

瞬态核诊断闪烁探测技术研究进展*

刘林月¹⁾ 万鹏颖²⁾ 欧阳晓平^{1,3)†}

(1)西北核技术研究所,强脉冲辐射环境模拟与效应国家重点实验室,710024,陕西西安;
(2)西安交通大学微电子学院,710049,陕西西安; (3)北京师范大学核科学与技术学院,100875,北京)

摘要 瞬态核诊断是人们了解和把握核反应动作过程及其性质、机理规律的重要手段,在核反应特性研究、核能应用、国家核安全等领域都具有重要应用价值.本文主要介绍近年来在核诊断研究领域发展的 ZnO:Ga、Yb:YAG 超快无机闪烁体、金属有机框架闪烁体和金属卤化物钙钛矿闪烁体的研究状况,包括这些新型闪烁体材料的生长、辐射响应特性、X/γ 射线/中子探测、成像应用研究及光子晶体技术等,同时对这些新材料、新技术在瞬态核反应诊断中的应用前景进行了展望.相关内容对脉冲辐射探测技术研究、闪烁探测技术研究和瞬态核反应诊断研究等有一定参考价值.

关键词 瞬态核诊断;闪烁体;快响应;X/γ 射线;中子;光子晶体

中图分类号 TL81

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022245

0 引言

瞬态核诊断通常是通过探测核反应过程释放的脉冲中子、γ 射线、X 射线等辐射粒子信息,即通过探测准确获取这些核反应发射的辐射粒子的时间、能量、强度等特征信息,进而对核反应的过程及其性质、机理规律进行诊断.因此,在核诊断研究中,发展高探测灵敏度、高能量分辨、高时间分辨、高空间分辨、高信噪比的探测技术是核反应过程研究必须解决的基础科学问题^[1-3].

闪烁探测是瞬态核诊断的核心手段之一.它对瞬态辐射场的探测,先是由辐射场释放的中子、γ 射线、带电粒子等辐射对闪烁体中的原子分子进行激发,使其发射荧光光子,这些荧光光子再由光电器件收集并转换为脉冲电信号,从而对辐射场特性进行诊断.在闪烁探测过程中,由于闪烁体对不同射线粒子具有不同的响应,以及探测过程有辐射粒子-荧光光子,荧光光子在光电器件产生次级电子等两级放大过程,因此,闪烁探测方法是实现高探测效率、高灵敏度及单光子探测的重要选择.目前在暗物质探测、中微子探测、核医学成像和 X 射线无损检测、正电子发射断层扫描、高能物理实验、混合场粒子甄别以及强脉冲辐射诊断中均获得了成功应用^[1-4].

在闪烁探测中,辐射信号通过闪烁体材料转换为

荧光信号,荧光信号通过光电器件收集并转换为输出电信号.当射线粒子进入闪烁体并与闪烁体材料发生相互作用时,射线能量被转移到闪烁材料中,这些能量被闪烁体中的原子分子吸收,导致激发并发出荧光.由此可见,闪烁体的性能在一定程度上决定着对辐射信号的探测能力和信号输出性质,是实现闪烁探测的基础和关键.人们在 20 世纪 50—60 年代先后发现了无机闪烁体、有机单晶闪烁体、塑料和液体闪烁体,闪烁体材料的发展不断推动着辐射探测技术的发展进步^[5-6].同时,瞬态核诊断对闪烁体材料也提出了越来越高的性能要求:用于飞行时间能谱和脉冲时间探测时要求具有快时间响应(零点几~几十 ns),用于低强度辐射探测时要求具有高的荧光产额,用于中子直接探测时则要求富含 H、⁶Li、¹⁰B 等元素,用于辐射成像时要求均匀且大面积的闪烁成像屏.研发具有更快时间响应、更高光产额的闪烁体材料对瞬态核诊断技术发展非常重要.本文主要介绍近年来新发展的快时间响应的氧化锌(ZnO:Ga)宽禁带半导体、掺铋钇铝石榴石(Yb_{3x}Y_{3(1-x)}A₁₅O₁₂, Yb:YAG)闪烁体、金属有机框架(MOF)闪烁体、富含氢的金属卤化物钙钛矿闪烁体及新的增强闪烁体光提取效率的光子晶体技术,展望了其在瞬态核诊断中的应用前景.

* 国家自然科学基金资助项目(12050005, 11922507);科技部重点研发计划青年科学家资助项目(2021YFB3201000);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2021NTST14)

作者简介:刘林月(1983—),副研究员.研究方向:核科学与技术. E-mail: liulinyue@nint.ac.cn

† 通信作者:欧阳晓平(1961—),研究员,中国工程院院士.研究方向:核物理、材料、能源. E-mail: oyxp2003@aliyun.com

收稿日期:2022-08-04

1 瞬态核诊断闪烁探测原理及核心要求

瞬态核反应诊断有时主要关注脉冲快中子和脉冲 X/γ 射线探测,其探测原理如图 1 所示.

在快中子探测中,中子主要通过核反冲法(氢核)、核反应法(${}^6\text{Li}/{}^{10}\text{B}$)和核裂变法(${}^{235}\text{U}$ 等)等将中子

转换为次级带电粒子或高带电裂变碎片,带电粒子动能传递给闪烁体,进而转换为荧光光子,实现对快中子的探测.在脉冲快中子探测时,快中子与闪烁材料的作用概率(与 H、 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^{10}\text{B}$ 、裂变物质的含量等有关)、闪烁体的荧光产额、发光衰减时间等参数都是非常关键的参数.

