

文章编号: 1000-7032(2021)11-1661-12

红光-近红外发光卤化物闪烁晶体研究现状

杨洁男¹, 闻学敏², 魏钦华^{1*}, 刘冬冬¹, 成双良², 吴云涛^{2*}, 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: 近年来,以雪崩二极管和硅光电倍增管为代表的高探测效率、长波敏感的硅基光探测器件技术得到快速发展,这使得具有红光-近红外发光特性的闪烁晶体材料逐渐受到关注。本文综述了红光-近红外发光金属卤化物闪烁晶体的发展历程,重点介绍了基于 Eu^{2+} - Sm^{2+} 能量传递的新型红光-近红外发光卤化物晶体的发光机理、闪烁性能和实现高效红光-近红外闪烁发光的材料选择原则,并从材料制备和探测器应用的角度分析了红光-近红外发光闪烁晶体发展所面临的问题。

关键词: 红光-近红外发光; 闪烁晶体; 光电转换器件; 金属卤化物; 核辐射探测

中图分类号: TB34 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210270

Current Status of Red and Near-infrared Emission Halide Scintillation Crystals

YANG Jie-nan¹, WEN Xue-min², WEI Qin-hua^{1*}, LIU Dong-dong¹,CHENG Shuang-liang², WU Yun-tao^{2*}, QIN Lai-shun¹

(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 Authors, E-mail: weiqinhua@cjl. edu. cn; ytwu@mail. sic. ac. cn

Abstract: In recent years, the technology of silicon-based photodetectors has developed rapidly, especially in avalanche diode and silicon photomultiplier tube, which present high quantum efficiency and high long-wavelength sensitivity. Therefore, the red and near-infrared luminescent scintillation crystals have been concerned. In this review, firstly, the development history of red and near-infrared emission halide scintillation crystals is summarized. Secondly, the scintillation properties and luminescence mechanism of Eu^{2+} - Sm^{2+} co-doped metal halide scintillation crystals are described in detail, and the selection principle for excellent red and near-infrared luminescence material is also discussed. Finally, from the viewpoint of both material preparation and detector development, the problems for red and near-infrared scintillators are analyzed.

Key words: red and near-infrared luminescence; scintillation crystal; photoelectric conversion device; metal halide; nuclear radiation detection

收稿日期: 2021-08-17; 修订日期: 2021-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(11975220, 51972291, 11975303); 上海市自然科学基金(20ZR1473900); 上海市高新技术领域项目(20511107400); 核探测与核电子学国家重点实验室项目(SKLPDE-KF-202110)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(11975220, 51972291, 11975303); Natural Science Foundation of Shanghai(20ZR1473900); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality(20511107400); State Key Laboratory of Nuclear Detection and Nuclear Power Electronics(SKLPDE-KF-202110)

1 引 言

闪烁探测器是一种将高能射线或高能粒子转换成低能光子(紫外、可见或红外)的探测装置,被广泛应用于核医学成像、国土安全、深空深海探索、高能物理等领域^[1-3]。多数应用领域都要求闪烁探测器具有优异的能量分辨率——即有效甄别放射性核素。闪烁探测器主要由闪烁体和光电探测器两部分构成。为实现探测器的高能量分辨率,除闪烁体本身需要拥有高闪烁效率和能量分辨率外,光电探测器也必须具有高量子效率,同时与闪烁体的发光波长良好地匹配。高能量分辨率闪烁体和高量子效率光电探测器均是目前核辐射探测领域的前沿研究热点。

目前光电探测器主要有三种:光电倍增管(Photomultiplier tube, PMT)、雪崩光电二极管(Avalanche photodiode, APD)和硅光电倍增管(Silicon photomultiplier, Si-PM)。PMT一般在400 nm左右量子效率最高,约30%左右;而APD和Si-PM在600~700 nm左右量子效率最高,分别约为90%和40%。目前商用闪烁晶体的发光波长一般位于350~600 nm之间^[4-6],例如,NaI:Tl(410 nm)^[7]、CsI:Tl(550 nm)^[8]、LYSO:Ce(420 nm)^[9]以及LaBr₃:Ce(380 nm)^[10]。这些发光波长与商用PMT的探测敏感区^[11-12]有着良好的匹配,但PMT的QE普遍在20%左右,即使超级双碱阴极光电倍增管最高QE也仅为35%。相比之下,APD和Si-PM则拥有更高的QE,明显高于PMT。对长波敏感的APD的QE可以达到80%~90%,优化后可至98%,Si-PM的QE可以达到40%。此外,APD和Si-PM还拥有高信噪比(SNR)、时间响应快、磁场不敏感、价格低、体积小等优点^[13-15]。可见光的波长范围为380~760 nm,红光的波长范围为620~760 nm,近红外区又划分为近红外短波(780~1 100 nm)和近红外长波(1 100~2 526 nm),而APD、Si-PM在红光范围内拥有最高的量子效率。因此,与传统商用闪烁晶体耦合PMT的探测器相比,将具有长波发射(红光-近红外发光)的闪烁晶体与高QE的APD或Si-PM耦合,将极大地提高闪烁探测器的能量分辨率,并且有效减小探测器体积,成为实现高灵敏、高能量分辨、便携式辐射探测器的理想解决方案之一。

