



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117071070 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 17

(21) 申请号 202311317774.2

(22) 申请日 2023.10.12

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

(72) 发明人 吴云涛 宋植昊

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所
(普通合伙) 31261

专利代理师 曹芳玲 郑优丽

(51) Int. Cl.

C30B 29/12 (2006.01)

C30B 11/02 (2006.01)

G01T 1/202 (2006.01)

G01T 3/06 (2006.01)

C09K 11/62 (2006.01)

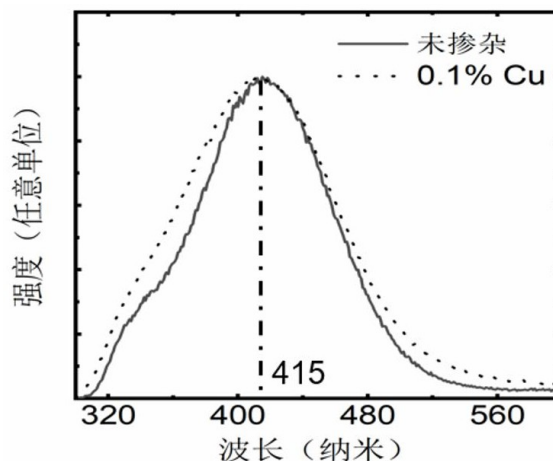
权利要求书1页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称

过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体及其制备方法和应用,属于晶体生长技术和辐射探测领域。针对现有锂铯共掺钠基卤素闪烁晶体 α/β 比低、中子-伽马甄别能力差等问题,本发明提供一种过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体,所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成通式 $\text{Na}_{1-a-b-c}\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c\text{I}_{1-d}\text{X}_d$;其中,M为Cu、Ag和Au中的至少一种,X为F、Cl、Br中的至少一种,且 $0 < a \leq 0.2, 0 < b \leq 0.02, 0 < c \leq 0.012, 0 \leq d \leq 0.5$ 。



1. 一种过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体, 其特征在于, 所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成通式 $\text{Na}_{1-a-b-c}\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c\text{I}_{1-d}\text{X}_d$; 其中, M为Cu、Ag和Au中的至少一种, X为F、Cl、Br中的至少一种, 且 $0 < a \leq 0.2$, $0 < b \leq 0.02$, $0 < c \leq 0.012$, $0 \leq d \leq 0.5$ 。

2. 根据权利要求1所述的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体, 其特征在于, 所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体为单晶。

3. 根据权利要求1所述的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体, 其特征在于, 所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体中Li元素为 ^6Li 。

4. 根据权利要求1所述的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体, 其特征在于, M为Cu。

5. 根据权利要求1所述的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体, 其特征在于, $0 < c \leq 0.004$ 或/和 $d=0$ 。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体, 其特征在于, 所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的 α/β 比 >1 ; 所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的光产额为8000~20000 光子数/MeV。

7. 一种权利要求1-6中任一项所述的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的制备方法, 其特征在于, 采用坩埚下降法制备所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体。

8. 根据权利要求7所述的制备方法, 其特征在于, 所述坩埚下降法包括:

(1) 按照过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成通式 $\text{Na}_{1-a-b-c}\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c\text{I}_{1-d}\text{X}_d$, 称量卤化钠、卤化锂、卤化铊、卤化铜、卤化银、卤化金作为原料;

(2) 在惰性气体或无水的干燥环境中, 将原料置于坩埚内, 然后抽为真空并焊封;

(3) 将焊封的坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置, 再经过熔融使得原料完全熔化并混合均匀; 所述熔融的温度 $>$ 过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体熔点且差值在 50°C 以上;

(4) 调节坩埚位置和晶体生长炉的温度, 使坩埚底部温度降至过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的熔点, 再以 $0.1 \sim 10.0 \text{ mm/h}$ 的下降速度使石英坩埚在晶体生长炉体内下降, 过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体从坩埚底部开始成核并生长, 直至熔体完全凝固;

(5) 待晶体生长结束并降至室温后, 得到所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体。

9. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述原料的纯度 $\geq 99\%$; 所述称量的环境为干燥室或惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱。

10. 根据权利要求8或9所述的制备方法, 其特征在于, 在称量之前, 将原料经过真空烘干处理; 所述真空烘干处理的烘料温度 $\leq 180^\circ\text{C}$, 真空度 $\leq 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

11. 一种权利要求1-6中任一项所述的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体在中子探测领域、伽马探测领域、中子-伽马双模式探测领域中的应用, 其特征在于, 所述中子探测领域包括石油探井、国土安全和核电应用。

过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体及其制备方法和应用,具体涉及一种引入共掺杂剂在中子-伽马甄别时实现 α/β 比大于1的闪烁单晶,属于晶体生长技术和辐射探测领域。

背景技术

[0002] 中子检测在科学研究、中子成像、核医学、核安全检测和环境辐射探测等领域中都至关重要。使用最广泛的传统中子检测材料是 ^3He 气体。但 ^3He 气体产品短缺,价格较高,应用范围有限。因此,亟需寻找新的中子探测材料。一个可行的方案是利用 ^6Li 元素和中子的核反应探测中子。例如:锂玻璃、 $^6\text{LiF}/\text{ZnS}:\text{Ag}$ 闪烁体等,可利用脉冲波形甄别(PSD)等方法实现中子-伽马甄别。脉冲形状甄别是利用中子-伽马的脉冲形状差异进行中子和伽马射线的甄别,其具有利用中子/伽马波形信息的特点,是进行中子-伽马甄别的常用方法之一。评价闪烁晶体中子-伽马甄别能力利用品质因子(FoM)及 α/β 比。其中,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被称为 α/β 比,高 α/β 有助于区分中子和伽马射线。

[0003] 现有的 ^6Li 负载闪烁体中,锂玻璃生产成本低、响应时间短,但光产额小, α/β 比低仅为0.35。 $^6\text{LiF}/\text{ZnS}:\text{Ag}$ 闪烁体在中子辐照下光产额高达160,000 photons/neutron,但其响应时间长,且难以被制成透明单晶,实际中子探测效率不到20%, α/β 比也仅为0.44。 $^6\text{LiI}:\text{Eu}$ 闪烁体的 α/β 比高达0.87(现有材料的最高值),但无法通过PSD实现中子-伽马甄别。近年发展的新型高性能中子/伽马双探测闪烁晶体中, $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ 晶体具有高光输出、快衰减,其 α/β 比达到0.73,品质因子FoM达4.55。但 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ 晶体也面临原料成本高、非一致熔融所导致的低晶体生长良率等问题。

