

富集 ^{10}B 的 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体生长及其闪烁性能

刘 玮^{1,2}, 潘尚可¹, 李焕英¹, 蒋 勇³, 陈晓峰¹, 任国浩¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

摘 要: 为了提高中子探测效率, 以富集 ^{10}B 的 $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ 为原料, 通过提拉法生长了富集 ^{10}B 的 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体。X 射线激发发射光谱测试表明: 其发光峰位于 360~480 nm, 属于 Ce^{3+} 离子典型的 5d - 4f 跃迁发光, 其闪烁发光效率为 BGO 晶体的 3.9 倍。在 350 nm 紫外光和 ^{137}Cs 所发出的 662 keV 的 γ 射线激发下测得的衰减时间分别为 21.0 ns 和 31.7 ns, 在 ^{137}Cs 辐射源激发下所测得的相对光输出是 CsI(Tl)晶体的 20%, 能量分辨率为 9.7%。在慢化 ^{252}Cf 中子源激发下可以观测到明显的中子全能峰, 其能量分辨率为 33%。上述研究结果表明, $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体具有较高的闪烁效率、快的衰减时间和良好的中子探测效率, 是一种具有应用前景的中子探测用闪烁晶体。

关 键 词: $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体; 中子探测; 提拉法; 闪烁晶体

中图分类号: O734 文献标识码: A

Growth and Scintillation Properties of $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ Crystal

LIU Wei^{1,2}, PAN Shang-Ke¹, LI Huan-Ying¹, JIANG Yong³, CHEN Xiao-Feng¹, REN Guo-Hao¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China. 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China. 3. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: To improve the neutron detection efficiency, $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ crystal was grown by Czochralski method from the raw materials enriched with ^{10}B isotopes. The X-ray excited luminescence of $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ crystal presents an emission band from 360 nm to 480 nm corresponding to 5d - 4f transitions of Ce^{3+} ions. The scintillation efficiency of $\text{Ce:Li}_6\text{Lu} (^{10}\text{BO}_3)_3$ crystal was 3.9 times as large as that of BGO crystal, and the photoluminescence decay time excited by 350 nm and scintillation decay time excited by ^{137}Cs γ -ray source were 21.0 ns and 31.7 ns, respectively. The relative light output of $\text{Ce:Li}_6\text{Lu} (^{10}\text{BO}_3)_3$ crystal excited with 662 keV γ -ray from ^{137}Cs was 20% that of CsI(Tl) crystal and the energy resolution was measured to be 9.7%. In the neutron energy spectrum excited by moderated ^{252}Cf neutron source, the obvious full energy peak of neutron was observed and the energy resolution was 33%. With the relatively high scintillation efficiency, fast decay time and good neutron detection efficiency, $\text{Ce:Li}_6\text{Lu} (^{10}\text{BO}_3)_3$ crystal is a promising fast scintillator for neutron detection applications.

Key words: $\text{Ce:Li}_6\text{Lu} (^{10}\text{BO}_3)_3$ crystal; neutron detection; Czochralski method; scintillation crystal

中子本身不带电荷, 不会引起物质电离, 几乎不与核外电子相互作用, 一般只能通过与物质相互作用产生的次级粒子来探测。中子探测主要利用中

子与探测材料中的 ^3He 、 ^6Li 、 ^{10}B 、 ^{155}Gd 和 ^{157}Gd 等同位素反应, 探测释放出带电粒子或 X 射线, 进而探测中子。其中应用最广泛的是 ^3He 正比计数器,

收稿日期: 2015-02-05; 收到修改稿日期: 2015-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(51272263, 11475242) National Natural Science Foundation of China (51272263, 11475242)

作者简介: 刘 玮(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: liuwei@student.sic.ac.cn

通讯作者: 潘尚可, 副研究员. E-mail: psk@mail.sic.ac.cn; 任国浩, 研究员. E-mail: rgh@mail.sic.ac.cn