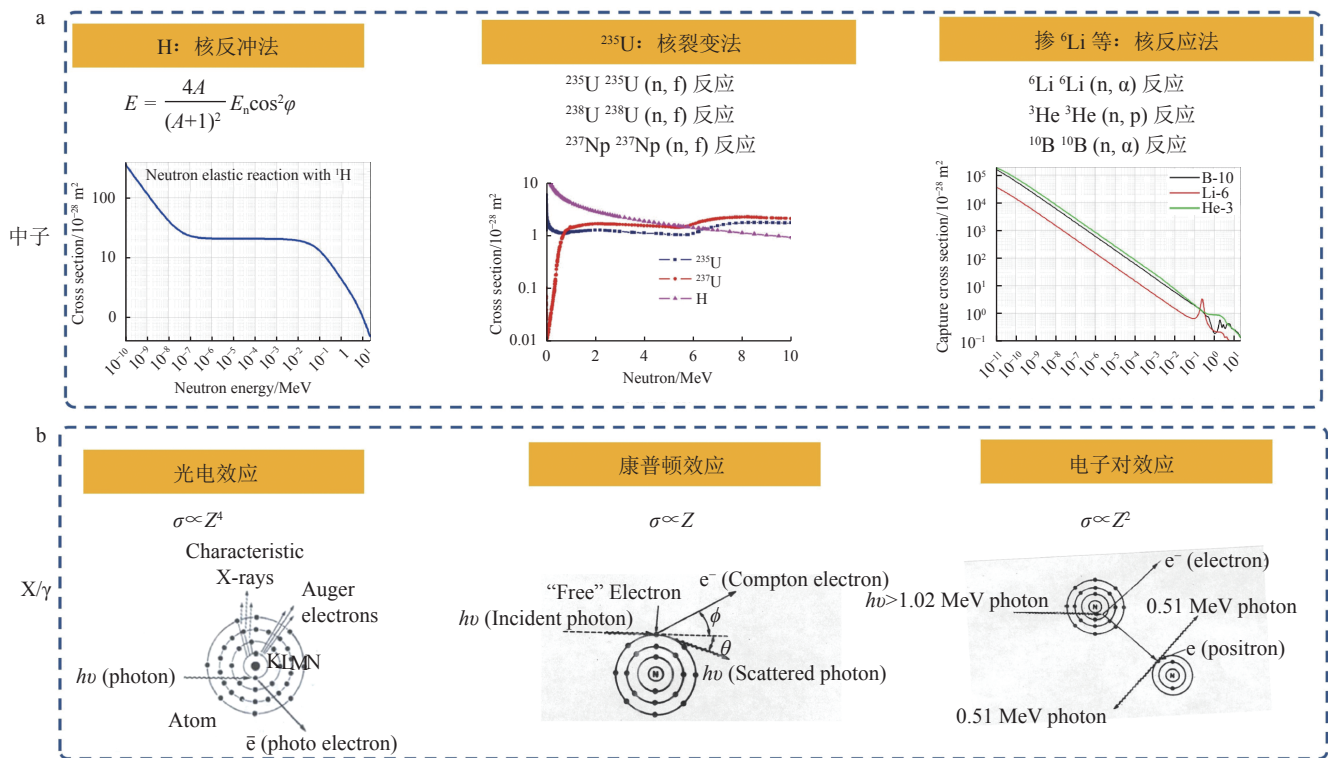


图 1 瞬态核反应诊断快中子(a)和 X/γ 射线(b)的探测原理

在脉冲 X/γ 射线探测中,射线粒子主要通过光电效应、康普顿效应和电子对效应产生高能电子,高能电子的部分能量传递给闪烁体,引起闪烁体发光,进而实现对 X/γ 射线的探测.闪烁材料的等效原子序数与射线作用截面呈正相关,因此材料的等效原子序数、闪烁体的光产额、发光衰减时间是其用于脉冲 X/γ 射线探测关心的核心参数.

综上所述,瞬态核诊断对闪烁材料的核心要求是:对快中子、X/γ 射线高灵敏,且具有高荧光产额和快发光衰减时间;研究并发展更快、更亮的新型闪烁体材料,是推动瞬态核诊断技术发展的前沿方向和有效途径.

2 超快无机闪烁体

无机闪烁体具有较高的等效原子序数,部分材料可实现高达几万 MeV^{-1} 的理想光产额,常用于 X/γ 射线探测及成像中.但传统的无机闪烁体发光衰减时间通常较慢(多数材料存在发光慢成分),衰减时间大

都 > 20 ns,很难满足几 ns 甚至更快的脉冲辐射探测要求.近年来,高速发展的 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 等新型无机闪烁体具有更快衰减时间,可实现几 ns、甚至零点几 ns 的超快脉冲响应特性,为瞬态核诊断提供了新的选择.表 1 是部分常见无机闪烁体的辐射响应特性^[7-8].

2.1 ZnO : Ga 闪烁体 瞬态核诊断要求闪烁体对辐射响应速度快(快衰减时间),这是准确获得快脉冲辐射时间谱、飞行时间法中子能谱等的前提.目前,绝大部分闪烁体都存在衰减时间慢成分难以去除的问题,导致闪烁探测方法的时间精度不理想.研究发现,新型无机闪烁体 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 是一种没有慢衰减时间成分且响应速度可以达到零点几 ns 的超快闪烁体(表 1),它在零点几~几 ns 级快辐射探测领域具有不可替代的作用.

$\text{ZnO}:\text{Ga}$ 闪烁体材料采用高温-高压水热法生长,目前国内用多晶 ZnO 和 Ga_2O_3 作为原料,实现了高品质单晶生长,晶体加工抛光后可获得直径 >

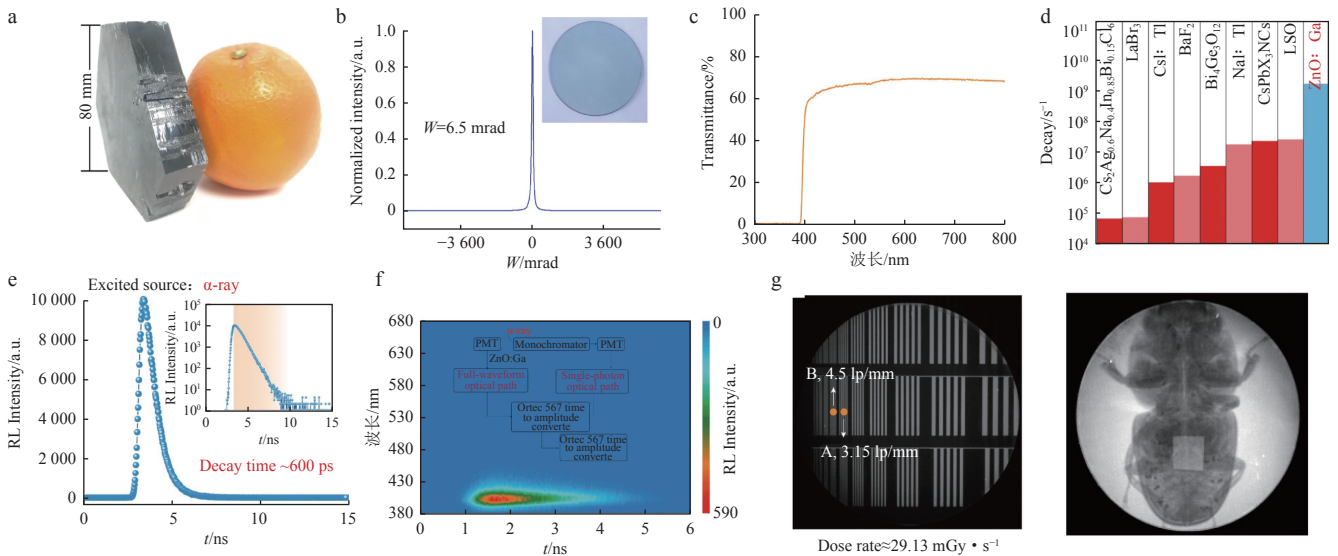
表 1 常见无机闪烁体的辐射响应特性^[7-8]

参数	ZnO : Ga	Yb : YAG	BaF ₂	LYSO : Ce	YAP : Ce	YSO : Ce
密度/(g · cm ⁻³)	5.67	4.56	4.89	7.40	5.35	4.44
熔点/°C	1975	1940	1280	2050	1870	2070
Z _{eff}	27.7	30.0	51.6	64.8	31.9	33.3
(dE/dX)/(MeV · cm ⁻¹)	8.42	7.01	6.52	9.55	8.05	6.57
发光波长 /nm	380	330	300/220	420	370	420
折射率	2.10	1.83	1.50	1.82	1.96	1.78
光产额/MeV ⁻¹	2000	1100	8000	30000	12000	24000
衰减时间/ns	<1	3/0.41	600/0.6	40	91/25	75

7.5 cm 的 ZnO 单晶超快闪烁屏(图 2-a). ZnO : Ga 闪烁体通常为载流子密度 >10¹⁹ cm⁻³ 的 n 型半导体材料, 结晶品质较高, 其 X 射线单晶衍射摇摆曲线峰半高宽仅 6.5 mrad, 光学吸收边在 380 nm 附近(带隙 3.2 eV)^[9-10] (图 2-b).