[0004] 2017年,法国圣戈班公司Yang等人将 ^6Li 以共掺杂的形式引入低成本的 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 闪烁晶体,实现了中子-伽马的双模式探测。使用布里奇曼法制得的 $\text{NaI}:\text{Tl}, ^6\text{Li}$ 晶体性能的伽马探测性能与标准 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 晶体相当,2% ^6Li 掺杂晶体的中子-伽马甄别能力与相同尺寸的 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$ 晶体接近。 $\text{NaI}:\text{Tl}, ^6\text{Li}$ 晶体的原料成本低,晶体结构简单,具有大规模应用的商业前景。但是,该晶体 α/β 仍旧比较低(约为0.62),FoM值仍有提升空间,对于高要求的中子伽马双探测来说尚需进一步的优化。专利文献1(中国专利公开号CN115216840A)公开了锂铯共掺杂碘化钠闪烁晶体(组成通式为 $(\text{Na}_{1-a-b-c}^6\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c)\text{I}_{1-a-b-c}\text{X}_{a+b+c}$,其中M为Yb、Sm、La、Gd、Y、Lu、Sc、Hf、Zr、Bi中的至少一种,X为卤族元素F、Cl、Br、I中的至少一种,以及 $0 < a \leq 0.2, 0 < b \leq 0.01, 0 < c \leq 0.01$),虽然晶体具有高光输出、高能量分辨率、优异的中子-伽马甄别能力等优点,但是由于猝灭原因导致其 α/β 就最高仅为0.6。专利文献2(中国公开号CN115637148A)公开的锂铯共掺杂碘化钠闪烁晶体,其组成通式为: $(\text{Na}_{1-a-b-c}^6\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c)\text{X}$;X为F、Cl、Br、I中的一种或者多种;M为Ca、Sr、Mg或Ba;其中, $0 < a \leq 0.2, 0 < b \leq 0.01, 0 < c \leq 0.05$,其虽然具有高光输出、高能量分辨率、优异的中子-伽马甄别能力等优点,但是由于猝灭原因导致其 α/β 就最高仅为0.7。

[0005] 综上,当前报道的所有辐射探测材料的 α/β 比皆小于1,限制了探测器进一步提升中子/伽马射线的区分能力。需要说明的是,在上述背景技术部分公开的信息仅用于加强对本发明的背景的理解,因此可以包括不构成对本领域普通技术人员已知的现有技术的信息。

发明内容

[0006] 针对现有锂铯共掺钠基卤素闪烁晶体 α/β 比低、中子-伽马甄别能力差等问题,本发明提供了一种 α/β 比 >1 的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体及其制备方法和应用。

[0007] 一方面,本发明提供了一种过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体,所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成通式 $\text{Na}_{1-a-b-c}\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c\text{I}_{1-d}\text{X}_d$;其中,M为Cu、Ag和Au中的至少一种,X为F、Cl、Br中的至少一种,且 $0 < a \leq 0.2$, $0 < b \leq 0.02$, $0 < c \leq 0.012$, $0 \leq d \leq 0.5$ 。

[0008] 本发明创造性地研制出 α/β 比大于1的辐射探测晶体材料。本发明的技术核心在于:在锂铯共掺的晶体生长时引入铜、银及金离子M(M=Cu、Ag、Au)中的一种元素或多种元素,通过掺杂形成新的缺陷,优化晶体的 α/β 比,进而实现共掺杂晶体的闪烁性能的提升。

[0009] 较佳的,所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体为单晶。

[0010] 较佳的,所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体中Li元素为 ^6Li 。

[0011] 较佳的,M为Cu。

[0012] 较佳的, $0 < c \leq 0.004$ 或/和 $d=0$ 。

[0013] 较佳的,所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的 α/β 比 >1 ;所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的光产额为8000~20000 光子数/MeV。

[0014] 再一方面,本发明提供了一种过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的制备方法,采用坩埚下降法制备所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体。较佳的,所述坩埚下降法包括:

(1) 按照过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成通式 $\text{Na}_{1-a-b-c}\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c\text{I}_{1-d}\text{X}_d$,称量卤化钠、卤化锂、卤化铯、卤化铜、卤化银、卤化金作为原料;

(2) 在惰性气体或无水的干燥环境中,将原料置于坩埚内,然后抽为真空并焊封;

(3) 将焊封的坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置,再经过熔融使得原料完全熔化并混合均匀;所述熔融的温度 $>$ 过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体熔点且差值在 50°C 以上;

(4) 调节坩埚位置和晶体生长炉的温度,使坩埚底部温度降至过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的熔点,再以 $0.1 \sim 10.0 \text{ mm/h}$ 的下降速度使石英坩埚在晶体生长炉体内下降,过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体从坩埚底部开始成核并生长,直至熔体完全凝固;

(5) 待晶体生长结束并降至室温后,得到所述过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体。

[0015] 较佳的,所述原料的纯度 $\geq 99\%$;所述称量的环境为干燥室或惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱。

[0016] 较佳的,在称量之前,将原料经过真空烘干处理;所述真空烘干处理的烘料温度 $\leq 180^\circ\text{C}$,真空度 $\leq 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

[0017] 再一方面,本发明提供了一种过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体在中子探测领域、伽马探测领域、中子-伽马双模式探测领域中的应用,所述中子探测领域包括石油探井、国

土安全和核电应用。

[0018] 本发明的有益效果：

基于脉冲形状甄别方法,本发明提供的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体可通过坩埚下降法制备,可实现中子探测(尤其是热中子探测)、伽马探测、中子-伽马双模式探测等应用。

[0019] 本发明提供的中子-伽马双模式探测用过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体,通过引入Cu、Ag及Au中的一种或多种可实现中子-伽马甄别能力的极大提升,该闪烁晶体具有大于1的高 α/β 比和高中子-伽马甄别品质因子,可广泛应用于中子探测、伽马探测及中子-伽马甄别等领域,如科学研究、中子成像、核医学、核安全检测和环境辐射探测等。

附图说明

[0020] 图1为实施例1-4卤化物闪烁体实物图;

图2为实施例1卤化物闪烁体与未掺杂NaI: ^6Li ,Tl晶体的X射线激发发射光谱图;

图3为实施例1卤化物闪烁体与未掺杂NaI: ^6Li ,Tl晶体的荧光激发发射光谱;

图4为实施例1卤化物闪烁体与未掺杂NaI: ^6Li ,Tl晶体的 γ 能谱图;

图5为实施例1卤化物闪烁体与未掺杂NaI: ^6Li ,Tl晶体的中子/ γ / α 能谱图;

图6为实施例1卤化物闪烁体与未掺杂NaI: ^6Li ,Tl晶体的闪烁衰减时间图;

图7为实施例1卤化物闪烁体的FoM散点图谱;

图8为实施例1的卤化物闪烁体的平均中子伽马脉冲波形图;

图9 为实施例1卤化物闪烁体与商用中子探测材料的粒子甄别性能对比图;

图10为实施例1、实施例2卤化物闪烁体与未掺杂NaI: ^6Li ,Tl晶体的 γ 能谱图;

图11为实施例1、实施例2卤化物闪烁体与未掺杂NaI: ^6Li ,Tl晶体的中子/ γ 光产额对比图;

图12为对比例2的卤化物闪烁体的FoM散点图谱。

具体实施方式

[0021] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0022] 本公开中,中子探测用过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成通式为: $\text{Na}_{1-a-b-c}\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c\text{I}_{1-d}\text{X}_d$;其中X为F、Cl、Br、I中的一种或者多种;M为Cu(+1价)、Ag(+1价)或Au(+1价)中的一种或者多种; $0 < a \leq 0.2$, $0 < b \leq 0.02$, $0 < c \leq 0.012$ (优选 $0.001 \leq c \leq 0.01$), $0 \leq d \leq 0.5$ 。

[0023] 本发明中,优选所用的Li为 ^6Li 富集的原料,而非自然丰度的天然Li离子。而 ^6Li 为中子吸收体,根据中子-伽马甄别散点图,富集 ^6Li 的情况下能得到更好中子探测能力。优选的组成为 $\text{Na}_{1-a-b-c}\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{Cu}_c\text{I}$,即M优选为Cu,d优选为0。进一步优选 $0 < c \leq 0.004$ 。本发明的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体组分中含有 Cu^+ 离子,通过 Cu^+ 掺杂可以提高中子探测能力及中子-伽马甄别能力。