但是由于全球性 ^3He 资源短缺, 寻求替代 ^3He 正比计数器的中子探测器十分迫切。闪烁体中子探测器具有较高的探测效率和较快的分辨时间, 是一种重要的备选方案^[1-4]。中子探测闪烁材料必须具备两个基本条件: 1) 含有上述同位素的一种或几种, 从而吸收热中子并把其能量转化为其它形式的电离辐射能; 2) 能够把辐射能转化为可见光。在中子探测闪烁材料中, $\text{Ce:Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 晶体以其良好的综合性能而成为当前国际中子探测领域研究的热点材料。然而, Gd 元素的两种同位素 ^{155}Gd (天然丰度 15%) 和 ^{157}Gd (天然丰度 16%) 易与中子反应产生的较高能量 γ 射线, 逃逸出晶体, 不利于对中子的实际探测。而以 Lu 取代 Gd 所制成的 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体可使中子更容易与 ^6Li 、 ^{10}B 反应而被探测, 并且具有良好的发光性能, 因此是一种有潜力达到应用要求的中子探测闪烁晶体^[5-9]。 ^6Li 和 ^{10}B 同位素的天然丰度分别仅为 7.6% 和 19.8%, 用天然丰度原料所制备的 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体与中子的反应效率很低, 因此有必要通过富集 ^6Li 或 ^{10}B 元素来提高中子探测效率。

本工作在 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 闪烁晶体的基础上, 使用富集的 ^{10}B (92.4%) 同位素来替代天然的 B 元素(^{10}B 天然丰度为 19.8%), 使用提拉法生长富集 ^{10}B 的 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体, 并对其发光性能和闪烁性能进行测试和研究。

1 实验方法

实验采用的原料是纯度为 99.99% 的 Lu_2O_3 、 Li_2CO_3 、 $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (^{10}B 占 92.4%) 和 CeO_2 粉末。原料按化学式 $\text{Li}_6\text{Lu}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}(\text{BO}_3)_3$ 的化学计量比配比, 经充分混合, 压块后, 置于马弗炉中在 650°C 碳还原气氛下烧结 15 h, 然后转移到铂坩埚中, 以 $\text{Ce:Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 晶体为籽晶, 通过中频感应加热, 进行提拉法生长晶体, 获得了 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体。在晶体生长过程中, 使用高纯氮气作为保护气氛, 晶体生长速率为 $0.2\sim 0.6\text{ mm/h}$, 旋转速率为 $2\sim 8\text{ r/min}$ 。

使用 D/Max-2250V 型 X 射线衍射仪测试物相细成, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 步进为 0.02° 。使用上海硅酸盐研究所自制的 X 射线激发光谱仪测试 X 射线激发发射光谱(XEL), 实验条件: 光电倍增管电压为 900 V, X 射线管电压为 70 kV。采用 Perkin-Elmer LS50b 光谱仪测试紫外可见光激发发射光谱, 激发源为 45 kW 的 Xe 灯。采用 Edinburgh FLS980 稳态/瞬态荧光光谱仪测试光致发光衰减时间, 激发波长为 350 nm。

使用上海硅酸盐研究所自主研发的 γ 激发亚

纳秒闪烁动力学测量系统测试闪烁衰减时间。采用 $^{137}\text{Cs}\gamma$ 射线源测试多道能谱, 晶体用 ESR 反射膜包覆后贴于 Hamamatsu-R2059 光电倍增管窗口, 探测信号经多道分析器采集分析得到能谱图。采用 ^{252}Cf 中子源测试中子能谱, 中子强度为 $1\times 10^7/\text{s}$, ^{252}Cf 置于一石蜡块的表面以进行慢化; 晶体直接贴于光电倍增管窗口, 信号经过主放大器后, 由多道分析器采集分析得到能谱图。

2 结果与讨论

2.1 晶体生长和物相分析

图 1 为提拉法生长的 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ (^{10}B 占 92.4%) 晶体照片, 图中标记出来的平坦光亮的部分是生长过程中出现的小面, 经 X 射线定向仪确认是 (010) 面。