研究发现^[11]: ZnO : Ga 的辐射激发光谱中心为 390~400 nm, 随着掺杂浓度的变化可实现发射波长调控(图 2-c); 对 α 粒子发光衰减时间介于零点几~几

ns 之间(~0.6 ns), 特别值得注意的是, 它可以获得高达 4 个量级的指数衰减特性, 这对实现高时间分辨的核反应过程特征诊断尤为重要(图 2-d、f); 在 α 粒子激发下, 相对光产额比商用塑料闪烁体 EJ228 低约 1/2 倍; 发光衰减时间可通过调节载流子浓度来实现调控, 载流子浓度越高, 发光衰减时间越短; 可实现超快辐射成像, 最优空间分辨率可以达到 4.5 lp · mm⁻¹, 可获得昆虫标本的清晰图像(图 2-g).

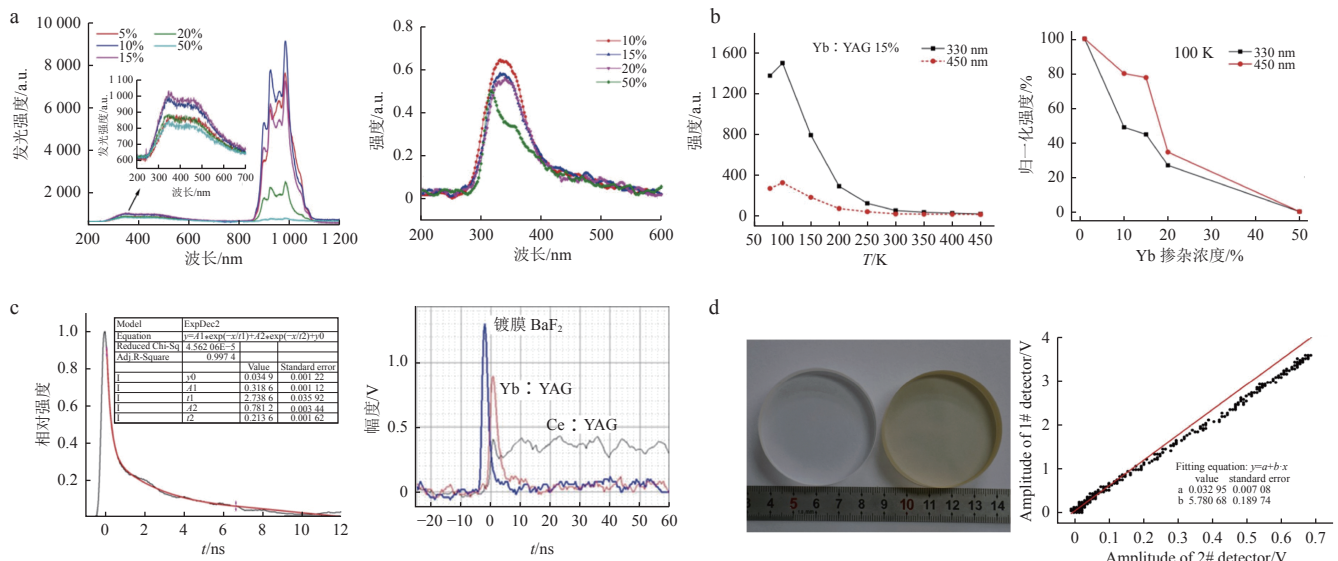


a. ZnO : Ga 本征单晶^[12]; b. XRD 表征结果; c. 透射谱; d. 常见无机闪烁体发光衰减特性; e. 激光和辐射激发下的发光衰减时间; f. 时间分辨发射光谱; g. X 射线成像^[11].

图 2 ZnO : Ga 闪烁体材料特性

2.2 Yb : YAG 闪烁体 Yb : YAG 晶体曾被广泛应用于固体激光器中. 1997 年 Raghavan^[13] 将其用于中微子探测, 近年来它作为一种超快无机氧化物闪烁体而备受关注. Yb : YAG 可获得几 ns 甚至零点几 ns 的超快时间响应性能, 是目前已知时间响应最快的无机闪烁体材料之一^[14].

Yb : YAG 的阴极射线激发发光光谱有 2 个发光波段(图 3-a): 一个位于 250~600 nm 的紫蓝光发光波段, 峰值为 330 nm; 另一个位于 850~1100 nm 的红外发光波段, 具有多个发光峰. 光输出和衰减时间与温度、掺杂浓度、Na⁺及 Ba²⁺离子共掺等密切相关. 紫光发光峰的发光强度随着 Yb 原子掺杂浓度的增加而降



a. 阴极射线发光光谱和室温 X 射线激发光谱; b. 发光强度随温度变化(15%)及 100 K 下随掺杂浓度变化; c. 发光衰减时间和对亚纳秒快脉冲 X 射线响应波形; d. γ 射线辐照前后晶体颜色变化及 γ 射线注量率线性响应上限。

图 3 Yb:YAG 超快无机闪烁体辐射响应特性^[18-19]

低, Yb:YAG(10%)的发光强度最高(图 3-b)^[15-17]. 在脉冲 γ 射线激发下 Yb:YAG(10%)存在发光衰减时间为 0.2~0.3 ns 和 2.0~3.0 ns 的 2 种发光成分, 响应上升时间 < 0.4 ns, 脉冲响应半高宽约 3.2 ns; 在 266 nm 脉冲激光激发下, Yb:YAG 晶体的光致发光衰减时间约为 0.41 ns^[14](图 3-c). 研究发现, Yb:YAG 晶体对 γ 射线注量率线性响应上限约为 $9.1 \times 10^{18} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于目前的 CeF_3 ($2.1 \times 10^{18} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 闪烁体. 在受到 γ 射线辐照后, 晶体颜色会发生变化(无色变为淡黄色)、光输出会显著降低(降低至初始值的 63%)(图 3-d), 晶体性能退化可归因于辐照引入的氧空位缺陷和 Yb^{2+} ^[18-19].