近年来随着高探测效率和长波敏感的硅基光探测器的快速发展,将发射波长的探测灵敏区从过去的400 nm进一步扩展到600~1 000 nm范围,而与之相匹配的具有高效衰减红光和近红外光发射特征的闪烁材料,正成为未来新型闪烁材料研究的重要方向,但尚处于起步阶段^[16]。本文综述了红光-近红外发光卤化物闪烁晶体的发展历程、闪烁性能、Eu²⁺-Sm²⁺能量传递和选择原则,并试图从闪烁晶体的制备和探测器发展的角度阐述红光-近红外发光闪烁体的未来发展方向。

2 红光-近红外闪烁晶体发展历程

早在上世纪60年代,就报道了KI:Sm²⁺、SrCl₂:Sm²⁺、BaF₂:Sm²⁺等^[17-19]材料的红光-近红外发光。本世纪初,SrZnCl₄:Sm²⁺、SrCl₂:Sm²⁺、BaCl₂:Sm²⁺、LaBr₃:Pr³⁺等红光-近红外发光晶体相继被报道^[20-24],发射波长位于660~750 nm之间,其中LaBr₃:Pr³⁺晶体与APD耦合后,在¹³⁷Cs源激发下662 keV处的能量分辨率为3.2%,但它们大部分光产额较低或衰减时间长。通常能谱闪烁探测器的衰减时间要求在皮秒到几个微秒之间。因此,都不适合伽马能谱探测。随后,经过固溶组分调整的Ba_{1-x}La_xCl_{2+x}:Sm²⁺、Ba_{0.3}Sr_{0.7}Cl₂:Sm²⁺、BaFCl:Sm²⁺、SrFBr:Sm²⁺等材料陆续被报道^[25-27],但性能提升有限。如Ba_{0.3}Sr_{0.7}Cl₂:Sm²⁺晶体,其室温发射波长位于680 nm,相对光产额为22 000 photons/MeV,但其衰减时间为30 μs,仍未达到能谱闪烁探测使用要求^[27-28]。

最近几年,掺Sm²⁺的新基质晶体得到了进一步研究。2014年制备了CaF₂:Sm晶体^[29],当掺杂浓度为0.1%的Sm时,其发射波长位于725 nm,室温光产额约为6 000 photons/MeV,衰减时间提高到了纳秒级,分别为60 ns和870 ns,快慢分量很可能分别来源于Sm²⁺直接复合发光和Sm²⁺以非辐射能量传递的方式获得STE的能量后发光。2015年发现的SrI₂:Sm晶体的光产额也较低,性能如表1所示^[30]。

2018年,日本东北大学Kodama等成功获得大尺寸的本征发光的Cs₂HfI₆晶体^[31-32],发光波长位于红光区域,在662 keV激发下能量分辨率达到4.2%,表现出优异的闪烁性能,而且不易潮解,是最接近商用化的红光闪烁晶体。尽管如此,由于Hf和Zr很难实现元素分离,导致高纯度HfI₄

表 1 几种红光-近红外发光闪烁晶体的闪烁性能

Tab. 1 Scintillation properties of several red and near infrared scintillation crystals