[0024] 本发明的闪烁体可采用坩埚下降法和提拉法制备本发明的闪烁体单晶材料。

[0025] 以下示例性地说明采用坩埚下降法生长本发明的卤化物闪烁单晶。

[0026] 按照组成通式 $\text{Na}_{1-a-b-c}\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c\text{I}_{1-d}\text{X}_d$ 分别称量卤化钠、卤化锂、卤化铊、卤化铜、卤化银和卤化金。优选原料为高纯度的卤化钠、卤化锂、卤化铊、卤化铜、卤化银和卤化金,例如 NaI 、 ^6LiX 、 TlX 和 MX 粉末或晶粒。所有原料的纯度都在99%以上。进一步的,优选原料在称重配比之前需要经过真空烘干处理,烘料温度 $\leq 180^\circ\text{C}$,真空度优于 10^{-2} Pa ,配料环境为干燥室或者惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱。采用 ^6Li 和 Tl 离子作为过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的激活剂, ^6Li 和 Tl 离子以卤化物的形式,如 ^6LiI 和 TlI 掺入到原料当中。采用 M 离子($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)作为过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的掺杂剂, M 离子以卤化物的形式 MX 掺入到原料当中。作为一个示例,按照如下配方进行称重和配比: $(1-a-b-c)\text{NaI} + a^6\text{LiX} + b\text{TlX} + c\text{MX}_d \rightarrow \text{Na}_{1-a-b-c}\text{Li}_a\text{Tl}_b\text{M}_c\text{I}_{1-d}\text{X}_d$ ($0 < a \leq 0.2, 0 < b \leq 0.02, 0 < c \leq 0.01, 0 \leq d \leq 0.5$)混合后放入研钵中研磨均匀。

[0027] 在惰性气体或无水的干燥环境中,将各原料置于石英坩埚或其它材质的坩埚中,作为示例,采用了石英坩埚。把坩埚内抽为真空并焊封。其中,使用石英作为装载原料和生长晶体的坩埚材料。坩埚形状可以是圆柱形、方柱形或者圆锥形,坩埚底部具有固定籽晶的毛细管或圆锥底或平底。

[0028] 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度超过所合成的化合物熔点 50°C 以上温度下保温一定的时间,至原料完全熔化并混合均匀。

[0029] 调节坩埚位置与炉温,使坩埚底部温度降至闪烁晶体熔点,再以 $0.1 \sim 10.0\text{ mm/h}$ 的下降速度使石英坩埚在炉体内下降,晶体从坩埚底部开始成核并生长,直至熔体完全凝固。

[0030] 晶体生长结束后,生长炉缓慢降至室温,取出石英坩埚获得过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体。

[0031] 本发明,通过引入铜、银及金离子 M ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)一种或多种可实现伽马能量分辨率和中子-伽马甄别能力的提升。生长的晶体具有高 α/β 比,高中子-伽马甄别能力等优点。所提供的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的应用,包括在中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域的应用。

[0032] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0033] 实施例1:

本实施例1中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为

$\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法包括以下步骤:

(1) 按需制备的本征卤化物闪烁体组成 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 称取高纯原料 NaI 、 TlI 、 ^6LiI 和 CuI ;

(2) 在惰性气体环境中,将各原料置于带有毛细底的石英坩埚中;然后把坩埚内抽为真空并焊封。本实施例中,惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱;

(3) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升

温,使温度达到750 °C,至原料完全熔化并混合均匀;调节坩埚位置与炉温,使坩埚底部温度降至300 °C,再以0.5mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降,晶体从坩埚毛细底开始成核并生长,直至熔体完全凝固;

(4)然后以5 °C/h的速率进行降温,直至降到室温;最后从在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁体并进行加工。所得上述本征卤化物闪烁体应用于中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域。

[0034] 实施例2:

本实施例2中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为

$\text{Na}_{0.987}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.002}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法包括以下步骤:

(1)按需制备的本征卤化物闪烁体,其组成的化学式为 $\text{Na}_{0.987}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.002}\text{I}$ 称取高纯原料NaI、TlI、 ^6LiI 和CuI;

(2)在惰性气体环境中,将各原料置于带有毛细底的石英坩埚中;然后把坩埚内抽为真空并焊封。本实施例中,惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱;

(3)将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度达到750 °C,至原料完全熔化并混合均匀;调节坩埚位置与炉温,使坩埚底部温度降至300 °C,再以0.5mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降,晶体从坩埚毛细底开始成核并生长,直至熔体完全凝固;

(4)然后以5 °C/h的速率进行降温,直至降到室温;最后从在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁体并进行加工。所得本征卤化物闪烁体应用于中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域。

[0035] 实施例3:

本实施例3中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为

$\text{Na}_{0.985}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.004}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法参见实施例1。

[0036] 实施例4:

本实施例4中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为

$\text{Na}_{0.983}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.006}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法参见实施例1。

[0037] 实施例5:

本实施例5中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为

$\text{Na}_{0.981}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.008}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法参见实施例1。

[0038] 实施例6:

本实施例6中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.979}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.01}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法参见实施例1。

[0039] 实施例7:

本实施例7中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为

$\text{Na}_{0.977}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.012}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法参见实施例1。

[0040] 实施例8:

本实施例8中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为

$\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Ag}_{0.001}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法参见实施例1。

[0041] 实施例9:

本实施例9中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为

$\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Au}_{0.001}\text{I}$, 采用坩埚下降法制备, 对应的制备方法参见实施例1。

[0042] 实施例10:

本实施例10中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.983}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.006}\text{I}_{0.999}\text{F}_{0.001}$, 采用坩埚下降法制备, 对应的制备方法包括以下步骤:

(1) 按需制备的本征卤化物闪烁体组成 $\text{Na}_{0.983}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.006}\text{I}_{0.999}\text{F}_{0.001}$ 称取高纯原料NaI, TlF、 ^6LiI 和Cu;

(2) 在惰性气体环境中, 将各原料置于带有毛细底的石英坩埚中; 然后把坩埚内抽为真空并焊封。本实施例中, 惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱;

(3) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置; 对晶体生长炉进行升温, 使温度达到750 °C, 至原料完全熔化并混合均匀; 调节坩埚位置与炉温, 使坩埚底部温度降至300 °C, 再以0.3mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降, 晶体从坩埚毛细底开始成核并生长, 直至熔体完全凝固; 然后以5 °C/h的速率进行降温, 直至降到室温; 最后从在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁体并进行加工。所得本征卤化物闪烁体应用于中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域。

[0043] 实施例11:

本实施例11中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}_{0.999}\text{Cl}_{0.001}$, 采用坩埚下降法制备, 对应的制备方法包括以下步骤:

(1) 按需制备的本征卤化物闪烁体组成 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}_{0.999}\text{Cl}_{0.001}$ 称取高纯原料NaI、TlCl、 ^6LiI 和CuI;

(2) 在惰性气体环境中, 将各原料置于带有毛细底的石英坩埚中; 然后把坩埚内抽为真空并焊封。本实施例中, 惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱;

