

文章编号: 1000-7032(2023)11-1923-08

1 英寸 $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6:\text{Ce}$ 闪烁晶体的生长及性能

刘生伟¹, 魏钦华^{1*}, 童宇枫^{1,2}, 郑中秋¹,尹 航¹, 唐 高¹, 张素银¹, 秦来顺¹

(1. 中国计量大学 材料与化学学院, 浙江 杭州 310018;

2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 人工晶体研究中心, 上海 201899)

摘要: Ce^{3+} 掺杂的钾冰晶石结构的卤化物闪烁晶体因具有优异的闪烁性能, 得到了广泛的关注。本文采用坩埚下降法成功制备了1英寸高质量 Ce^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6$ 闪烁晶体。通过X射线衍射谱、EDS、X射线光电子谱等手段对 $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6:\text{Ce}$ 晶体的晶体结构和组分进行了分析, 结果表明 Cl^- 成功掺入基质材料后晶体结构未发生明显变化。光致发光光谱、X射线激发发射光谱、紫外荧光衰减等结果表明, Cl^- 掺杂后未产生新的发光中心, 紫外衰减时间约为28 ns。最后测试了晶体在 $^{137}\text{Cs}@662\text{ keV}$ 的伽马源和 ^{252}Cf 源下的能谱, 发现晶体具有优异的能量分辨率(4.2%@662 keV)和中子甄别性能(FOM值达到1.9), 在核辐射探测领域具有巨大的应用前景。

关键词: $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6:\text{Ce}$; 闪烁晶体; 坩埚下降法; 中子/伽马甄别

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230201

Growth and Properties of 1-inch $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6:\text{Ce}$ Scintillation Crystal

LIU Shengwei¹, WEI Qinhu^{1*}, TONG Yufeng^{1,2}, ZHENG Zhongqiu¹,YIN Hang¹, TANG Gao¹, ZHANG Suyin¹, QIN Laishun¹

(1. School of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;

2. Artificial Crystals Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

* Corresponding Author, E-mail: weiqinhua@cjl.u.edu.cn

Abstract: Because of the excellent scintillation performance, halide scintillation crystals with elpasolite structure doped with Ce^{3+} have been attracted wide attention. In this paper, high-quality Ce^{3+} doped $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6$ scintillation crystal with 1-inch size has been prepared successfully by Bridgman method. The crystal structure and composition of $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6:\text{Ce}$ crystals were analyzed by X-ray diffraction, EDS, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the Cl^- was successfully introduced into the matrix material and the crystal structure was unchanged. The photoluminescence spectra, X-ray excited emission spectra, and ultraviolet fluorescence decay results show that Cl^- doping did not have a significant effect on luminescence center. It still has a fast decay time of 28 ns. The energy spectra of the crystal were measured under $^{137}\text{Cs}@662\text{ keV}$ gamma source and ^{252}Cf source. It was found that the crystal had excellent energy resolution (4.2%@662 keV) and neutron discrimination performance (FOM value is 1.9), which had great application prospects in the field of nuclear radiation detection.

Key words: $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6:\text{Ce}$; scintillation crystal; Bridgman method; neutron/gamma discrimination

收稿日期: 2023-09-04; 修订日期: 2023-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(12275262); 国家重点研发计划(2022YFB3503600); 浙江省自然科学基金(LGG22E020001,Z23E020002)
Supported by National Natural Science Foundation of China(12275262); National Key R&D Program of China(2022YFB3503600);
Natural Science Foundation of Zhejiang(LGG22E020001,Z23E020002)

1 引 言

中子探测在核医学及临床诊断、核电站安全检测系统、环境检测系统、核爆及隐藏核材料探测、空间物理学、航天航空和工业应用等众多领域都有着极其重要的意义^[1-2]。中子呈电中性,与物质的原子核没有斥力,不能直接被探测^[3]。核反应法是中子间接探测最常见的方法,但几乎所有的中子信号都伴随 γ 射线。因此探测器在探测中子的同时须具备区分 γ 背景信号的能力^[4]。由于 ${}^6\text{Li}$ 同位素的核反应能量很高,热中子截面为 $940\times 10^{-28}\text{ m}^2$,Li基闪烁晶体受到广泛关注^[5]。其中常见的有 $\text{LiBaF}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}$ 、 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 和Li基的钾冰晶石型结构的材料等,而Li基钾冰晶石结构闪烁晶体的 n/γ 甄别性能最为优异^[6-8]。其中以 Ce^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$ (CLYC)和 $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6$ (CLLB)等材料为代表。虽然CLYC:Ce晶体的光输出较低($22\ 000\ \text{Ph/MeV}$),但由于具有Core-valence luminescence(CVL)发光,拥有杰出的中子/伽马甄别能力($\text{FOM}>3.0$)^[9-10]。而CLLB:Ce晶体在中子源和 γ 源下光输出分别达到 $180\ 000\ \text{Ph/n}$ 和 $60\ 000\ \text{Ph/MeV}$,能量分辨率达到 $\sim 3\%$ 的极佳水平,光输出均一性和温度依赖性明显优于CLYC:Ce晶体,在核测井和航天等应用领域具有明显优势;但CLLB:Ce晶体由于不存在CVL发光,中子/伽马甄别能力明显较差^[11-12]。因此,在2012年,美国Shirwodkar等提出通过用Cl部分取代Br来提高中子/伽马甄别性能。结果表明, $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6:\text{Ce}$ (CLLBC:Ce)晶体仍具有高的光产额(LY