晶体	发射波长/nm	衰减时间/ μ s	光产额/ (photons \cdot MeV $^{-1}$)	能量分辨率/%	年份	参考文献
SrCl ₂ :Sm ²⁺	700	13	/	/	1963,2017	[17,21]
LaBr ₃ :Pr ³⁺	450~900	11	61 500	3.2	2005	[24]
Ba _{0.3} Sr _{0.7} Cl ₂ :Sm ²⁺	680	30	22 000	/	2011	[26]
BaCl ₂ :Sm ²⁺	660	8	/	/	2012	[23]
CaF ₂ :Sm ²⁺	725	50/870 ns	6 000	/	2014	[29]
SrI ₂ :Sm ²⁺	746	1.25	6 000	/	2015	[30]
SrBr ₂ :Sm ²⁺	699	13	/	/	2017	[21]
Cs ₂ HfI ₆	650	1.9	64 000	4.2	2019	[31]
SrI ₂ :Eu ²⁺ ,Sm ²⁺	750	1.5	40 000	7.8	2019	[35]
CsBa ₂ I ₅ :Eu ²⁺ ,Sm ²⁺	755	0.24(6%)/2.09(94%)	45 000	3.2	2019	[36]
BaBrI:Eu ²⁺ ,Sm ²⁺	686	1 024	/	/	2020	[37]
CsBa ₂ I ₅ :Yb ²⁺ ,Sm ²⁺	751	<2.1	26 000	7.9	2021	[38]

原料难以获取且价格昂贵。

由于单掺 Sm²⁺ 的晶体光产额普遍较低、能量分辨率差,近几年红光-近红外发光闪烁晶体开始转向共掺杂体系。一些 Eu²⁺ 掺杂卤化物晶体光

产额高、能量分辨率优异^[33-34],虽然自吸收严重,但通过 Eu²⁺-Sm²⁺ 共掺改造获得了红光-近红外发光,因而受到关注,取得重大突破。2019 年,荷兰代尔夫特理工大学 Awater 等报道了 SrI₂:Eu²⁺,

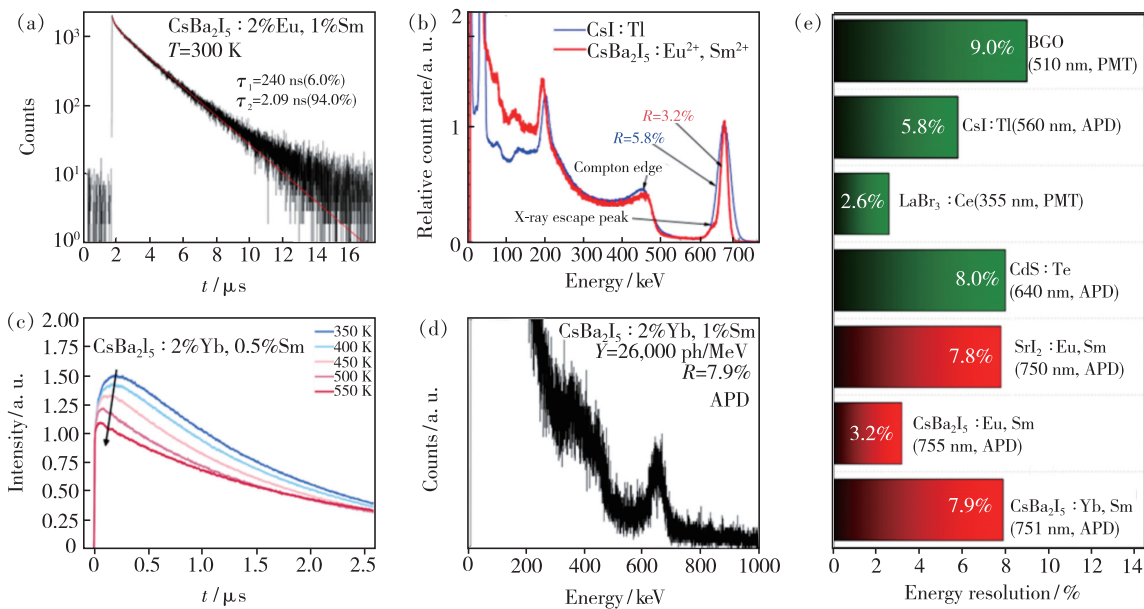


图 1 (a)CsBa₂I₅:2% Eu²⁺,1% Sm²⁺ 晶体衰减时间;(b)CsBa₂I₅:2% Eu²⁺,1% Sm²⁺ 晶体能量分辨率^[36];(c)CsBa₂I₅:2% Yb²⁺,0.5% Sm²⁺ 晶体衰减时间;(d)CsBa₂I₅:2% Yb²⁺,1% Sm²⁺ 晶体能量分辨率^[38];(e)不同晶体能量分辨率对比图。

Fig. 1 (a)Decay time of CsBa₂I₅:2% Eu²⁺,1% Sm²⁺. (b)Energy resolution of CsBa₂I₅:2% Eu²⁺,1% Sm²⁺ ^[36]. (c)Decay time of CsBa₂I₅:2% Yb²⁺,0.5% Sm²⁺. (d)Energy resolution of CsBa₂I₅:2% Yb²⁺,1% Sm²⁺ ^[38]. (e)Energy resolutions of different crystals.