(3) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置; 对晶体生长炉进行升温, 使温度达到750 °C, 至原料完全熔化并混合均匀; 调节坩埚位置与炉温, 使坩埚底部温度降至300 °C, 再以0.5mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降, 晶体从坩埚毛细底开始成核并生长, 直至熔体完全凝固;

(4) 然后以5 °C/h的速率进行降温, 直至降到室温; 最后从在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁体并进行加工。所得本征卤化物闪烁体应用于中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域。

[0044] 实施例12:

本实施例12过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}_{0.999}\text{Br}_{0.001}$, 采用坩埚下降法制备, 对应的制备方法包括以下步骤:

(1) 按需制备的本征卤化物闪烁体组成 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}_{0.999}\text{Br}_{0.001}$ 称取高纯原料NaI、TlBr、 ^6LiI 和AgI;

(2) 在惰性气体环境中, 将各原料置于带有毛细底的石英坩埚中; 然后把坩埚内抽为真空并焊封。本实施例中, 惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱;

(3) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置; 对晶体生长炉进行升温, 使温度达到750 °C, 至原料完全熔化并混合均匀; 调节坩埚位置与炉温, 使坩埚底部温度降至300 °C, 再以0.5mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降, 晶体从坩埚毛细底开始

成核并生长,直至熔体完全凝固;

(4) 然后以5 °C/h的速率进行降温,直至降到室温;最后从在干燥环境中从石英坩锅中取出制备好的卤化物闪烁体并进行加工。上述本征卤化物闪烁体应用于中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域。

[0045] 实施例13:

本实施例13中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的化学组成为 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Ag}_{0.001}\text{I}_{0.999}\text{Cl}_{0.001}$,采用坩锅下降法制备,对应的制备方法包括以下步骤:

(1) 按需制备的本征卤化物闪烁体组成 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Ag}_{0.001}\text{I}_{0.999}\text{Cl}_{0.001}$ 称取高纯原料NaI, TlCl、 ^6LiI 和AgI;

(2) 在惰性气体环境中,将各原料置于带有毛细底的石英坩锅中;然后把坩锅内抽为真空并焊封。本实施例中,惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱;

(3) 将焊封好的石英坩锅竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度达到750 °C,至原料完全熔化并混合均匀;调节坩锅位置与炉温,使坩锅底部温度降至300 °C,再以0.5mm/h的下降速度使石英坩锅在炉体内下降,晶体从坩锅毛细底开始成核并生长,直至熔体完全凝固;

(4) 然后以5 °C/h的速率进行降温,直至降到室温;最后从在干燥环境中从石英坩锅中取出制备好的卤化物闪烁体并进行加工。所得本征卤化物闪烁体应用于中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域。

[0046] 实施例14:

本实施例14中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Ag}_{0.001}\text{I}_{0.999}\text{F}_{0.001}$,采用坩锅下降法制备,对应的制备方法包括以下步骤:

(1) 按需制备的本征卤化物闪烁体组成 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Ag}_{0.001}\text{I}_{0.999}\text{F}_{0.001}$ 称取高纯原料NaI, TlCl、 ^6LiF 和AgI;

(2) 在惰性气体环境中,将各原料置于带有毛细底的石英坩锅中;然后把坩锅内抽为真空并焊封。本实施例中,惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱;

(3) 将焊封好的石英坩锅竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度达到750 °C,至原料完全熔化并混合均匀;调节坩锅位置与炉温,使坩锅底部温度降至300 °C,再以0.5mm/h的下降速度使石英坩锅在炉体内下降,晶体从坩锅毛细底开始成核并生长,直至熔体完全凝固;

(4) 然后以5 °C/h的速率进行降温,直至降到室温;最后从在干燥环境中从石英坩锅中取出制备好的卤化物闪烁体并进行加工。所得本征卤化物闪烁体应用于中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域。

[0047] 实施例15:

本实施例15过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.987}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.002}\text{Au}_{0.001}\text{I}_{0.99}\text{F}_{0.01}$,采用坩锅下降法制备,对应的制备方法包括以下步骤:

(1) 按需制备的本征卤化物闪烁体组成 $\text{Na}_{0.987}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.002}\text{Au}_{0.001}\text{I}_{0.99}\text{F}_{0.01}$ 称取高纯原料NaI, TlI、 ^6LiF 和AuI;

(2) 在惰性气体环境中,将各原料置于带有毛细底的石英坩锅中;然后把坩锅内抽为真空并焊封。本实施例中,惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱;

(3) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度达到750 °C,至原料完全熔化并混合均匀;调节坩埚位置与炉温,使坩埚底部温度降至300 °C,再以0.5mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降,晶体从坩埚毛细底开始成核并生长,直至熔体完全凝固;

(4) 然后以5 °C/h的速率进行降温,直至降到室温;最后从在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁体并进行加工。所得本征卤化物闪烁体应用于中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域。

[0048] 实施例16:

本实施例16中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.986}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.002}\text{Au}_{0.002}\text{I}_{0.99}\text{Br}_{0.01}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法包括以下步骤:

(1) 按需制备的本征卤化物闪烁体组成 $\text{Na}_{0.986}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.002}\text{Au}_{0.002}\text{I}_{0.99}\text{Br}_{0.01}$ 称取高纯原料NaI、TlI、 $^6\text{LiBr}$ 和AuI;

(2) 在惰性气体环境中,将各原料置于带有毛细底的石英坩埚中;然后把坩埚内抽为真空并焊封。本实施例中,惰性气体环境为充满氩气或氮气的手套操作箱;

(3) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度达到750 °C,至原料完全熔化并混合均匀;调节坩埚位置与炉温,使坩埚底部温度降至300 °C,再以0.5mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降,晶体从坩埚毛细底开始成核并生长,直至熔体完全凝固;

(4) 然后以5 °C/h的速率进行降温,直至降到室温;最后从在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁体并进行加工。所得本征卤化物闪烁体应用于中子探测、伽马探测、中子-伽马甄别等领域。

[0049] 对比例1:

本对比例1中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.989}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法参见实施例1。

[0050] 对比例2:

本对比例2中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.998}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法参见实施例1。

[0051] 对比例3:

本对比例3中过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成为 $\text{Na}_{0.989}\text{Li}_{0.01}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$,采用坩埚下降法制备,对应的制备方法参见实施例1。

[0052] 表1为本发明制备的过渡金属掺杂钠基卤素闪烁晶体的组成及性能:

	a	b	M/c	d	α/β 比	光产额(光子数/MeV)
实施例 1	0.01	0.001	Cu/0.001	-	1.38	19800
实施例 2	0.01	0.001	Cu/0.002	-	1.53	15600
实施例 3	0.01	0.001	Cu/0.004	-	1.53	13600
实施例 4	0.01	0.001	Cu/0.006	-	1.5	10000
实施例 5	0.01	0.001	Cu/0.008	-	1.5	9000
实施例 6	0.01	0.001	Cu/0.01	-	1.4	8000
实施例 7	0.01	0.001	Cu/0.012	-	1.4	8000
实施例 8	0.01	0.001	Ag/0.001	-	1.3	18000
实施例 9	0.01	0.001	Au/0.001	-	1.25	18800
实施例 10	0.01	0.001	Cu/0.006	F/0.001	1.45	9000
实施例 11	0.01	0.001	Cu/0.001	Cl/0.001	1.5	19000
实施例 12	0.01	0.001	Cu/0.001	Br/0.001	1.5	18000
实施例 13	0.01	0.001	Ag/0.001	Cl/0.001	1.3	18000
实施例 14	0.01	0.001	Ag/0.001	F/0.001	1.3	18200
实施例 15	0.01	0.002	Au/0.001	F/0.01	1.25	18500
实施例 16	0.01	0.002	Au/0.002	Br/0.01	1.1	17800
对比例 1	0.01	0.001	-	-	0.62	40000
对比例 2	-	0.001	Cu/0.001	-	-	44000
对比例 3	0.01	-	Cu/0.001	-	-	1000