Yb:YAG 由于具有超快辐射响应特性, 在快脉冲 X/ γ 射线探测、太阳中微子探测、脉冲辐射成像和核反应动力学诊断等领域具有潜在的应用前景. 但该类材料目前光输出较低、折射率较高、辐射探测应用时光提取效率低, 严重制约了在快脉冲辐射探测领域中的应用, 如何提升其光产额是未来该材料研究的重点。

3 超快有机无机闪烁体

传统闪烁体可分为有机闪烁体和无机闪烁体. 有机闪烁体, 包含茈、葱等有机单晶闪烁体、塑料闪烁体、液体闪烁体等, 此类闪烁体含氢量高、利于核反冲法实现快中子探测. 但此类闪烁体材料对快中子和重带电粒子存在显著的能量响应非线性, 制约了在快中子能量和强度高精度探测中的应用. 传统的无机闪烁体大都原子序数高, 对 X 射线和 γ 射线吸收系

数大, 多数为激活掺杂(Tl、Ce、Eu 等)的无机材料^[20-21], 用于中子探测的无机闪烁体主要通过 ^6Li 、 ^{10}B 和 ^{35}Cl 掺杂来实现, 但仍存在诸多不足, 如目前 n/ γ 甄别性能较好的闪烁晶体 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6(\text{Ce})$ (CLYC) 大尺寸、低成本的单晶生长技术仍未突破^[22-23]; $\text{LiF}/\text{ZnS}(\text{Ag})$ 和 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 不能制备成透明晶体, 其形态为不透明混合物, 极大降低了其光学性能^[24]; $\text{LiI}(\text{Eu})$ 极易潮解, 制约了其应用^[25]; 锂玻璃闪烁体容易发生发光淬灭、探测效率低^[26]; 硼锂共存的闪烁晶体 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的掺杂量和透明度仍需继续提升^[27], 同时上述用于中子探测的无机闪烁体发光衰减时间都不理想, 多数 > 100 ns, 不适用于瞬态核诊断应用. 因此研发对中子和 X/ γ 射线高灵敏、时间响应快、能量响应线性的新型闪烁体是瞬态核诊断闪烁探测技术研究的重点。

3.1 金属有机框架闪烁体 MOF 是一种过渡金属离子与有机配体(通常具有共轭结构)通过自组装形成的具有周期性网络结构的多孔晶体材料, 具有有机无机杂化的多变结构, 是一类新的闪烁体材料。

2009 年, Doty 等^[28] 利用茈有机闪烁体以二羧酸结构与锌离子 (Zn^{2+}) 配位获得了第一个 MOF 闪烁体, 并且成功用于质子、 β 、 γ 等辐射探测. 近年来, 多种葱、萘结构的配体和多种金属离子(Tm、Eu、Er、Zr、Pb 等)都被用于研发新型 MOF 闪烁体, 展现出良好的 X 射线吸收能力、短衰减寿命和良好的材料稳定性^[29-33]. 特别是 2021 年, Perego 等^[34] 报道了一种具有超快辐射响应特性的 MOF 纳米晶体复合材料, 其结构如图 4 所示, 包含锆氧羟基簇、高原子序数金属连接节点、与 9, 10-二苯基葱以纳米距离有序排列的

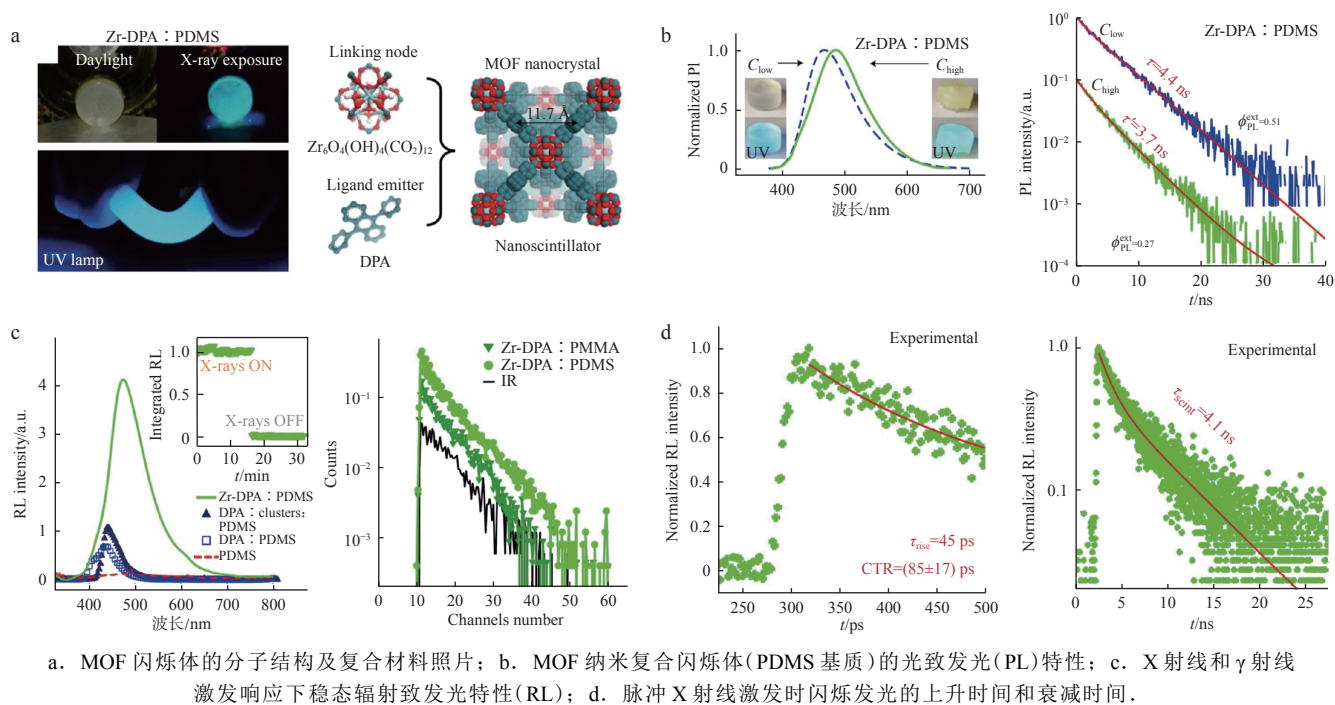


图 4 MOF 纳米晶体复合塑料闪烁体^[34]

配体。复合材料可选择 PDMS 为基质。在 405 nm 激光激发下, 复合材料 PL 呈现蓝色荧光, 发光波长最大值为 464 nm, 量子产率为 0.51, 辐射荧光寿命为 4.4 ns。该类材料暴露于 5.5 kGy 的 X 射线辐照剂量下, RL 发光特性衰减 < 10%, 光产额约 (1160 ± 350) MeV⁻¹。超快脉冲响应时间实验结果表明, Zr-DPA:PDMS 纳米晶复合材料对快脉冲 X 射线获得了 45 ps 的响应上升时间和 4.1 ns 的响应衰减时间。