为 $60\ 000\ \text{Ph/MeV}$)、良好的能量分辨率(ER为 3.0%)和非比例性(小于 2%)^[13]。此外,由于 ${}^{35}\text{Cl}$ 和 ${}^6\text{Li}$ 的存在,CLLBC:Ce晶体可以同时探测热中子和快中子,更重要的是CLLBC:Ce晶体对 γ 射线和热中子的分辨优值(FOM)达到 3.2 ,与CLYC:Ce晶体相当^[14]。综上所述,CLLBC:Ce晶体是一种具有重要研究意义的中子-伽马双探测材料。国内对于CLLBC:Ce晶体的研制处于起步阶段,尚未见关于大尺寸单晶制备及其性能研究的报道。本课题组已成功制备了 $\Phi 10\ \text{mm}$ 的小尺寸CLLBC:Ce晶体,并研究了不同Cl掺杂对其闪烁性能的影响,发现随着Cl浓度的增加晶体的非一致熔融问题变严重,晶体失透,性能恶化^[15]。

本文采用坩埚下降法成功制备了 $\Phi 1$ 英寸 $\times 3$ 英寸的高质量 Ce^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_{5.4}\text{Cl}_{0.6}$ 闪烁晶体,加工封装后获得 $\Phi 25\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}$ 的晶体封装件。通过XRD、XPS、EDS等表征方式分析了Cl掺杂后的晶体结构和组分。采用光致荧光光谱、X射线激发发射光谱、荧光衰减曲线以及多道能谱和脉冲形状甄别图等手段对CLLBC:Ce的发光性能、闪烁性能以及中子/伽马甄别性能进行了系统的研究。

2 实 验

2.1 样品制备

本文所使用的卤化物为纯度 99.99% 的超干原料,全部购自美国艾璞尔有限公司,按照 $2:1.5:0.78:0.2:0.02$ 比例称量CsBr、LiBr、 LaBr_3 、 LaCl_3 、 CeBr_3 原料,即 $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_{5.4}\text{Cl}_{0.6}:2\%\text{Ce}$,在高纯氮气气氛手套箱(水氧含量均控制在 10^{-8} (0.01

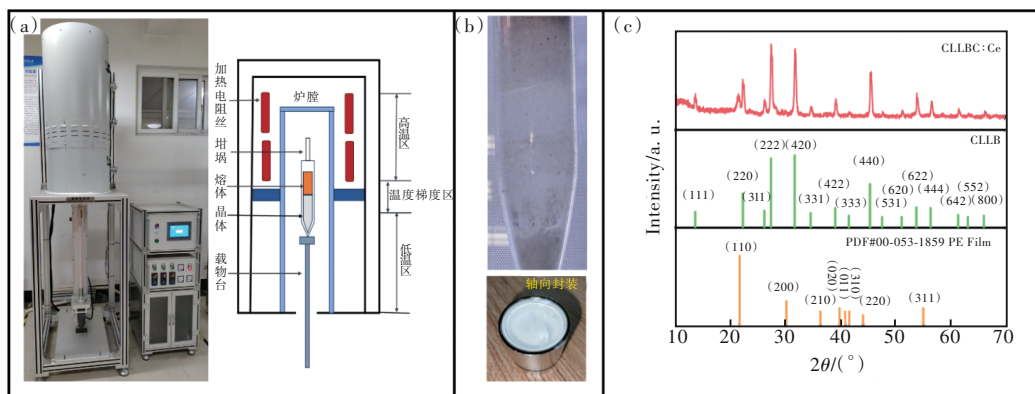


图1 (a)晶体生长炉实物图和结构示意图;(b)坩埚下降法生长的CLLBC:Ce晶体毛胚和加工封装后的 $\Phi 25\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}$ CLLBC:Ce样品;(c)CLLBC:Ce样品的X射线衍射图。

Fig.1 (a) Picture and Schematic diagram of crystal growth furnace. (b) CLLBC:Ce crystal ingots grown by Bridgman method and machined CLLBC:Ce sample with dimension of $\Phi 25\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}$. (c) The XRD patterns of CLLBC:Ce samples.

ppm))内研磨混合均匀,装入具有直毛细管的石英坩埚中。将坩埚抽真空至 5×10^{-3} Pa 并密封,然后将坩埚转移至自主搭建的坩埚下降法晶体生长炉中。该晶体生长炉实物图和结构示意图如图 1(a)所示,炉体为立式管式炉,炉体表面涂有隔热层,通过电阻丝加热,从上到下分别对应高温区、梯度区和低温区,升降装置由电机驱动,可实现慢速平滑下降,下降速度可低至 0.001 mm/h,升降距离精度高达 $\pm 0.1\%$,设计了三阶梯同轴的定位机构保证了坩埚的同轴度和垂直度,从而极大地提高了稳定性。生长炉的最大温度梯度为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$,坩埚底初始温度为 $660\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $670\text{ }^\circ\text{C}$,设置的生长速度为 $0.5\text{ mm}/\text{h}$,晶体降温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$,等炉内温度降至室温后取出,最终获得英寸级高质量的 CLLBC:Ce 晶体毛坯,并成功加工获得 $\Phi 25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 晶体封装件。晶体毛坯和封装件如图 1(b)所示。

