillation mechanisms in Ce^{3+} doped halide scintillators[J]. *Phys Stat Solidi A*, 2005, 202(2): 195–200.
- [38] GLODO J, VAN LOEF E, HAWRAMI R, et al. Selected properties of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{LiLaCl}_6$, and $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6$ Scintillators[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2011, 58(1): 333–338.
- [39] BUDDEN B S, STONEHILL L C, TERRY J R, et al. Characterization and investigation of the thermal dependence of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$: Ce^{3+} (CLYC) waveforms[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2013, 60(2): 946–951.
- [40] OLYMPIA N D, CHOWDHURY P, LISTER C J, et al. Pulse-shape analysis of CLYC for thermal neutrons, fast neutrons, and gamma-rays[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 2013, 714: 121–127.
- [41] RODNYI P A. Core-valence luminescence in scintillators[J]. *Radiat Meas*, 2004, 38: 343–352.
- [42] 方书淦, 张启仁. 晶体色心物理学[M]. 1 版. 上海: 上海交通大学出版社, 1988: 122.
- [43] PLERRNER C, SCHERWINSKI F, LENTERING R. Comparison of different $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$:Ce crystals: energy resolution and pulse shape dependences on temperature[C]// *IEEE Nucl Sci Sym Conf Rec*, Solingen, Germany, 2012: 1968–1971.
- [44] ERSHOV N N, ZAKHAROV, RODNYI P A. Spectral-kinetic study of the intrinsic-luminescence characteristics of a fluorite-type crystal[J]. *Sov Opt Spectrosc*, 1982, 53: 89–93.
- [45] GUCHES A L. Novel Deployment of elpasolites as a dual Neutron / gamma-ray directional detector[D]. Las Vegas: University of Nevada, UNLV Theses, 2014.
- [46] LEJAY J, BLAHUTA S, OUSPENKI V, et al. Large CLYC:Ce and CLLB: Ce crystals for gamma-neutron detection systems[Z]. Saint Gobain Crystals: 1.