图 2 为 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 粉末的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 样品的衍射峰与 $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ 的标准卡片(PDF#83-2023)最为接近, 与 YANG 等^[5]的结果一致, 为单斜晶系, 空间群为 $\text{P}2_1/\text{c}$, 这说明使用富集 ^{10}B 原料生长晶体并不影响晶体结构。通过 Jade 软件计算出晶胞参数为 $a = 0.7123\text{ nm}$, $b = 1.6337\text{ nm}$, $c = 0.6584\text{ nm}$, $\beta = 105.143^\circ$, $V = 0.73974\text{ nm}^3$ 。

2.2 X 射线激发下的发射光谱

$\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体样品($20\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$)与 BGO($10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$)晶体参比样品的 X 射线激发发射光谱如图 3 所示。从图 3 可以看出, $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 的发光峰位于 $360\sim 480\text{ nm}$, 属于 Ce^{3+} 离子典型的 $5\text{d}\rightarrow 4\text{f}$ 跃迁发射峰。由于 Ce^{3+} 离子 4f 能级劈裂为 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$, 可以利用高斯拟合得到两个独立的发射峰, 分别对应于 Ce^{3+} 离子的电子 $5\text{d}_1\rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 和 $5\text{d}_1\rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 能级跃迁^[6]。对图 3 中 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体和 BGO 晶体的发射峰进行积

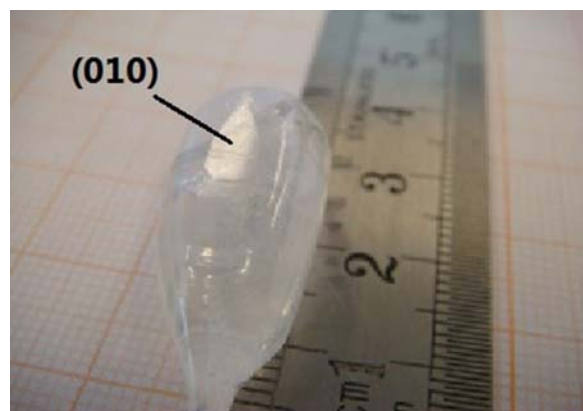
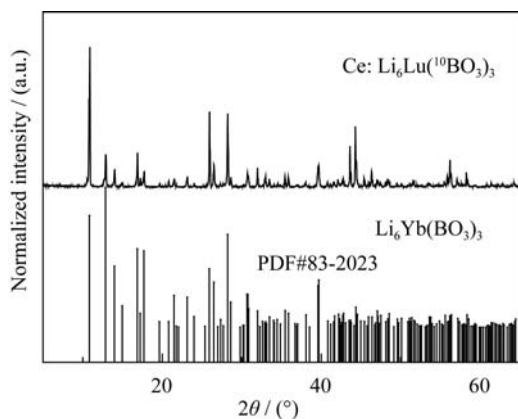
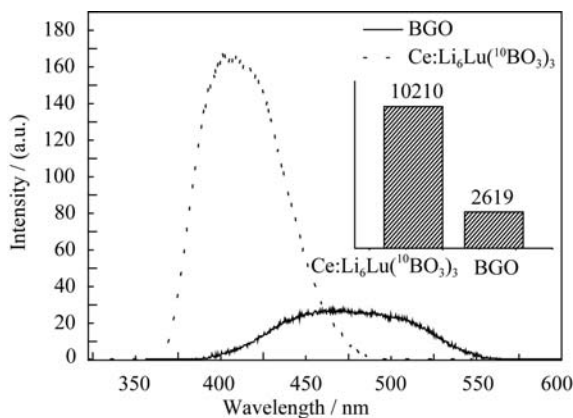


图 1 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体照片

Fig. 1 Photo of $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ crystal

图 2 $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 粉末的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ powder图 3 $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 和 BGO 晶体的 X 射线激发发射光谱
Fig. 3 X-ray excited luminescence spectra of $\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ and BGO crystal