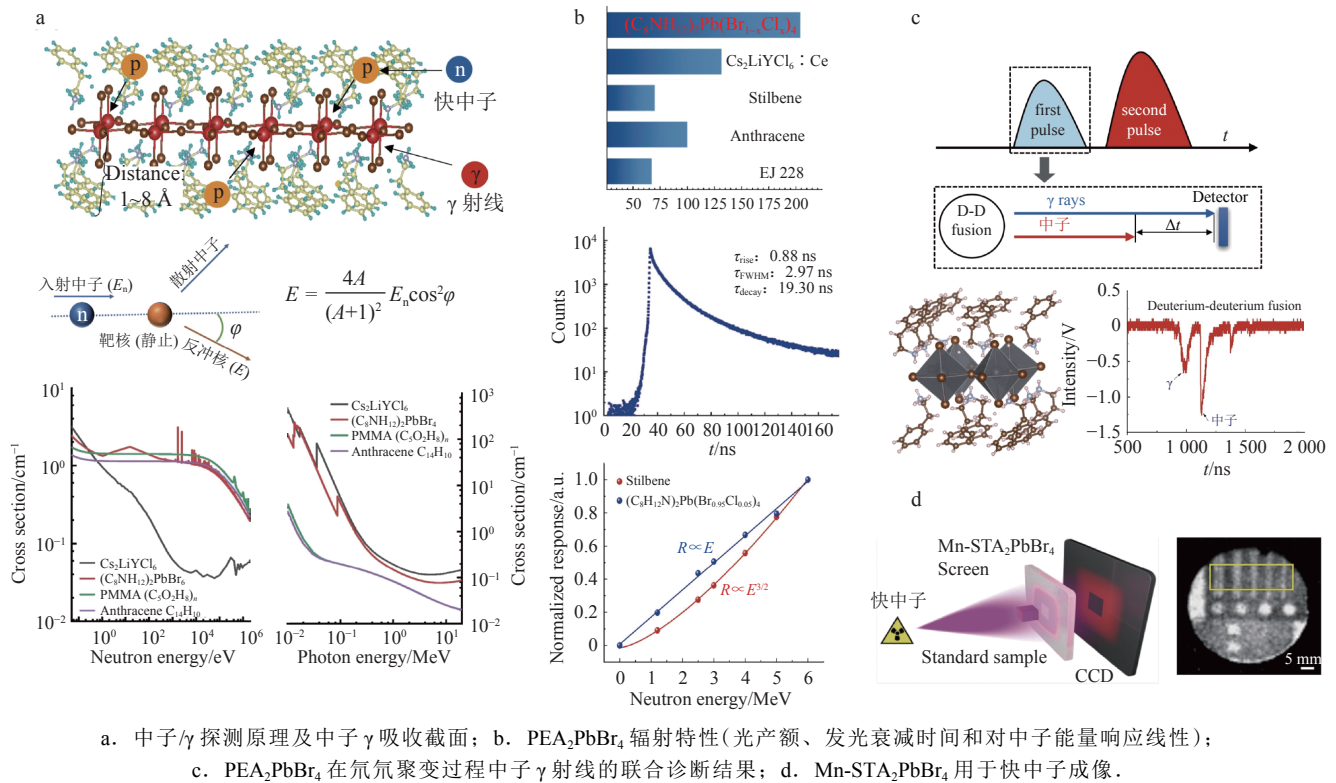
目前, MOF 闪烁体成功突破了传统闪烁体时间响应不理想的限制, 可实现百 ps 内超快时间响应能力。同时由于 MOF 材料的可设计性极强, 无论是金属离子和有机配体的多样化选择, 特定功能基团和客体分子的选择性引入, 还是多变的配位模式和配位结构, 都决定了 MOF 材料具有大量可能的结构和组成, 实际应用中可根据特定应用需求设计与探索新材料。因此 MOF 有望发展成为具有辐射甄别功能、超快响应特性的新型闪烁体材料, 也可为高分辨辐射成像等提供新的选择。

3.2 钙钛矿闪烁体 近年来金属卤化物钙钛矿在辐射探测领域引起了极大的关注, 相比于传统辐射探测材料, 它具有有效原子序数高、 $\mu\tau$ 值大、缺陷容忍度好、易获得、低成本等优势, 适用于 X/γ 射线探测及成像, 可获得高灵敏度、低检测限、高探测效率、高能量分辨率等优点^[35-37], 但在中子探测领域研究甚少。理想的中子探测材料应具备高的中子作用截面、短的衰减时间、高的光产额、较好的抗辐照能力等,

而有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料可同时实现富含氢、强辐射致发光、快衰减时间, 在脉冲中子探测中展现出独特优势, 有望发展成为一类新的中子探测闪烁体。

目前这类材料可通过富含氢(高氢原子密度)用核反冲法实现快中子探测, 也可通过材料中掺杂 ⁶Li 利用核反应法实现热中子探测^[38]。二维有机-无机杂化钙钛矿闪烁体 PEA₂PbBr₄ 等有效结合含氢有机阳离子和重的金属卤素骨架, 无机组分和有机组分之间通过空间限域和介电限域组成强限域量子阱结构, 实现快衰减时间(脉冲响应上升时间 0.88 ns)及高光效率(光产额 > 30 000 MeV⁻¹)。目前 PEA₂PbBr₄ 利用溶液生长法, 已经成功获得了厘米级高品质闪烁单晶, 材料基本具备实际应用价值。PEA₂PbBr₄ 的中子和 γ 射线吸收截面大, 相对光产额可达塑料闪烁体 EJ228 的 2 倍, 辐射致激发波长约 440 nm, 对快脉冲辐射响应半高宽 < 3.0 ns, 对中子具有良好的能量响应线性, 可实现氦氖聚变过程中子-γ 射线的联合诊断, 且具备一定的中子-γ 波形甄别能力^[39](图 5-a~c)。最近国内报道了 Mn-STA₂PbBr₄ 中子闪烁屏(图 5-d), 获得了 9.51 × 10²⁸ m⁻³ 的氢原子密度和 58.58% 的 PL 量子效率, 在快中子成像中实现了 0.5 lp · mm⁻¹ 的空间分辨率^[40]。

这类新型闪烁体解决了传统闪烁体难以实现中子、γ 射线同时高灵敏且快响应速度的问题, 有望发展成为一类新的脉冲混合辐射场诊断闪烁体材料和

图 5 有机-无机杂化钙钛矿闪烁体^[39-40]

中子成像屏材料。研究并探索具有更好辐射响应性能的新材料、发展更大尺寸单晶的生长技术、新的复合材料制备技术,将是该类闪烁体材料后续研究的重点。

4 光子晶体技术

人们长期致力于研发“更好的闪烁体材料”,希望光产额更高、时间响应更快、空间分辨率和能量分辨率更高,以促进闪烁探测技术的进步,如在医学成像领域较亮的闪烁体可以实现低剂量 X 射线成像,利于减少对患者的潜在伤害。

在辐射探测中,由于受全反射的影响,仅有部分闪烁光可以从闪烁体内部出射,以一个折射率为 2 的闪烁体为例,计算发现仅有 6.7% 的光能从闪烁体的表面出射;同时由于从闪烁体表面出射的闪烁光无特定取向特征,仅有部分闪烁光能进入光电探测器,在实际探测应用中未进入光电探测器的光子对探测信号没有贡献。实现闪烁体光提取效率的提升、发光方向及性能的调控是闪烁探测技术面临的核心技术挑战。

2008 年, Kronberger 等^[41]提出了一种闪烁体性能提升方法——光子晶体技术,该方法已成功用于无机闪烁体、塑料闪烁体等的光提取效率优化、辐射致发光性能调控中。Roques-Carnes 等^[42]将闪烁材料与纳米光子结构集成,实现了辐射发光的增强和闪烁光