2.2 样品表征

在手套箱中,从 CLLBC:Ce 晶体毛坯上取少量晶体样品研磨成粉末放在样品台上,用 PE 膜密封后,置于 Bruker D8 Advance 衍射仪中对样品进行测试,测试条件为:室温,辐射源 Cu ($\text{K}\alpha$) ($\lambda = 0.1541\text{ nm}$),电流 40 mA,电压 40 kV,扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。晶体组分采用 Thermofisher escalab 250xi 型 X 射线光电子能谱仪和 EDS 能谱,测量了样品中不同元素的全光谱和精细光谱。使用 FLS 1000 型光谱仪表征紫

外-可见荧光光谱和衰减时间。使用法国 Horiba Jobin Yvon 公司生产的带有光子计数检测器 TBX-04(苏格兰 IBH)的定制 5000M 荧光光谱仪测量了样品的 X 射线激发发射光谱(XEL),并使用具有 W 阳极(Seifert GmbH)的 X 射线管(40 kV, 15 mA)作为激发源。

使用自行搭建的信息采集系统(由 Hamamatsu R6231-100 PMT、XP2020 PMT、DT5751 采集器、DT5733 高压电源、低压电源等组成)表征样品在不同激发源(^{137}Cs 或 ^{252}Cf)激发下的脉冲谱。闪烁性能测试时使用矿物油将样品与 PMT 耦合,并且使用特氟隆膜包覆,使光的收集最大化。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构和组成

CLLBC:Ce 样品的 X 射线衍射谱如图 1(c)所示,图 1(c)中 $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6$ (CLLB)晶体 X 射线衍射数据来源于文献[16],PE 膜衍射数据为 PDF#00-053-1859 标准卡片。结果表明,CLLBC:Ce 晶体无第二相产生,晶体结构仍为立方晶系,双钙钛矿结构,空间群为 $Fm\bar{3}m$,与文献[16]一致,在(220)晶面附近有一个较为明显的衍射峰对应于 PE 膜。衍射峰有轻微的移动,主要与 Cl $^-$ 和 Ce^{3+} 的引入有关,由于 Cl $^-$ 离子半径(0.181 nm)小于 Br $^-$ 离子半径(0.196 nm),当 Br $^-$ 被 Cl $^-$ 取代时导致晶格收缩;而 Ce^{3+} 离子的半径($102\text{ }\mu\text{m}$)小于 Cs^+ 离子($167\text{ }\mu\text{m}$)和 La^{3+} 离子($103\text{ }\mu\text{m}$),根据之前的研究^[17],

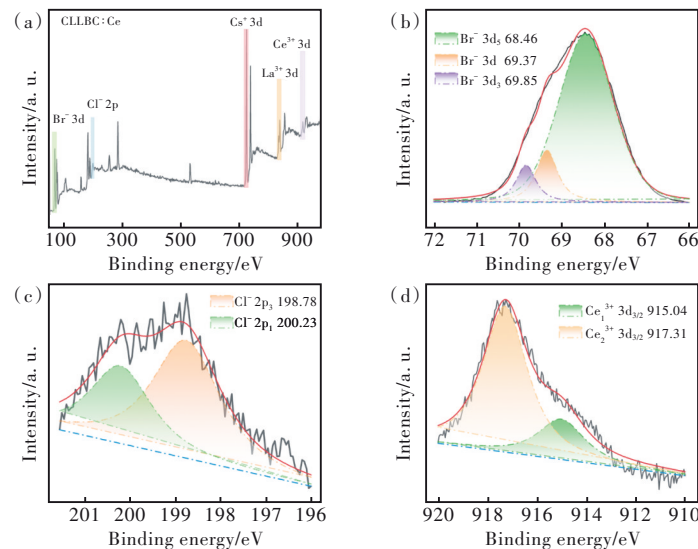


图 2 (a)CLLBC:Ce 样品的 X 射线光电子能谱全谱;(b)~(d) Br $^-$ 、Cl $^-$ 和 Ce^{3+} 的 X 射线光电子能谱精细谱。

Fig. 2 (a)The full X-ray photoelectron spectroscopy of CLLBC:Ce sample. (b)~(d)Fine spectra of Br $^-$, Cl $^-$ and Ce^{3+} in CLLBC:Ce.