Sm^{2+} 闪烁晶体^[35], 基于 Eu^{2+} - Sm^{2+} 能量传递其主发射峰移动到 750 nm, 比单掺 Sm^{2+} 表现出更优异的伽马探测性能。2019 年, 荷兰代尔夫特理工大学 Dorenbos 等报道了性能优异的 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺 CsBa_2I_5 晶体^[36], 其发光峰位于 755 nm, 与 APD 耦合后能量分辨率为 3.2% @ 662 keV, 光产额高达 45 000 photons/MeV。该课题组相继又报道了 $\text{BaBrI}:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{CsSrI}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 等红光-近红外闪烁晶体^[37]。2021 年, 荷兰代尔夫特理工大学 Van 等又报道了 $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Yb}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 晶体, 尝试性采用 Yb^{2+} 作为敏化剂, Sm^{2+} 为发光中心, 其发射波长为 751 nm。在 ^{137}Cs 的激发源下, 与 APD 耦合后的光产额约为 26 000 photons/MeV, 能量分辨率为 7.9%, 性能如图 1(c)、(d) 所示, 虽然晶体性能没有得到明显的改善, 但提供了新的共掺方案。

3 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺红光-近红外发光晶体的闪烁性能

Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺近红光-红外发光晶体的闪烁性能如表 1 所示。 $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 晶体室温下光产额达到 40 000 photons/MeV, 衰减时间为 1.5 μs , 但与 APD 耦合的能量分辨率仅为 7.8%^[35], 存在较大进步空间。

$\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 晶体表现出优异的闪烁性能, 如图 1(a)、(b) 所示, 衰减时间为 240 ns (6%) 和 2.09 μs (94%), 光产额高达 45 000 photons/MeV, 与 APD 耦合后的能量分辨率达到 3.2%, 与 Si-PM 耦合后能量分辨率仍有 5.4%, 明显优于商用 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 晶体。

图 2 为典型闪烁晶体的光产额和能量分辨率对比图。红外-近红外发光晶体 $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 的能量分辨率已接近 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 和 $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ 。据报道, 当 APD 探测效率达到 98% 时, 晶体光产额只要达到 62 000 photons/MeV 以上, 662 keV 处的能量分辨率可达到 2% (目前的极限值), 如图 2 插图所示。 $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 晶体是迄今为止性能表现最好的红光-近红外闪烁体, 后期通过提高晶体质量以及优化 Eu^{2+} - Sm^{2+} 的掺杂浓度, 有望获得更为优异的光产额和能量分辨率。 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺使红外-近红外闪烁晶体具备了实际应用价值。

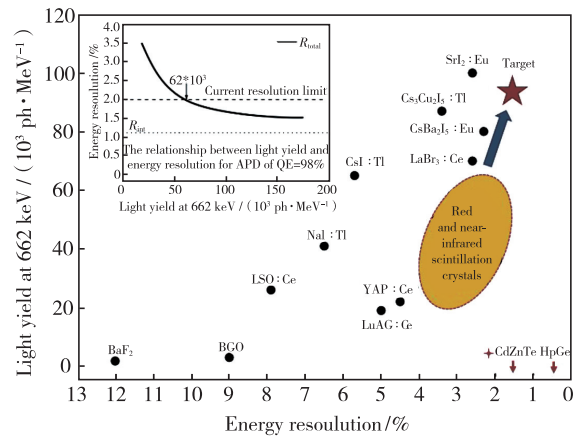


图 2 典型闪烁晶体的光产额和能量分辨率。插图为 QE (APD) = 98% 时, 闪烁体本征能量分辨率与光产额的关系。

Fig. 2 Comparison of energy resolution and light yield of classic scintillators. Inset is the achievable energy resolution at 662 keV with the varied light yield when the QE of APD reaches 98%.