谱、角度和偏振特性的调控。

光子晶体是介电常数呈周期性空间分布的材料,一般可以分为 1 维、2 维和 3 维光子晶体。光子晶体人工微结构本质上是通过调控色散关系和光学模式的态密度,实现闪烁体宏观发光特性的优化。

光子晶体可提升闪烁体的光提取效率。光子从高折射率材料进入低折射率材料时,光子动量会发生变化,但平行于界面方向的动量 k_{\parallel} 是守恒的。随着入射角的增加, k_{\parallel} 不断增加,当 k_{\parallel} 增加到低折射率材料中的动量极限时,由于动量守恒,光子无法再从折射率大的材料中出射,从而产生全反射现象。因此可以通过减少平行于界面方向的动量打破全反射的限制,提高光提取效率。(图 6-a)通过自组法和原子层沉积技术可在 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 闪烁体上制备由二维球壳阵列构成的光子晶体(芯层材料是聚苯乙烯,壳层材料是 TiO_2),当壳层的厚度为 90 nm 时,闪烁体的光提取效率增强了 149% (图 6-b)^[43]。在 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 闪烁体上通过纳米光子晶体可将发光性能提升 9.1 倍(图 6-c)^[42]。利用软 X 射线光刻和原子层沉积方法在 BGO 闪烁体上制备二维光子晶体结构,能使闪烁体的光提取效率增强 95.1%^[44]。

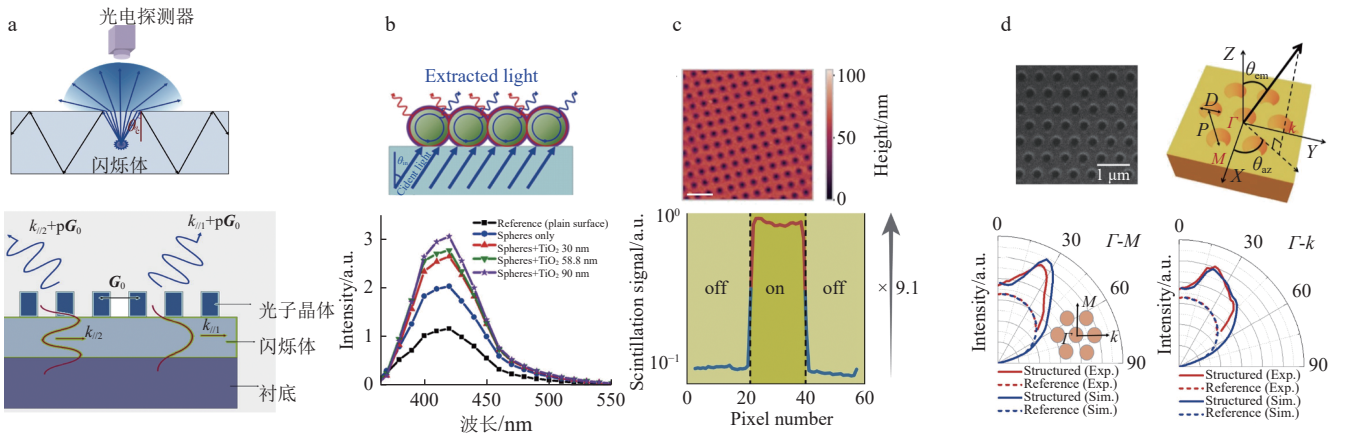
光子晶体可调控闪烁光的方向。在闪烁体的表面引入光子晶体后,当闪烁光入射时,其动量会发生改变。闪烁体内产生的光子动量为 $k_{\parallel/\text{m}}$,在光子晶体的作

用下, 变为 $k_{//m} + p\mathbf{G}_0$, 其中 \mathbf{G}_0 是光子晶体的倒格矢. 当满足条件 $|k_{//m} + p\mathbf{G}_0| < 2\pi/\lambda$ 时, 闪烁光就可以从闪烁体内出射. 出射的闪烁光的角度为 θ_{cm} , 出射光的角度能够被光子晶体调控. 在塑料闪烁体上利用纳米压印的方法制备光子晶体结构可将发光在 Γ - M 取向上集中在 25° , 在 Γ - k 取向上集中在 20° , 见图 6-d^[45].

光子晶体可实现闪烁探测系统性能的提升. 如选择表面具有波长尺度光子晶体的塑料闪烁体, 可实现定向发光增强, 提升塑料闪烁体的中子探测能力, 该方法可以与传统的耦合方法相结合, 实现闪烁薄膜快中子探测系统的中子响应性能提升(图 7-a)^[46]. 光子晶体可实现闪烁探测系统时间分辨能力提升, LYSO : Ce 引入密堆积的二维聚苯乙烯微球光子晶体后, 时间分辨率由 892 ps 提升到 725 ps, 系统时间分辨率提高了

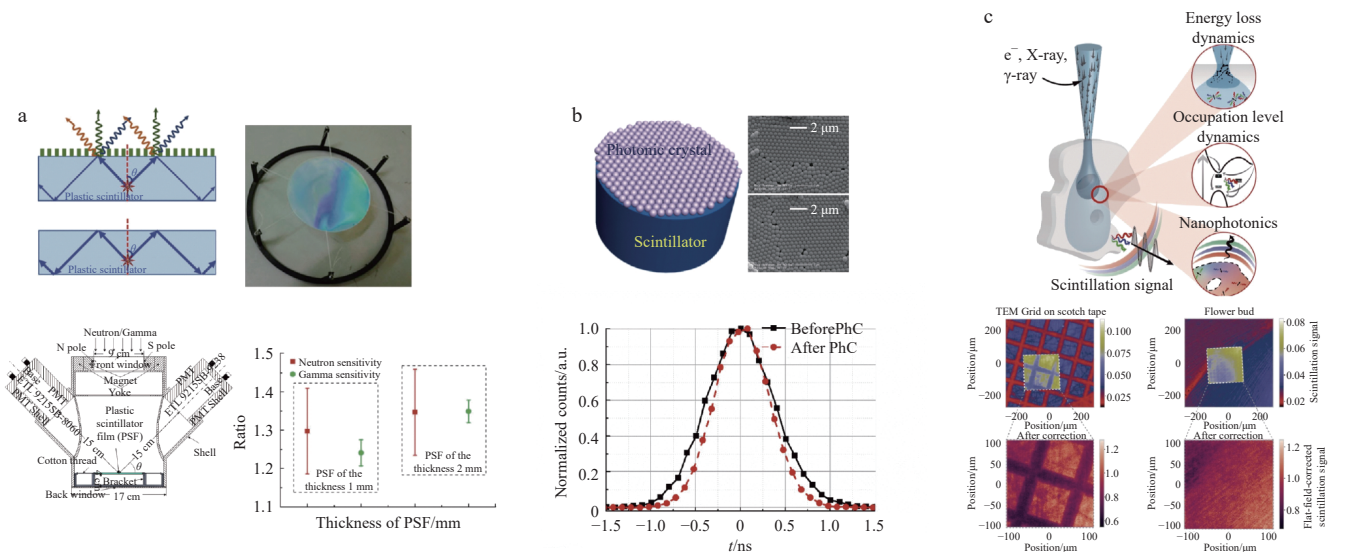
18.7%(图 7-b)^[47]. 光子晶体技术在 X 射线扫描成像中成功将闪烁发光增强约 2.3 倍, 实现了图像亮度显著提升(图 7-c)^[42]. 这在 X 射线成像中可降低获得一定图像亮度所需的 X 射线剂量, 在成像中利于更快的扫描速度, 利于降低人体 X 射线成像剂量, 有效降低患者因辐射而导致癌症的风险.