Ce³⁺很可能同时占据 Cs⁺和 La³⁺两个格位,从而导致晶格收缩。图 2 是 CLLBC:Ce 晶体的 X 射线光电子能谱,从 CLLBC:Ce 样品的 X 射线光电子能谱全谱中可以发现,65.5 ~ 71.5,194 ~ 202,724 ~ 731, 828~842 eV 能量分别归属于 3d Br⁻、2p Cl⁻、3d Cs⁺和 3d 的 La³⁺,符合晶体的原始组成。从精细谱图 2(b)中发现,Br⁻有 3 个能量峰分别位于 68.46,69.37,69.85 eV,与 Br⁻的 3d、3d₅、3d₃ 轨道

结合能相符合。图 2(c)中所示的 198.78 eV 和 200.23 eV 对应于 Cl⁻的 2p₃和 2p₁的结合能。如图 2(d)所示,结合能为 912 ~ 920 eV 与 Ce 的 3d_{3/2}相一致,表明 Ce 在晶体基质中以三价态存在。Ce³⁺的 3d_{3/2}峰可以分解成两个能量峰,结合能分别是 915.04 eV 和 917.31 eV,根据之前的研究其可能是由于 Ce³⁺在晶体中同时占据 Cs⁺和 La³⁺两个格位所引起^[17]。

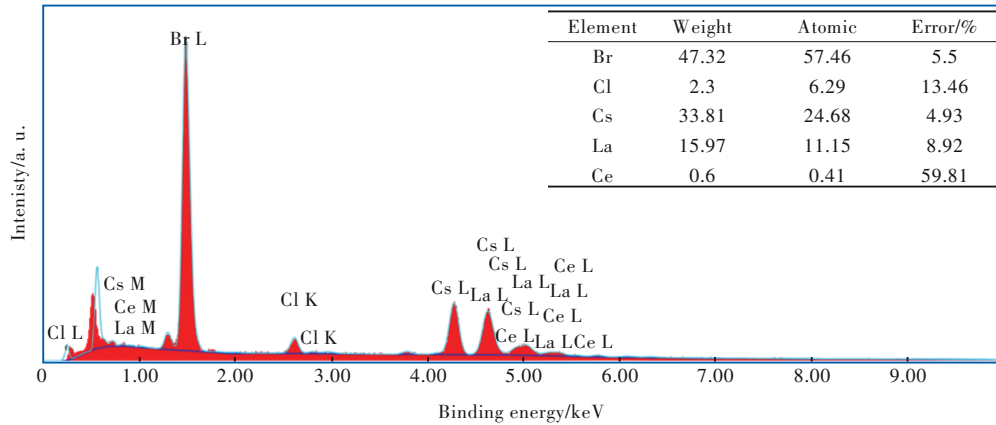


图 3 CLLBC:Ce 样品的 X 射线能量色散光谱

Fig.3 X-ray energy dispersive spectroscopy of CLLBC:Ce sample

为了进一步验证 Cs₂LiLaBr_{5.4}Cl_{0.6}:2%Ce 晶体样品的 Cl⁻浓度,采用 X 射线能量色散光谱仪 (EDS)对样品中的各组分浓度进行了测量,测量结果如图 3 所示。样品由 Cs、La、Br 和 Cl 组成,Li 元素对 X 射线不敏感,未被观察到。通过 EDS 可以粗略计算得出 Br⁻与 Cl⁻比例为 57.46/6.29 =

9.14,与配料比例 5.4/0.6 = 9 基本吻合。综上所述,Cl⁻已按预期成功掺入晶体基质。

3.2 发光特性

图 4(a)所示为 CLLBC:Ce 晶体样品以及对对比样 CLLB:Ce (Cs₂LiLaBr₆:2%Ce)晶体的 X 射线激发发射光谱和荧光光谱(λ_{em} = 420 nm 和 λ_{ex} = 280

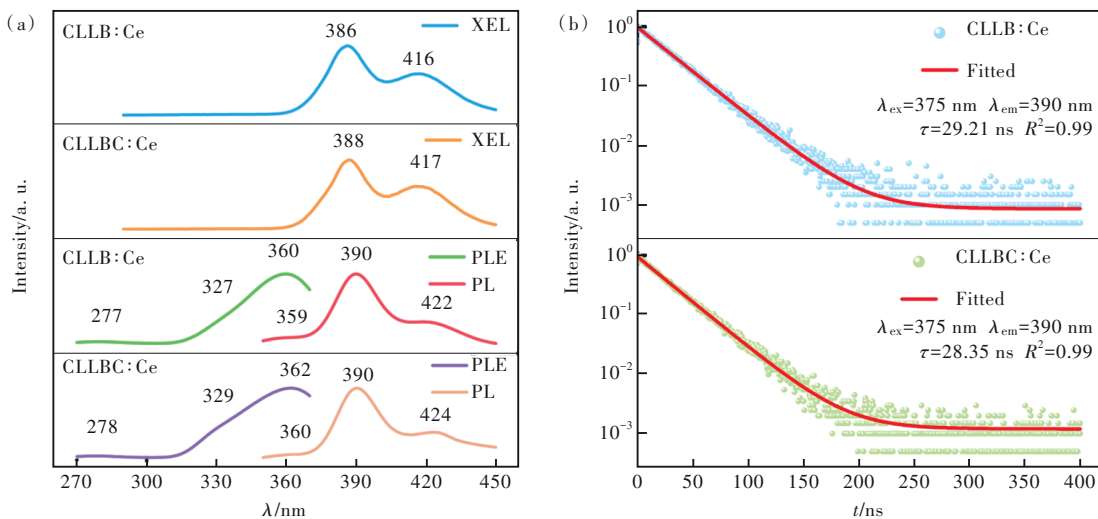


图 4 (a)CLLB:Ce 和 CLLBC:Ce 样品在 X 射线和紫外激发下的发射光谱(λ_{em} = 420 nm, λ_{ex} = 280 nm); (b)CLLB:Ce 和 CLLBC:Ce 样品的荧光衰减曲线(λ_{ex} = 375 nm, λ_{em} = 390 nm)。