Inset is the integrated intensity of the emission band

分, 得到积分强度如图 3 中插图所示, 由积分强度计算得到 $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体的闪烁效率约为 BGO 晶体的 3.9 倍。

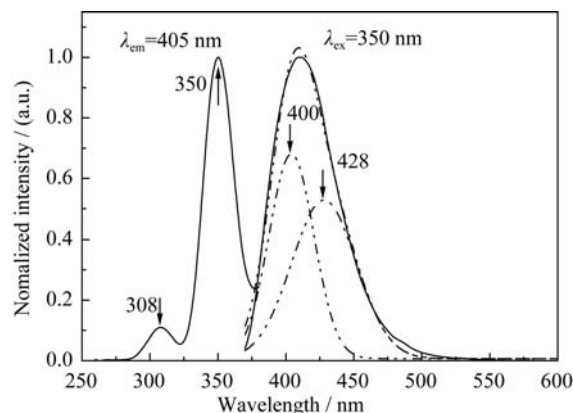
2.3 紫外可见光激发发射光谱

图 4 是 $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体的紫外可见光激发发射光谱, 监测波长为 405 nm 的激发峰为 308 nm 和 350 nm, 其中位于 350 nm 处的激发峰对应着 Ce^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级向 5d 的最低能级跃迁, 位于 308 nm 处的峰对应着 Ce^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{5/2}$ 向 5d 的较高能级跃迁。激发波长为 350 nm 的发射峰为 410 nm 附近的宽峰, 与 X 射线激发发射光谱相对应, 可拟合为 400 和 428 nm 两个子发光峰, 分别对应着激发态 Ce^{3+} 离子的电子从 5d₁ 到 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级跃迁^[10]。

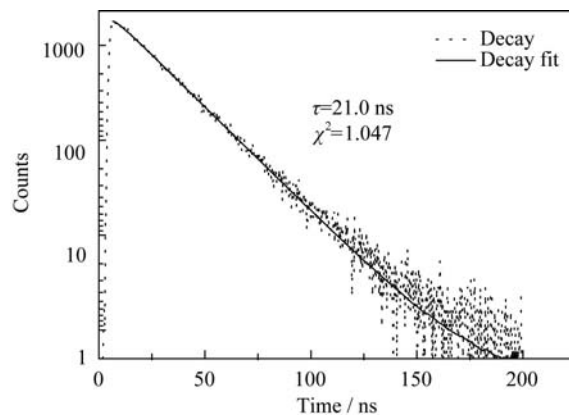
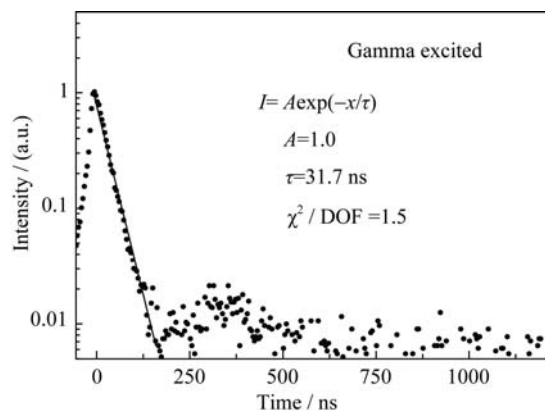
2.4 衰减时间谱

图 5 是室温条件下 $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体在波长为 350 nm 紫外光激发下, 监测波长为 405 nm 的发光强度随时间衰减的谱图。图 6 是在 ^{137}Cs 源激发下的衰减时间谱, 通过下列公式进行拟合。

$$I = A \cdot e^{-t/\tau}$$

图 4 $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体的紫外可见光激发发射光谱Fig. 4 UV-Vis excitation and emission spectra of the $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ crystal

其中 A 为前因子, τ 为衰减常数。通过拟合得到 $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体紫外光激发衰减时间为 21.0 ns, 闪烁衰减时间为 31.7 ns。由于闪烁发光从吸收 γ 射线到能量转移到发光中心需要一个过程, 而紫外激发直接激活发光中心, 故闪烁发光衰减时间较