[0053] 图1中从左至右分别为实施例1-4卤化物闪烁体实物图;从图1中可知生长的晶体透明,没有包裹体,晶体质量良好。

[0054] 图2为实施例1的 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 晶体与对比例1的未掺杂 $\text{NaI}:\text{}^6\text{Li},\text{Tl}$ 晶体的X射线激发发射光谱图;从图2可见, $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 晶体的X射线激发发射峰位于415nm处。

[0055] 图3为实施例1的 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 晶体与对比例1的未掺杂 $\text{NaI}:\text{}^6\text{Li},\text{Tl}$ 晶体的荧光激发发射光谱图;从图3可见, $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 晶体相较于对比例1的未掺杂 $\text{NaI}:\text{}^6\text{Li},\text{Tl}$ 晶体在410nm发射峰发生明显蓝移。

[0056] 图4为实施例1的 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 晶体与对比例1的未掺杂 $\text{NaI}:\text{}^6\text{Li},\text{Tl}$ 晶体的 γ 能谱图;从图4可以看出, $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 晶体的光产额相较于未掺杂 $\text{NaI}:\text{}^6\text{Li},\text{Tl}$ 晶体偏低。

[0057] 图5为实施例1的 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 晶体与对比例1的未掺杂 $\text{NaI}:\text{}^6\text{Li},\text{Tl}$ 晶体的中子/ γ / α 能谱图,从图5可见, $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 晶体的热中子峰位于6596keV, α/β 比为1.38,具有反猝灭的效果。

[0058] 图6为实施例1的 $\text{Na}_{0.988}\text{Li}_{0.01}\text{Tl}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{I}$ 晶体与对比例1的未掺杂 $\text{NaI}:\text{}^6\text{Li},\text{Tl}$ 晶

体的闪烁衰减时间图;从图6中可知,Cu掺杂元素的引入可以改变NaI:⁶Li,Tl晶体的闪烁衰减时间,从而影响晶体的中子探测性能。

[0059] 图7为实施例1卤化物闪烁体的FoM散点图谱,。从图7可以看出晶体中子/伽马分辨能力,Na_{0.988}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.001}I闪烁体具有高的中子/伽马甄别优值。

[0060] 图8为实施例1的卤化物闪烁体的平均中子伽马脉冲波形图;从图8中可知晶体样品的闪烁衰减时间可以由双指数函数很好地拟合,其中子衰减时间的快分量为307 ns,占78.7%;慢分量为1270 ns,占21.3 %,伽马衰减时间的快分量为503 ns,占65.1%;慢分量为2147 ns,占34.9 %。

[0061] 图9 为实施例1卤化物闪烁体与商用中子探测材料的粒子甄别性能对比图;从图9中可以看出,Na_{0.988}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.001}I晶体相较于商用中子探测材料既具有较高的FoM值,也具有大于1的 α/β 比。因此,Na_{0.988}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.001}I晶体有优异的中子-伽马甄别能力。

[0062] 图10为实施例1的Na_{0.988}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.001}I晶体、实施例2的Na_{0.987}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.002}I晶体与未掺杂NaI:⁶Li,Tl晶体的 γ 能谱图。 γ 能谱图测试结果可以表现出NaI:Tl,Li,Cu晶体相较于未掺杂的NaI:Tl,Li的晶体光产额降低,且随Cu掺杂浓度增加光产额降低程度增加。

[0063] 图11为实施例1的Na_{0.988}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.001}I晶体、实施例2的Na_{0.987}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.002}I晶体与未掺杂NaI:⁶Li,Tl晶体的中子/ γ 光产额对比图。中子/ γ 光产额测试结果可以表现出Na_{0.988}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.001}I晶体及Na_{0.987}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.002}I晶体虽然相较于未掺杂NaI:⁶Li,Tl晶体的中子光产额降低,但降低程度相较于 γ 光产额低。因此,实施例1-2所制备的Na_{0.988}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.001}I晶体及Na_{0.987}Li_{0.01}Tl_{0.001}Cu_{0.002}I晶体具有抑制 γ 光产额的效果。

[0064] 图12为对比例2中Na_{0.998}Tl_{0.001}Cu_{0.001}I晶体在²⁵²Cf源下的FoM散点图。如图12所示,FoM散点图只有伽马没有中子。经与图7对比可以看出对比例2缺少Li作为中子吸收截面从而该晶体无法进行中子探测。

[0065] 综上所述,本发明实施例的闪烁体不仅拥有优越的中子和伽马能谱探测能力,并且具有优异的中子/伽马甄别能力,在核能利用、安检、石油探井等领域具有潜在的应用前景。