Fig. 4 (a)XEL, PL and PLE spectra of CLLB:Ce and CLLBC:Ce sample under X-ray and UV(λ_{em} = 420 nm, λ_{ex} = 280 nm). (b)Fluorescence decay curve of CLLB:Ce and CLLBC:Ce sample(λ_{ex} = 375 nm, λ_{em} = 390 nm).

nm)。从图中可见, CLLBC:Ce 样品主要有 278, 329, 362 nm 三个激发峰, 属于 Ce³⁺ 的 4f-5d 电子跃迁。在 390 nm 和 424 nm 处有两个主发射峰, 分别对应于 Ce³⁺ 的 5d→⁴f₁²F_{5/2} 和 5d→⁴f₁²F_{7/2} 跃迁发射^[18]。从 XEL 图中可以看到, 在 X 射线激发下的两个主发射峰分别位于 388 nm 和 417 nm, 与紫外激发下的结果相符, 没有观察到 CVL 发光, 可能是 Ce³⁺ 浓度较高 (约大于 1%) 时, 由于自吸收使得 CVL 的能量全部被 Ce³⁺ 吸收^[19]。图 4(b) 所示的是在 375 nm 激发下, 监控波长为 390 nm 的 CLLB:Ce 和 CLLBC:Ce 样品的荧光衰减曲线, 通过单指数函数拟合得到的衰减时间分别为 29.19 ns 和 28.35 ns, 属于 Ce³⁺ 的快衰减。因此, Cl 掺杂后, CLLBC:Ce 晶体的荧光性能未观察到明显的变化, 与 CLLB:Ce 晶体的结果基本保持一致。

3.3 闪烁性能

为了表征 CLLBC:Ce 晶体的闪烁性能, 本文选用滨松的 R6231-100 PMT 测量尺寸为 $\Phi 25$ mm×25 mm 的 CLLBC:Ce 晶体封装件在 ¹³⁷Cs@662 keV 放射源下的光输出、衰减时间和能量分辨率。为了估计样品的相对光输出, 选择 LaBr₃:Ce 晶体作为标准样品, 同时选用一块封装的 $\Phi 25$ mm×25

mm 的 CLLB:Ce 晶体对比, 结果如图 5(a) 所示。从图中可以得到 CLLBC:Ce 晶体、CLLB:Ce 和 LaBr₃ 晶体的道数分别为 588, 711, 829, CLLBC:Ce 晶体和 CLLB:Ce 晶体的光输出分别约为商用 LaBr₃:Ce 晶体的 71% 和 85%。通过高斯拟合, 可以获得商用 LaBr₃ 晶体的能量分辨率约为 3.3%, 同条件下 CLLB:Ce 和 CLLBC:Ce 晶体的能量分辨率分别约为 4.1% 和 4.2%, Cl 掺杂后依旧表现出优异的闪烁性能。图 5(b) 所示为在室温条件伽马射线下测得的 CLLBC:Ce 和 CLLB:Ce 样品的闪烁衰减曲线, 采用三指数函数拟合, 拟合公式如下:

$$y = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{x}{t_3}\right), \quad (1)$$

通过拟合得到 CLLBC:Ce 晶体的 3 个分量的衰减时间分别为 8.3, 41.9, 180.6 ns, CLLB:Ce 晶体分别是 7.6, 36.9, 165.8 ns。根据文献报道^[20], 3 个衰减分别对应于 Ce 占据 Cs 位后 Ce³⁺ 直接捕获发光 (约 8~11 ns) (t_1) 和 Ce 占据 La 位后 Ce³⁺ 的直接俘获发光 (t_2) 以及二元 V_k 和电子扩散发光 (t_3)。从结果可以看出, Cl 掺杂对闪烁衰减有轻微的影响。