图 5 $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体的光致发光衰减时间谱及其拟合曲线Fig. 5 Photoluminescence decay curves and the fitted result of $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ scintillators excited by 350 nm图 6 $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ 晶体的闪烁衰减时间谱及其拟合曲线Fig. 6 Decay curve of $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(^{10}\text{BO}_3)_3$ crystal and the fitted result

光致发光衰减时间长。与其他中子探测闪烁体相比, $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体的衰减时间较短, 如 ^6Li 玻璃 (Ce)、 $\text{LiI}(\text{Eu})$ 、 LiF/ZnS 的衰减时间分别为 75 ns、1.4 μs 和 1 μs , 有望应用于计数率较高的中子探测领域^[8,11]。

2.5 多道能谱

图 7 是 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体和参比样品 $\text{CsI}(\text{Tl})$ 晶体在 ^{137}Cs 源激发下的多道能谱, 如图所示, $\text{CsI}(\text{Tl})$ 晶体的全能峰在 917 道, $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体的全能峰在 185 道, 通过计算得到 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体的相对光输出为 $\text{CsI}(\text{Tl})$ 晶体的 20%, $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体能量分辨率为 9.7%, $\text{CsI}(\text{Tl})$ 晶体的能量分辨率为 8.5%, 即 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体能量分辨率已经接近于 $\text{CsI}(\text{Tl})$ 晶体能量分辨率的水平。

图 8 是 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体置于慢化后 ^{252}Cf 中子源下激发的多道能谱, 其中的实线是在中子源直接照射样品时所测得的脉冲高度谱, 而虚线是在中子源与晶体样品之间加了镉片后的脉冲高度谱,

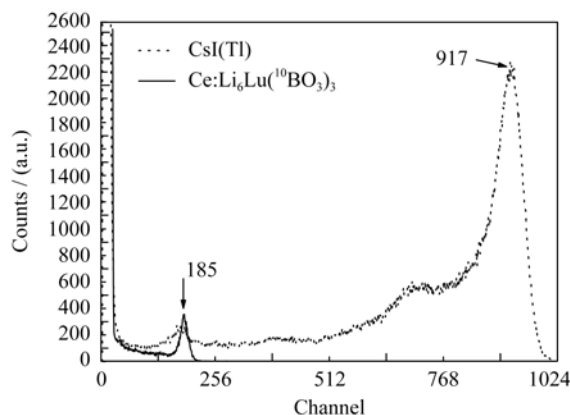


图 7 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 和 $\text{CsI}(\text{Tl})$ 晶体多道能谱对比
Fig. 7 Multi-channel energy spectra of $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ crystal and $\text{CsI}(\text{Tl})$ crystal excited by ^{137}Cs

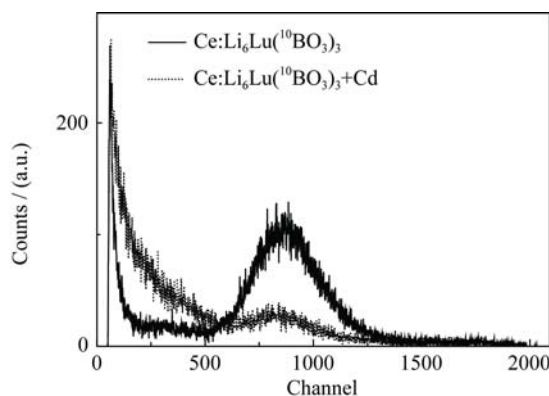


图 8 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体的中子能谱
Fig. 8 Multi-channel energy spectrum of $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ crystal with Cd and without Cd excited by neutron source