[0066] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

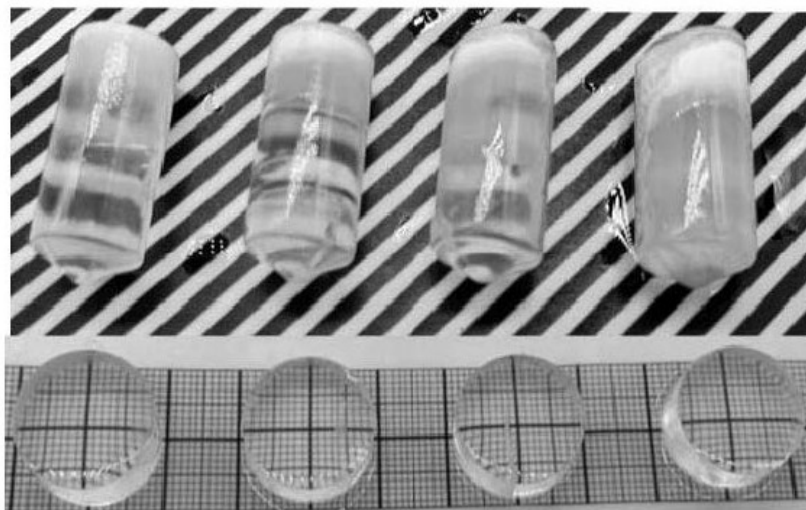


图 1

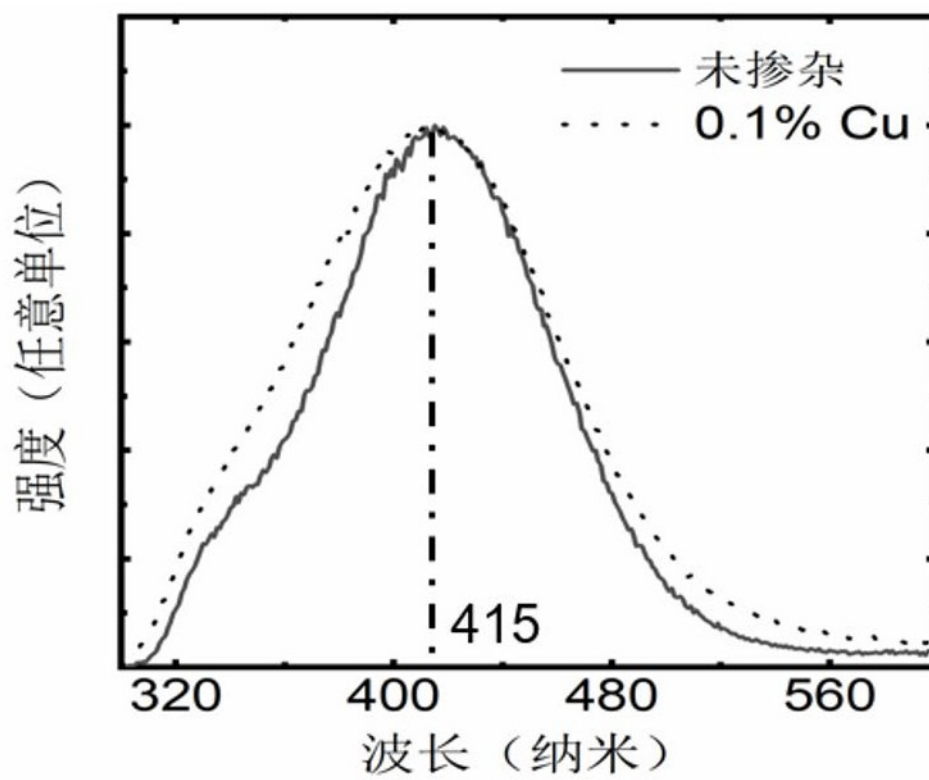


图 2

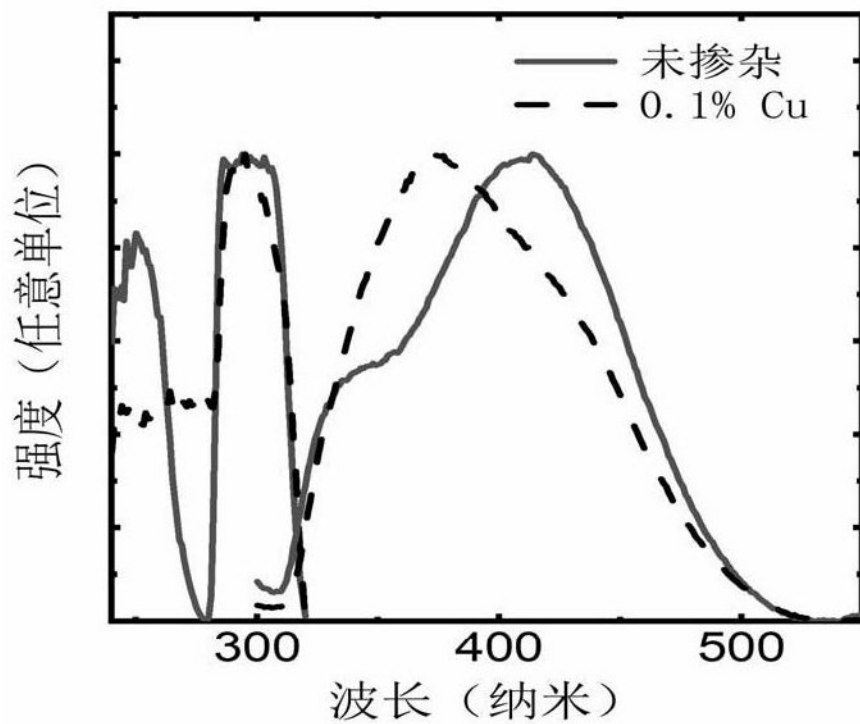


图 3