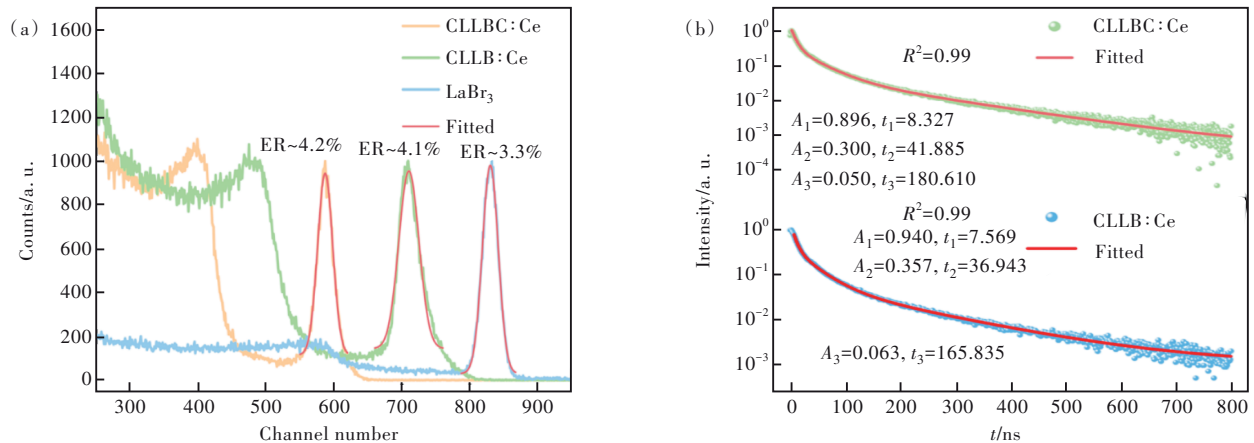


图 5 CLLBC:Ce 晶体在 ¹³⁷Cs@662 keV 激发源下的脉冲能谱(a)和衰减曲线(b)

Fig.5 Pulse height spectra(a) and decay profiles(b) of CLLBC:Ce sample under ¹³⁷Cs@662 keV source

图 6(a)、(c)分别为 CLLBC:Ce 晶体样品和 CLLB:Ce 晶体样品在 ²⁵²Cf 放射源辐照下的脉冲形状甄别散点图和计算品质因子的投影图, 选用飞利浦 XP2020 型 PMT 作为探测器。从散点图中可以发现, Cl 掺杂后, 中子/伽马甄别能力明显优于 CLLB:Ce 晶体。经计算, CLLBC:Ce 晶体的 FOM 达到 1.9, 而未掺杂 Cl 的 CLLB:Ce

晶体只有 1.3, 可见 Cl 掺杂有助于改善 CLLB:Ce 晶体的中子/伽马甄别性能。本文的中子/伽马甄别采用的是 PSD 方法, 该方法主要是基于晶体材料在中子和伽马不同激发源下存在衰减时间差来实现粒子甄别。因此, 可以通过改变衰减时间来调节中子/伽马的甄别能力。为了进一步探究其原因, 在 ²⁵²Cf 源下, 分别测量了未

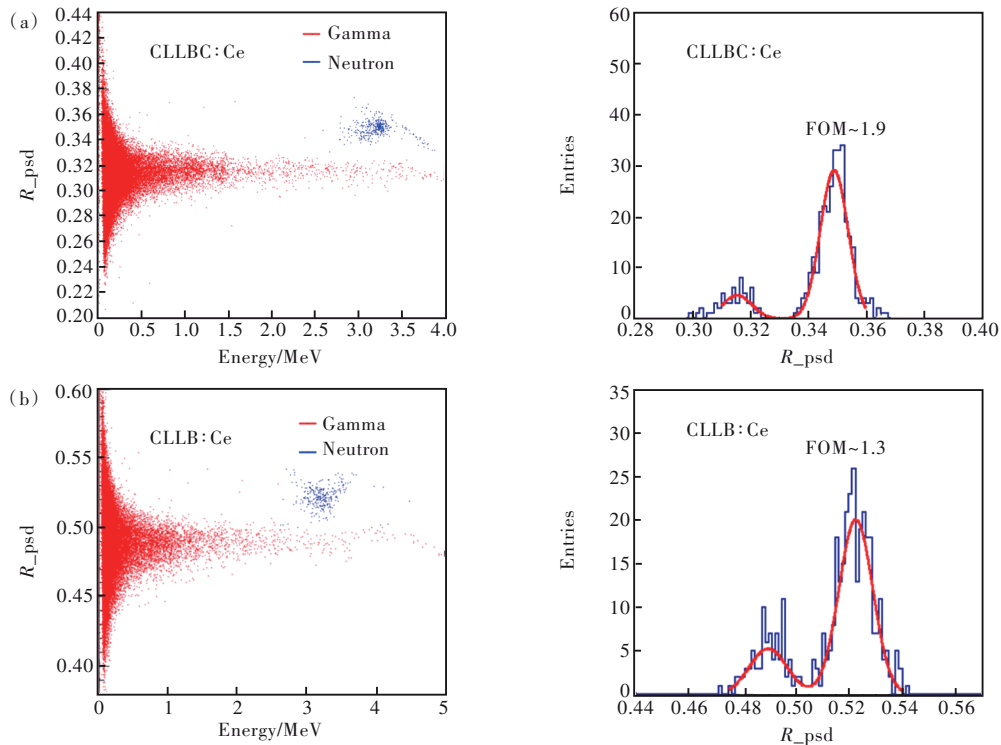


图 6 CLLBC:Ce(a)和 CLLB:Ce (b)样品在 ^{252}Cf 源下的脉冲形状甄别散点图和计算品质因子的投影

Fig. 6 (a) Pulse shape discrimination scatter plot of CLLBC:Ce crystal. (b) CLLB:Ce crystal under ^{252}Cf excitation and the projection.