加镉片是为了吸收部分中子。对比两条曲线可以发现, 在 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体+ Cd 与 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体在 860 道附近都有全能峰, 而加镉片之后的全能峰高降至 1/3 左右, 这是由于镉是良好的中子吸收剂, 即中子剂量减少, 860 道附近的全能峰计数减弱, 说明 860 道左右的全能峰是由中子辐射引起的。中子激发所测得的能量分辨率为 33%, 而已经商品化的 ^6Li 玻璃闪烁体的中子能量分辨率在 13%~30% 之间^[12]。但是 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体研究刚起步, 有望通过提高晶体质量来改善其能量分辨率, 且该晶体具有更短的衰减时间。因此, $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体是一种具有应用前景的新型中子探测闪烁材料。

3 结论

通过提拉法生长出 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体, 研究了晶体的发光及闪烁性能。通过 XRD 测试分析, 使用富集 ^{10}B 同位素生长晶体并未改变 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 的晶体结构。X 射线激发发射光谱表明 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体的闪烁效率达到 BGO 晶体的 3.9 倍。 $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体在 350 nm 紫外光激发下和 ^{137}Cs 激发下的衰减时间分别为 21.03 ns 和 31.7 ns。在 ^{137}Cs 源激发下的相对光输出为 $\text{CsI}(\text{Tl})$ 晶体的 20%, 能量分辨率为 9.7%。中子能谱有明显的中子全能峰, 能量分辨率为 33%。总之, $\text{Ce:Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ 晶体具有较高的闪烁发光效率、较快的衰减时间和良好的中子探测效率, 是一种具有应用前景的中子探测用闪烁晶体。

参考文献:

- [1] VAN EIJK, C W E, BESSIERE A, *et al.* Inorganic thermal-neutron scintillators. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2004, **529**(1/2/3): 260–267.
- [2] LINTEREUR A, CONLIN K, ELY J, *et al.* ^3He and BF_3 neutron detector pressure effect and model comparison. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2011, **652**(1): 347–350.
- [3] KOUZES R T, ELY J H, ERIKSON L E, *et al.* Neutron detection alternatives to ^3He for national security applications. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2010, **623**(3): 1035–1045.
- [4] TREMSIN A S, FELLER W B, DOWNING R G. Efficiency optimization of microchannel plate (MCP) neutron imaging detectors. 1. Square channels with B-10 doping. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2005, **539**(1/2): 278–311.
- [5] YANG FAN, PAN SHANG-KE, DING DONG-ZHOU, *et al.* Crystal growth and luminescent properties of the Ce-doped $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$. *J. Cryst. Growth*, 2010, **312**(16/17): 2411–2414.

- [6] SUN DAN-DAN, PAN SHANG-KE, REN GUO-HAO, *et al.* Luminescence properties of high Y^{3+} -doped $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ scintillators. *J. Inorg. Mater.*, 2013, **28(9)**: 987–991.
- [7] CHAMINADE J P, VIRAPHONG O, GUILLEN F, *et al.* Crystal growth and optical properties of new neutron detectors $\text{Ce}^{3+}:\text{Li}_6\text{R}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Y}$). *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2001, **48(4)**: 1158–1161.
- [8] PAN SHANG-KE, FU ZAI-WEI, SUN DANG-DANG, *et al.* Growth problems, thermal expansion and scintillation properties of $\text{Ce}:\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ crystals under thermal neutron excitation. *J. Cryst. Growth.*, 2014, **401**: 181–184.
- [9] FU ZAI-WEI, PAN SHAN-GKE, YANG FAN, *et al.* Neutron detection properties of $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ crystal. *Radiation Measurements*, 2015, **72**: 39–43.
- [10] CAREL W E, VAN EIJK. Inorganic scintillators for thermal neutron detection. *Radiation Measurements*, 2004, **38(4/5/6)**: 337–342.
- [11] YANG FAN, REN GUO-HAO. Neutron detection scintillator development. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2009, **29(4)**: 895–901.
- [12] YAN HONGR, ZHU YONG-CHANG, GAO SI-JIAN, *et al.* Research progress on neutron detection glass scintillator. *China Building Materials Science & Technology*, 2008, **97(1)**: 22–25.