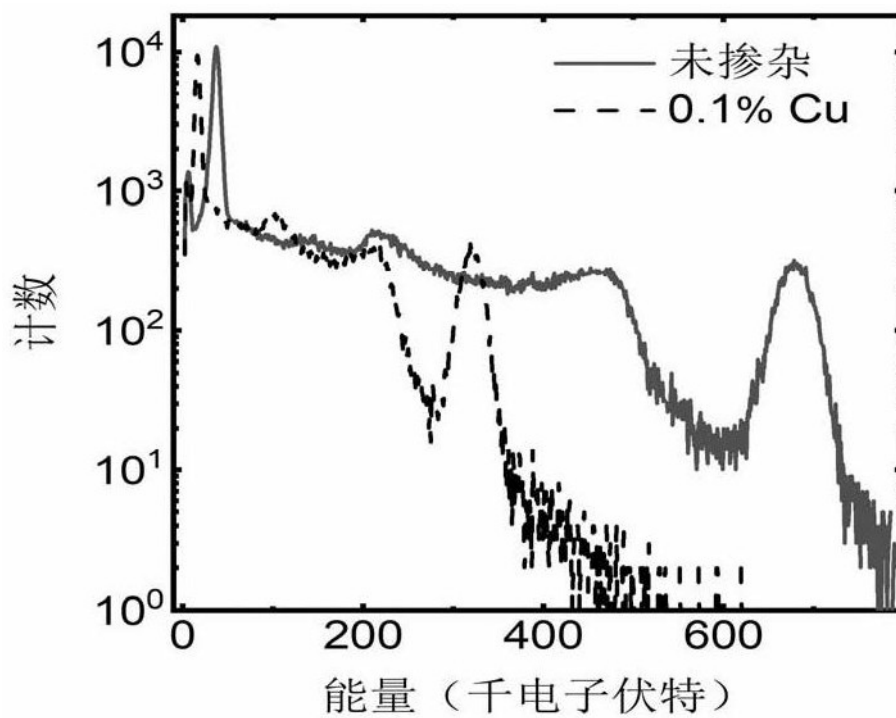


图 4

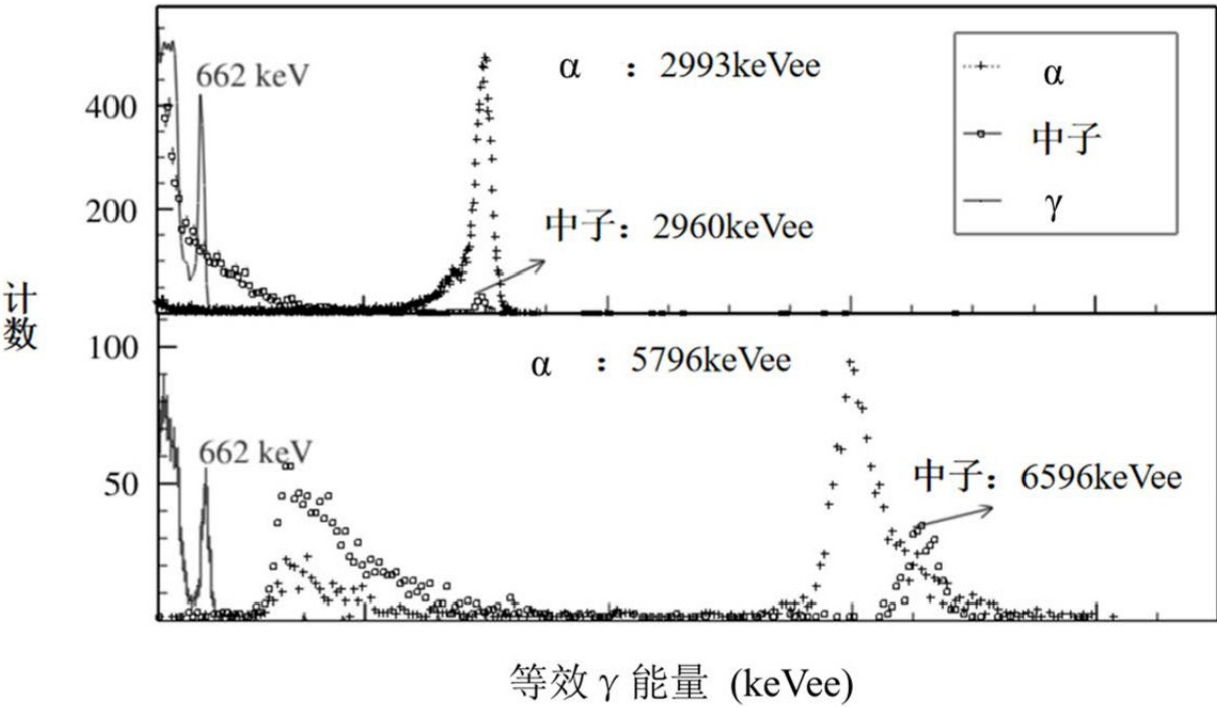


图 5

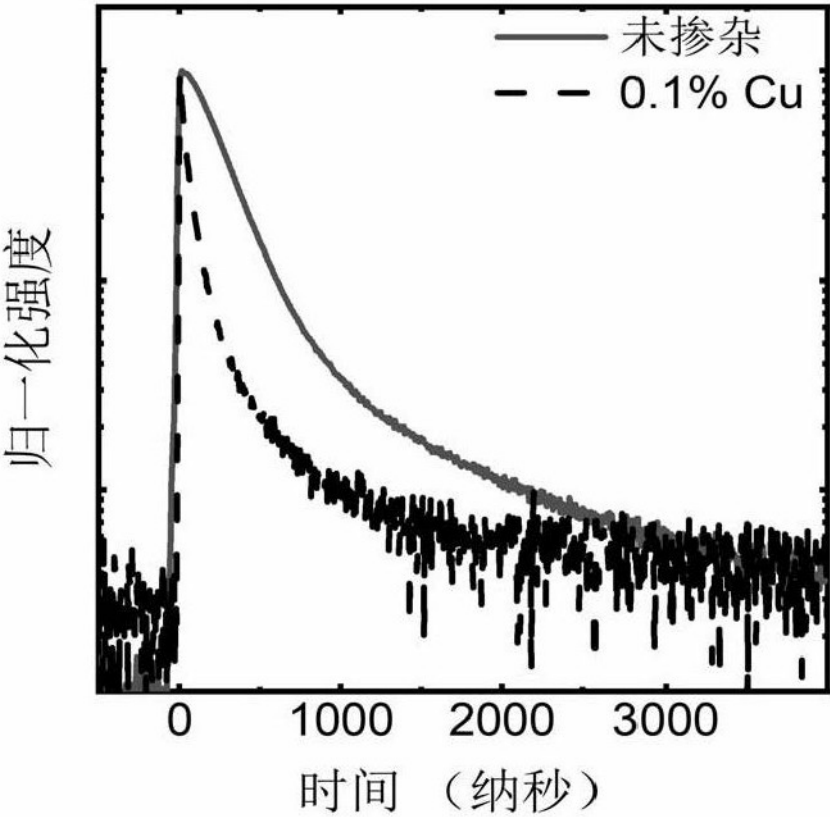


图 6

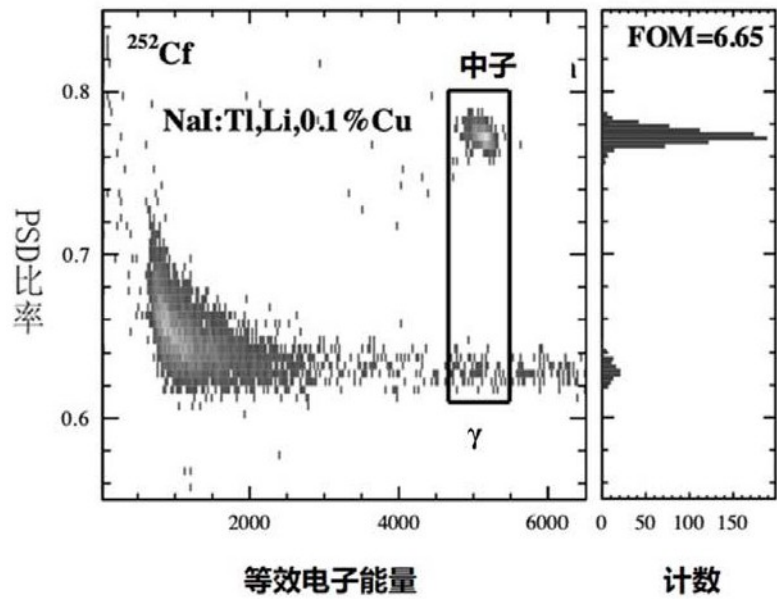


图 7

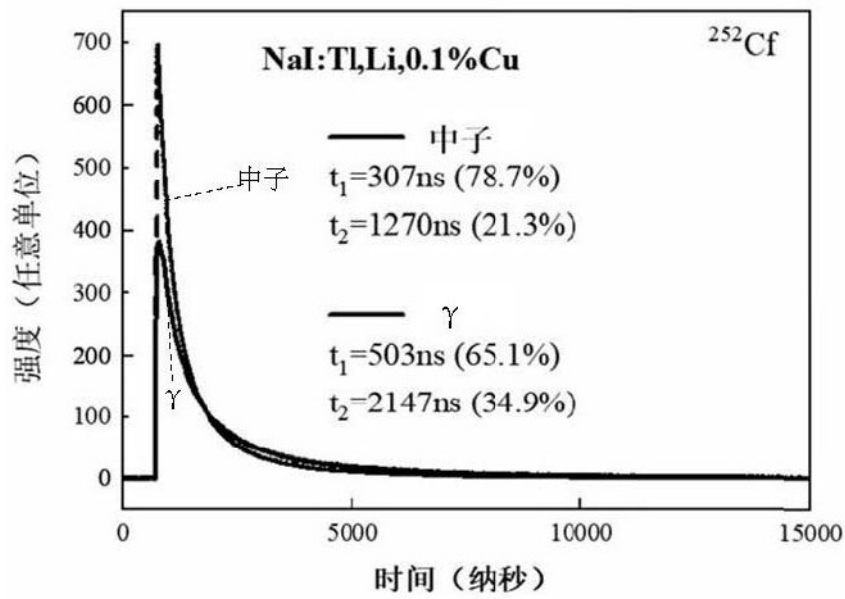