掺杂和 Cl 掺杂的 CLLB:Ce 晶体在伽马和中子不同激发源下的衰减时间,如图 7(a)、(b)所示。通过双指数曲线进行拟合得到,在中子激发下,掺杂和未掺杂 Cl 晶体的主要衰减时间分量分别为 95.97 ns(占比 99.90%)和 112.00 ns(占比 99.85%),在伽马激发下主要衰减时间分量分别为 112.26 ns(占比 99.78%)和 117.94 ns

(占比 99.87%)。通过比较可以发现,Cl 掺杂后,在中子和伽马不同激发源下的衰减时间差值从 5.94 ns 提高到了 16.29 ns,这是导致伽马/中子甄别性能提升的主要原因。类似地,如果通过掺杂其他离子也可以改变其差值,亦可获得相同的效率,其中的物理机制有待进一步的研究和讨论。

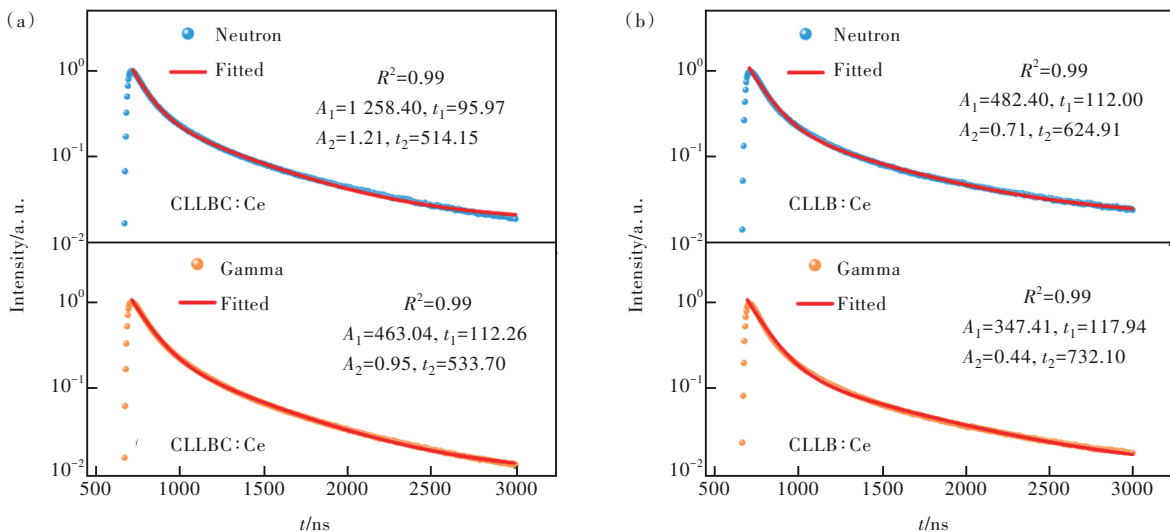


图 7 CLLBC:Ce 晶体(a)和 CLLB:Ce 晶体(b)分别在热中子和伽马条件下的衰减曲线

Fig. 7 Thermal neutron and gamma ray decay profiles of CLLBC:Ce crystal(a) and CLLB:Ce crystal(b)

4 结 论

本文通过坩埚下降法成功制备了英寸级、高质量 Cs₂LiLa(Br,Cl)₆:2%Ce 晶体。XRD、XPS 和 EDS 结果表明 Cl⁻已成功掺入 CLLB 基质,对晶体结构未产生明显影响。在紫外和 X 射线激发下均表现出 Ce³⁺的发光,未观察到新的发光现象。在 ¹³⁷Cs 放射源下 Cs₂LiLa(Br,Cl)₆:2%Ce 晶体的光输出约为商用 LaBr₃:Ce 晶体的 71%,能量分辨率为 4.2%,拥有纳秒级别的快衰减,表现出优异的闪烁性能。在 ²⁵²Cf

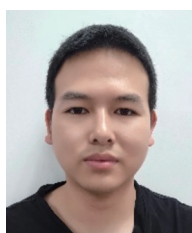
放射源下 CLLBC:Ce 晶体的品质因子达到 1.9,明显优于 CLLB:Ce 晶体。因此,通过 Cl⁻掺杂可以明显改善 CLLB:Ce 晶体的中子/伽马甄别性能,其主要是源于中子/伽马衰减时间的差异发生了变化。Cl⁻掺杂的 CLLB:Ce 在核能利用、工业探伤、反恐安检、医学成像等领域具有广泛的应用前景。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230201>.