近年来新发展的多种新型超快闪烁体, 如 ZnO : Ga、Yb : YAG、MOF 等光产额都未突破 4000 MeV^{-1} , 有机-无机钙钛矿闪烁体单晶折射率较高、光提取效率仍有较大提升空间, 因此, 利用光子晶体技术探索提升此类新型闪烁体材料的光产额对瞬态核诊断探测技术发展意义重大. 钙钛矿闪烁体材料易潮解、不耐高温, 发展基于干法刻蚀、转移和低温制备的光子晶体新工艺, 对发展新的瞬态核诊断技术和瞬态辐射成



a. 光子晶体光提取优化原理; b. LYSO : Ce 闪烁体上制备二维球壳阵列光子晶体^[45]; c. YAG : Ce 闪烁体上的纳米光子晶体^[42]; d. 塑料闪烁体上利用纳米压印的方法制备光子晶体^[45].

图 6 光子晶体技术实现闪烁体光提取效率提升



a. 使用光子晶体的塑料闪烁体、闪烁探测系统中子灵敏度和 γ 灵敏度增强比^[46]; b. LYSO : Ce 引入密堆积的二维聚苯乙烯微球构成的光子晶体对时间分辨优化^[47]; c. 纳米光子闪烁体在 X 射线扫描成像中实现闪烁发光增强及图像亮度提升^[42].

图 7 光子晶体技术实现闪烁探测系统性能提升

像技术非常重要。

5 结论

本文简要介绍了超快时间响应的无机闪烁体 ($\text{ZnO} : \text{Ga}$ 、 $\text{Yb} : \text{YAG}$) 和新型有机无机杂化闪烁体 (MOF、钙钛矿闪烁体), 分析了闪烁材料生长、辐射响应特征、在 X/γ 射线/中子探测及成像中的最新进展; 介绍了光子晶体技术在辐射致发光衰减时间、光提取效率、闪烁光方向调控及闪烁探测系统性能提升方面取得的进展。基于这些新闪烁体材料和光子晶体技术可构建高性能的瞬态辐射场诊断探测系统, 可实现瞬态核反应过程时间分辨、能量分辨、位置分辨等核心诊断技术能力提升, 对脉冲辐射探测技术研究、闪烁探测技术研究和瞬态核诊断应用具有重要参考价值。在未来的瞬态核诊断闪烁体研究中, 探索并解决超快闪烁体光产额不理想、高品质大尺寸单晶量产难、部分材料易潮解等问题将是研究的重点。

6 参考文献

- [1] 汲长松. 核辐射探测器及其实验技术手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1990
- [2] 欧阳晓平. 低强度脉冲裂变中子探测技术研究[D]. 上海: 复旦大学, 2002
- [3] 刘庆兆. 脉冲辐射场诊断技术[M]. 北京: 科学出版社, 1994
- [4] 欧阳晓平, 刘林月. 电流型碳化硅探测器[J]. 原子能科学技术, 2019, 53(10): 1999
- [5] KUCKUCK R W. Semiconductor detectors for use in the current mode[R]. Livermore: Lawrence Radiation Laboratory, 1971
- [6] KUCKUCK R W, BERNESCU R, ZATZICK M R, et al. Response function and sensitivity of double-diffused silicon detectors in high γ -dose rate fields[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1966, 13(1): 111
- [7] 杨福家. 原子核物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1993
- [8] 胡华四. 脉冲射线测量技术[M]. 西安: 西北核技术研究所, 2000
- [9] LIN W W, CHEN D G, ZHANG J Y, et al. Hydrothermal growth of ZnO single crystals with high carrier mobility[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(10): 4378
- [10] LIN W W, DING K, LIN Z, et al. The growth and investigation on Ga-doped ZnO single crystals with high thermal stability and high carrier mobility[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(10): 3338
- [11] LIN R C, ZHU Y M, CHEN L, et al. Ultrafast (600 ps) α -ray scintillators[J]. Photonix, 2022, 3: 9
- [12] ZHENG W, LIN R C, ZHANG D, et al. Vacuum-ultraviolet photovoltaic detector with improved response speed and responsivity via heating annihilation trap state mechanism[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(21): 1442
- [13] RAGHAVAN R S. New prospects for real-time spectroscopy of low energy electron neutrinos from the Sun[J]. Physical Review Letters, 1997, 78(19): 3618
- [14] 李忠宝, 唐登攀, 张建华, 等. 两种掺 Yb^{3+} 闪烁晶体光致激发时间性能的实验研究[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(5): 608
- [15] GUERASSIMOVA N, GARNIER N, DUJARDIN C, et al. X-ray excited charge transfer luminescence of ytterbium-containing aluminium garnets[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 339(3/4): 197
- [16] GUERASSIMOVA N, GARNIER N, DUJARDIN C, et al. X-ray-excited charge transfer luminescence in $\text{YAG} : \text{Yb}$ and YbAG [J]. Journal of Luminescence, 2001, 94/95: 11
- [17] GUERASSIMOVA N, DUJARDIN C, GARNIER N, et al. Charge-transfer luminescence and spectroscopic properties of Yb^{3+} in aluminium and gallium garnets[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2002, 486(1/2): 278
- [18] 张侃. $\text{Yb} : \text{YAG}$ 晶体脉冲辐射特性及应用研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2019
- [19] ZHANG K, HU H S, SONG Z H, et al. Experiment investigation on pulsed gamma-ray fluence rate effect on Yb-doped yttrium aluminum garnet scintillator[J]. Review of Scientific Instruments, 2021, 92(6): 063304
- [20] DUJARDIN C, AUFRAY E, BOURRET-COURCHESNE E, et al. Needs, trends, and advances in inorganic scintillators[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2018, 65(8): 1977
- [21] VAN EIJK C W E. Inorganic scintillators for thermal neutron detection[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2012, 59(5): 2242
- [22] COMBES C M, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, et al. Optical and scintillation properties of pure and Ce^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$ and $\text{Li}_3\text{YCl}_6 : \text{Ce}^{3+}$ crystals[J]. Journal of Luminescence, 1999, 82(4): 299
- [23] HIGGINS W M, GLODO J, SHIRWADKAR U, et al. Bridgman Growth of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6 : \text{Ce}$ and ^6Li -Enriched $\text{Cs}_2^6\text{LiYCl}_6 : \text{Ce}$ crystals for high resolution gamma ray and neutron spectrometers[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(8): 1216
- [24] NAKAMURA T, OHZU A, TOH K, et al. Neutron-sensitive $\text{ZnS}/^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ ceramic scintillator detector as an