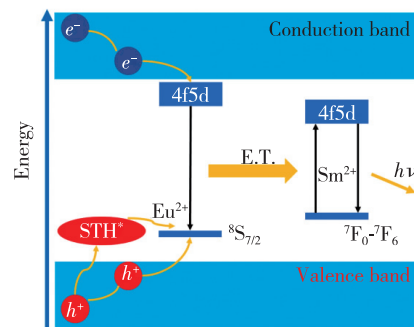


图 3 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺近红光-红外闪烁晶体发光机理^[36]
Fig. 3 Luminescence mechanism of Eu^{2+} - Sm^{2+} co-doped red and near infrared scintillation crystals^[36]

4 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺红光-近红外发光晶体的闪烁机理与选择原则

4.1 Eu^{2+} - Sm^{2+} 闪烁发光概述

图 3 诠释了 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺近红光-红外晶体的闪烁发光机理。晶体吸收入射粒子/射线能量后, 在导带和价带中形成电子-空穴对, 通过弛豫过程电子和空穴分别传递到导带底和价带顶。形成的电子-空穴对先被 Eu^{2+} 捕获, 然后 Eu^{2+} 将能量以非辐射或辐射跃迁的形式转移给 Sm^{2+} , 最后 Sm^{2+} 发生辐射跃迁发光。单掺 Sm^{2+} 时, 由于 Sm^{2+} 的能级较窄, 与基质的禁带宽度匹配较差, 绝大多数能量在基质内部被消耗, 到达 Sm^{2+} 的电子空穴对数量较少, 从而光产额较低。而 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺时, 当 Eu^{2+} 的能级与基质、 Sm^{2+} 的能级

匹配好时, Eu^{2+} 不但可以吸收基质的大部分能量, 还能以非辐射跃迁的形式把能量传递给 Sm^{2+} , Eu^{2+} 起到敏化剂的作用, 从而最终表现出优异的闪烁性能^[37]。

4.2 能量传递

图 4(b) 表明, $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ 晶体主要有两个发射峰, 位于 423 nm 和 762 nm, 分别属于 Eu^{2+} 和 Sm^{2+} 的 5d-4f 电子跃迁发光。通过荧光激发, 分别检测 Eu^{2+} 、 Sm^{2+} 的发光波长 423 nm 和

762 nm, 短波区域得到相似的激发光谱, 可见 Sm^{2+} 和 Eu^{2+} 的激发存在明显的重叠。同时, Sm^{2+} 的激发光谱与 Eu^{2+} 的发射光谱也存在大范围的重叠, 在 360 nm 激发光激发下, $\text{CsBa}_2\text{I}_5:2\% \text{Eu}^{2+}, 1\% \text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体 99.5%^[36] 的发射光来自 Sm^{2+} , 说明 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 之间存在明显的能量传递, 即 Eu^{2+} 吸收能量后大部分都有效转移给 Sm^{2+} 。由于存在 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 能量传递, $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 共掺红光-近红外闪烁晶体 Sm^{2+} 的衰减时间普遍在微秒级别。