参 考 文 献:

- [1] 王晓莉, 杨蕾, 侯越云. 中子/伽马双探测用稀土卤化物闪烁晶体的研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2023, 52(4): 671-677.
WANG X L, YANG L, HOU Y Y. Research progress of rare earth halide scintillation crystals for neutron/gamma dual detection [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2023, 52(4): 671-677. (in Chinese)
- [2] CIEŚLAK M J, GAMAGE K A A, GLOVER R. Critical review of scintillating crystals for neutron detection [J]. *Crystals*, 2019, 9(9): 480.
- [3] HAMEL M C, POLACK J K, RUCH M L, *et al.* Active neutron and gamma-ray imaging of highly enriched uranium for treaty verification [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 7997.
- [4] 任国浩, 杨帆. 卤化物闪烁晶体的研究历史和现状 [J]. 中国科学: 技术科学, 2017, 47(11): 1149-1164.
REN G H, YANG F. The research history and present situation of some halide scintillation crystals [J]. *Sci. Sinica: Technol.*, 2017, 47(11): 1149-1164. (in Chinese)
- [5] 何君雨, 李雯, 魏钦华, 等. 1 英寸 Cs₂LiLaBr₆:Ce 闪烁晶体的生长及性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2021, 50(10): 1879-1882.
HE J Y, LI W, WEI Q H, *et al.* Growth and properties of 1-inch Cs₂LiLaBr₆:Ce scintillation crystal [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2021, 50(10): 1879-1882. (in Chinese)
- [6] WATANABE K, YANAGIDA T, FUKUDA K, *et al.* Portable neutron detector using Ce:LiCaAlF₆ scintillator [J]. *Sens. Mater.*, 2015, 27(3): 269-275.
- [7] BAUMER V N, DUBOVIK M F, GRINYOV B V, *et al.* Radiation-stimulated defects into LaB₃O₆ and Li₆Gd(BO₃)₃:Ce single crystals [J]. *Radiat. Meas.*, 2004, 38(4-6): 359-362.
- [8] HABIBI E, ZAHEDIFAR M, SADEGHI E. Synthesis and thermoluminescence analysis of LiBaF₃:M (M= Cu, Ce, Er) nanoparticles [J]. *J. Lumin.*, 2021, 237: 118173.
- [9] D'OLYMPIA N, 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. Sec. A: Accel. Spectrom., Detect. Assoc. Equip.*, 2013, 714: 121-127.
- [10] 王绍涵. 中子探测用 Cs₂LiYCl₆:Ce 晶体生长与闪烁性能研究 [D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2020.
WANG S H. *Crystal Growth and Scintillation Properties Study of Cs₂LiYCl₆:Ce for Neutron Detection* [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences), 2020. (in Chinese)
- [11] SHIRWADKAR U, GLODO J, VAN LOEF E V, *et al.* Scintillation properties of Cs₂LiLaBr₆ (CLLB) crystals with varying Ce³⁺ concentration [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. A: Accel., Spectrom., Detect. Assoc. Equip.*, 2011, 652(1): 268-270.
- [12] WOOLF R S, PHILIPS B F, WULF E A. Characterization of the internal background for thermal and fast neutron detection with CLLB [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. A: Accel., Spectrom., Detect. Assoc. Equip.*, 2016,

- 838: 147-153.
- [13] SHIRWADKAR U, HAWRAMI R, GLODO J, *et al.* Novel scintillation material $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_{6-x}\text{Cl}_x:\text{Ce}$ for gamma-ray and neutron spectroscopy [C]. *Proceedings of 2012 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record, Anaheim*, 2012: 1963-1967.
- [14] GUSS P P, STAMPAHAR T G, MUKHOPADHYAY S, *et al.* Scintillation properties of a $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br}_6)90\%(\text{Cl}_6)10%:\text{Ce}$ (CLLBC) crystal [C]. *Proceedings of SPIE 9215, Radiation Detectors: Systems and Applications XV*, San Diego, 2014: 921505.
- [15] TONG Y F, TANG G, WEI Q H, *et al.* Effects of Cl^- substitution on the scintillation properties of $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_{6-x}\text{Cl}_x:\text{Ce}$ crystals [J]. *J. Lumin.*, 2022, 247: 118896.
- [16] DOTY F P, ZHOU X W, YANG P, *et al.* *Elpasolite Scintillators* [R]. Livermore: Sandia National Lab, 2012.
- [17] TONG Y F, WEI Q H, LI W, *et al.* Effects of Ce^{3+} substitution on the local structure of cerium and scintillation properties of CLLBC:Ce crystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2022, 600: 126940.
- [18] BISWAS K, DU M H. Energy transport and scintillation of cerium-doped elpasolite $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$: Hybrid density functional calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 86(1): 014102.
- [19] BESSIERE A, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, *et al.* Luminescence and scintillation properties of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ for γ and neutron detection [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. A: Accel., Spectrom., Detect. Assoc. Equip.*, 2005, 537(1-2): 242-246.
- [20] DORENBOS P. Scintillation mechanisms in Ce^{3+} doped halide scintillators [J]. *Phys. Status Solidi (a)*, 2005, 202(2): 195-200.



刘生伟(1998-),男,安徽安庆人,硕士研究生,2021年于淮北师范大学获得学士学位,主要从事闪烁晶体与核辐射探测材料、发光材料等方向的研究。
E-mail: ok9ko@foxmail.com



魏钦华(1985-),男,浙江宁波人,博士,副教授,2014年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事闪烁晶体与核辐射探测材料、发光材料等方向的研究。
E-mail: weiqinhua@cjl. edu. cn