图 8

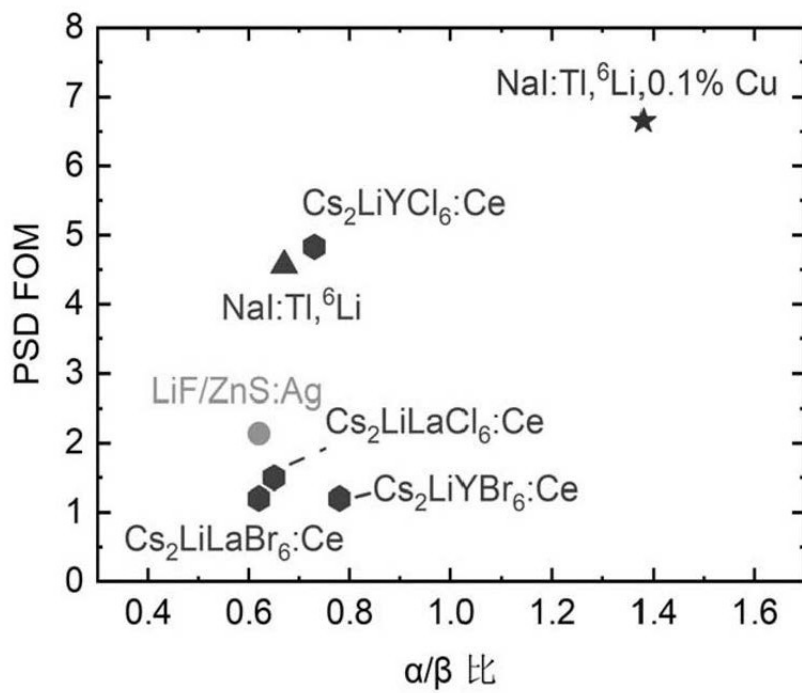


图 9

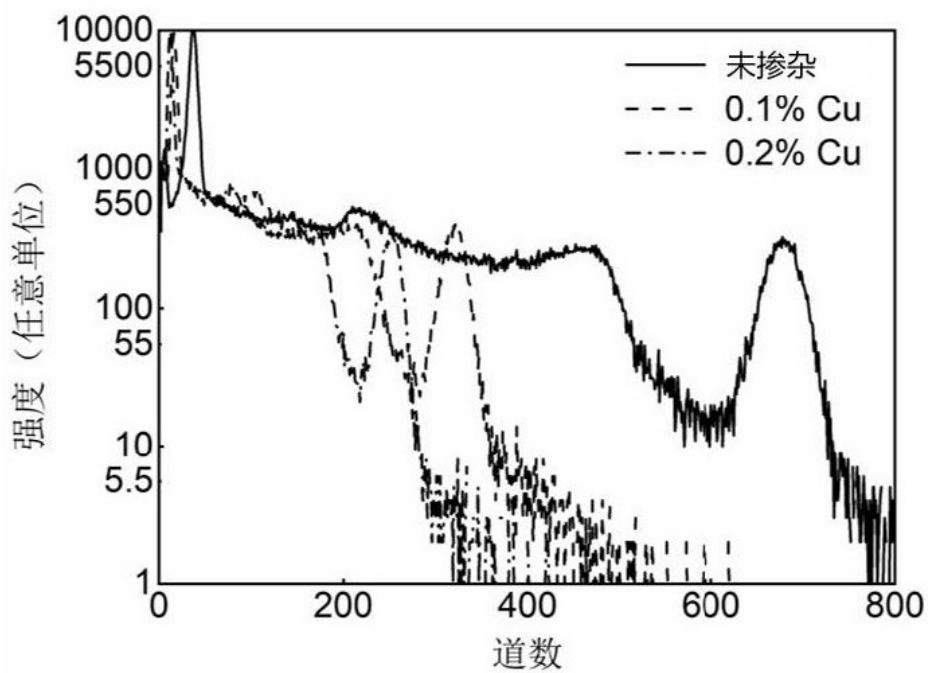


图 10

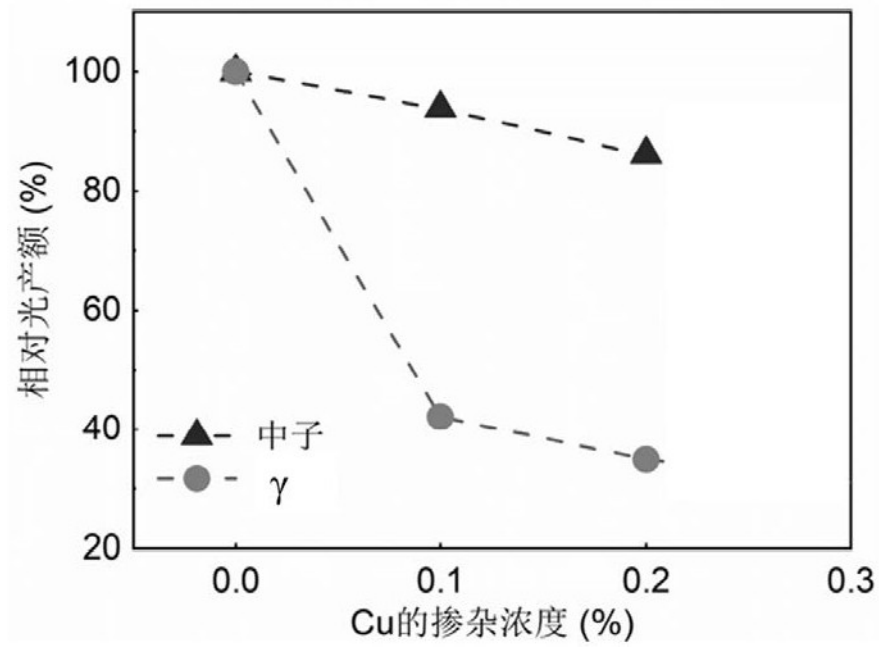


图 11

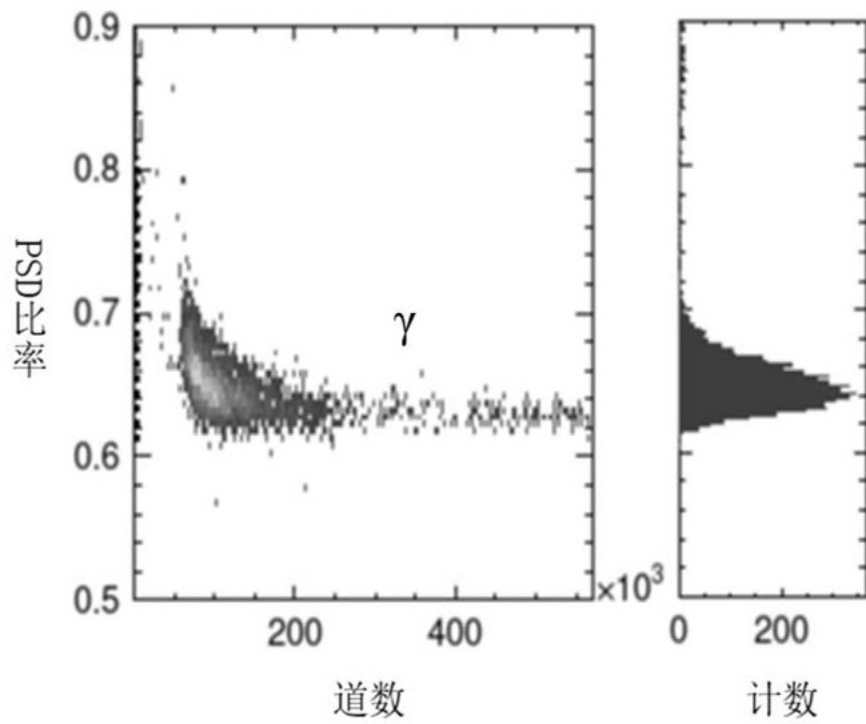


图 12