- alternative to a ^3He -gas-based detector for a plutonium canister assay system[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2014, 763: 340
- [25] SYNTFELD A, MOSZYNSKI M, ARLT R, et al. $\text{LiI}(\text{Eu})$ in neutron and gamma-ray spectrometry: a high sensitive thermal neutron detector[J]. *IEEE Symposium Conference Record Nuclear Science*, 2004, 3: 1545
- [26] FIRK F W K, SLAUGHTER G G, GINTHER R J. An improved ^6Li -loaded glass scintillator for neutron detection[J]. *Nuclear Instruments and Methods*, 1961, 13(61): 313
- [27] PARK K S, AHN J K, KIM D J, et al. Growth and properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals doped with Cu, Mn and Mg[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 249(3/4): 483
- [28] DOTY F P, BAUER C A, SKULAN A J, et al. Scintillating metal-organic frameworks: a new class of radiation detection materials[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(1): 95
- [29] PERRY J J, FENG P L, MEEK S T, et al. Connecting structure with function in metal-organic frameworks to design novel photo-and radioluminescent materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(20): 10235
- [30] LI J M, LI R, LI X. Construction of metal-organic frameworks (MOFs) and highly luminescent $\text{Eu}(\text{III})$ -MOF for the detection of inorganic ions and antibiotics in aqueous medium[J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20(34): 4962
- [31] WANG C, VOLOTSKOVA O, LU K D, et al. Synergistic assembly of heavy metal clusters and luminescent organic bridging ligands in metal-organic frameworks for highly efficient X-ray scintillation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(17): 6171
- [32] 张鹏. 中子探测用 $\text{Ce}^{3+}:\text{Cs}_2\text{LiLa}_x\text{Y}_{1-x}\text{Cl}_6$ 晶体生长及其闪烁性能研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2018
- [33] RODNYI P A. Core-valence luminescence in scintillators[J]. *Radiation Measurements*, 2004, 38(4/5/6): 343
- [34] PEREGO J, VILLA I, PEDRINI A, et al. Composite fast scintillators based on high-Z fluorescent metal-organic framework nanocrystals[J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(5): 393
- [35] HE Y H, STOUMPOS C C, HADAR I, et al. Demonstration of energy-resolved γ -ray detection at room temperature by the CsPbCl_3 perovskite semiconductor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(4): 2068
- [36] HE Y H, PETRYK M, LIU Z F, et al. CsPbBr_3 perovskite detectors with 1.4% energy resolution for high-energy γ -rays[J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(1): 36
- [37] CHENG S L, BEITLEROVA A, KUCERKOVA R, et al. Zero-dimensional $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskite single crystal as sensitive X-ray and γ -ray scintillator[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2020, 14(11): 2000374
- [38] XIE A Z, HETTIARACHCHI C, MADDALENA F, et al. Lithium-doped two-dimensional perovskite scintillator for wide-range radiation detection[J]. *Communications Materials*, 2020, 1: 37
- [39] XIA M L, NIU G D, LIU LY, et al. Organic-inorganic hybrid perovskite scintillators for mixed field radiation detection [J/OL]. *Infomat*, 2022[2022-08-03]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/inf2.12325>
- [40] ZHENG J X, ZENG Y, WANG J J, et al. Hydrogen-rich 2D halide perovskite scintillators for fast neutron radiography[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(50): 21302
- [41] KRONBERGER M, AUFRAY E, LECOQ P R. Improving light extraction from heavy inorganic scintillators by photonic crystals[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, 57(5): 2475
- [42] ROQUES-CARMES C, RIVERA N, GHORASHI A, et al. A framework for scintillation in nanophotonics[J]. *Science*, 2022, 375(6583): eabm9293
- [43] ZHU Z C, LIU B, ZHANG H F, et al. Improvement of light extraction of LYSO scintillator by using a combination of self-assembly of nanospheres and atomic layer deposition[J]. *Optics Express*, 2015, 23(6): 7085
- [44] ZHU Z C, WU S, XUE C F, et al. Enhanced light extraction of scintillator using large-area photonic crystal structures fabricated by soft-X-ray interference lithography[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(24): 463
- [45] CHEN X Y, LIU B, WU Q, et al. Enhanced light extraction of plastic scintillator using large-area photonic crystal structures fabricated by hot embossing[J]. *Optics Express*, 2018, 26(9): 11438
- [46] RUAN J L, OUYANG X P, LIU B, et al. Enhanced performance of a pulsed neutron detector by the plastic scintillator with a photonic crystal[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2018, 89(12): 123306
- [47] LIU J L, LIU B, ZHU Z C, et al. Modified timing characteristic of a scintillation detection system with photonic crystal structures[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(5): 987

New developments in scintillation detection technology for pulsed radiation detection

LIU Linyue¹⁾ WAN Pengying²⁾ OUYANG Xiaoping^{1, 3)}

(1) State Key Laboratory of Intense Pulsed Radiation Simulation and Effect, Northwest Institute of Nuclear Technology, 710024, Xi'an, Shaanxi, China;

2) School of Microelectronics, Xi'an Jiaotong University, 710049, Xi'an, Shaanxi, China;

3) College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract Pulsed radiation detection is an important tool for understanding and grasping the processes, nature and mechanism of nuclear reactions. It has important applications in the fields of nuclear reaction characterization, nuclear energy applications and national nuclear security. In this paper, we present the research status of ZnO:Ga, Yb:YAG ultrafast inorganic scintillators, metal-organic framework scintillators and metal halide perovskite scintillators, which have been developed in the field of pulsed radiation detection in recent years. The growth, radiation response characteristics, X-ray/ γ -ray/neutron detection, imaging applications and photonic crystal technology of these scintillator materials are covered. The prospects for the application of these new materials and techniques in pulsed radiation detection are also presented. This mini-review will be useful for the study of pulse radiation detection technology, scintillation detection technology and transient nuclear diagnosis.

Keywords pulsed radiation detection; scintillator; fast response; X/ γ -radiation; neutron; photonic crystal

【责任编辑:武佳】

北京师范大学核科学与技术学院(欧阳晓平院士团队)廖斌课题组荣获中国辐射防护学会科学技术奖一等奖

2022年8月17—19日,中国辐射防护学会2021/2022年学术年会暨21世纪初辐射防护论坛第十九/二十次会议线上召开。会议对2021年度中国辐射防护学会科学技术奖进行了通报,其中北京师范大学核科学与技术学院(欧阳晓平院士团队)廖斌课题组参与的《基于光子晶体的闪烁探测技术创新》项目荣获科技进步一等奖,该项目以同济大学为第一完成单位,北京师范大学为第二完成单位、西北核技术研究

所第三完成单位。

核辐射探测具有重大科学意义,在国防、国民经济建设领域有重要的应用需求。基于光子晶体的荧光调控的辐射探测是一种新的技术。该项目突破和解决了闪烁体光子晶体荧光增强提取机理、设计方法、大面积光子晶体制备、性能表征及探测器研制等技术难题,大幅提升了闪烁体的荧光输出效率,形成了独特的光子晶体荧光调控闪烁探测技术能力。