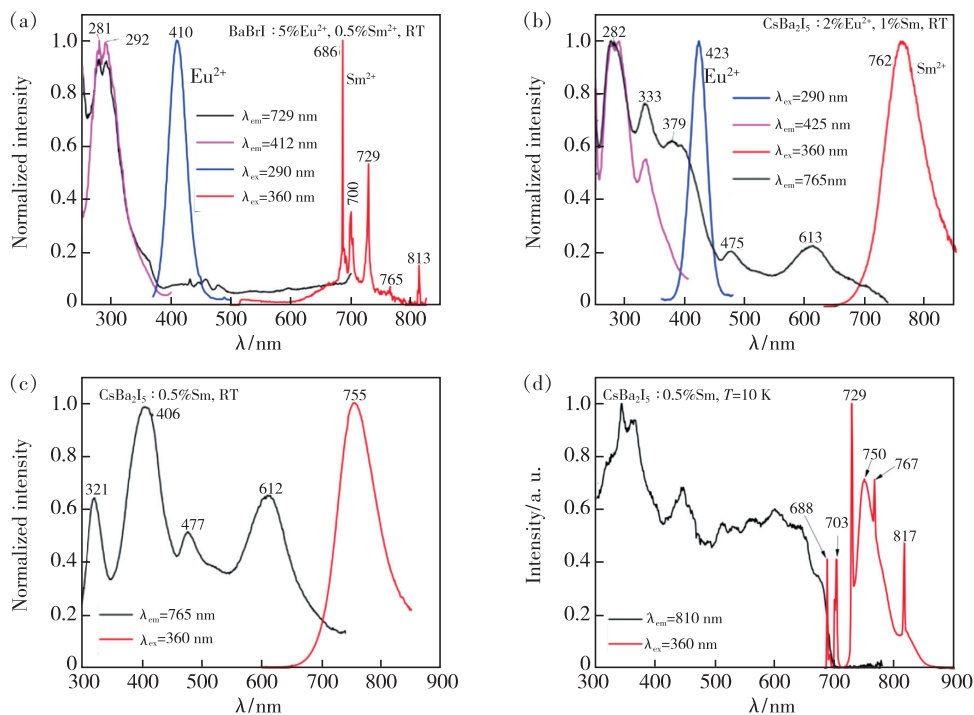


图 4 (a) $\text{BaBrI}:5\% \text{Eu}^{2+}, 0.5\% \text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体的发射和激发光谱^[37]; (b) $\text{CsBa}_2\text{I}_5:2\% \text{Eu}^{2+}, 1\% \text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体的发射和激发光谱^[37]; (c) 常温下 $\text{CsBa}_2\text{I}_5:0.5\% \text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体的发射和激发光谱^[37]; (d) 10 K 时 $\text{CsBa}_2\text{I}_5:0.5\% \text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体的发射和激发光谱^[37]。

Fig. 4 (a) Excitation and emission spectra of $\text{BaBrI}:5\% \text{Eu}^{2+}, 0.5\% \text{Sm}^{2+}$ scintillation crystals^[37]. (b) Excitation and emission spectra of $\text{CsBa}_2\text{I}_5:2\% \text{Eu}^{2+}, 1\% \text{Sm}^{2+}$ scintillation crystals^[37]. (c) Excitation and emission spectra of $\text{CsBa}_2\text{I}_5:0.5\% \text{Sm}^{2+}$ scintillation crystals at room temperature^[37]. (d) Excitation and emission spectra of $\text{CsBa}_2\text{I}_5:0.5\% \text{Sm}^{2+}$ scintillation crystals at 10 K^[37].

与单掺 Eu^{2+} 的晶体相比, 掺入 Sm^{2+} 后晶体的光产额有大幅度降低, 如 $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ 晶体的光产额最高可达 120 000 photons/MeV^[39], $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}$ 晶体的光产额为 90 000 photons/MeV^[40], 但掺入 Sm^{2+} 后光产额降低 50% 以上, 这与 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 能量传递的损失、 Sm^{2+} 发光效率较低、仍存在 Eu^{2+} 发光以及晶体质量等诸多因素有关。

随着 Sm^{2+} 共掺量的增加, Eu^{2+} 的衰减明显变快, 从微秒级变为纳秒级, 不仅证实了 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 之间存在有效的能量传递, 也为改善 Eu^{2+} 掺杂闪

烁晶体的时间特性提供了新的思路。

$\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 共掺红光-近红外闪烁晶体的能量传递显著, Eu^{2+} 捕获能量成为激发态, 随即将能量传递至低能态的 Sm^{2+} , Sm^{2+} 赋能成为激发态, 退激后发光, Eu^{2+} 激发态与 Sm^{2+} 低能态中心分别作为转移过程中的能量供体 (即敏化剂 Sensitizer) 与能量受体。 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 之间的能量传递形式可分为辐射型和非辐射型两种类型。

一、 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 间辐射能量传递

Eu^{2+} 先发出光子随后被 Sm^{2+} 吸收, 激活能随

即由 Eu^{2+} 转移至 Sm^{2+} 。 Eu^{2+} 与 Sm^{2+} 两个中心各自独立地与光辐射场作用,光子或光辐射充当能量转移的媒介^[41]。 Eu^{2+} - Sm^{2+} 间辐射能量转移的特点及影响因素归纳为:(1) Eu^{2+} - Sm^{2+} 间辐射能量传递的几率与 Sm^{2+} 在基质内的浓度和光传输距离密切相关。(2)辐射能量传递程度依赖于 Eu^{2+} 发射光谱与 Sm^{2+} 吸收光谱的重叠度。(3)辐射能量传递发生时会影响 Eu^{2+} 的发射谱。由于 Eu^{2+} 发射光谱与 Sm^{2+} 的吸收光谱并不完全重叠,因此 Eu^{2+} 发射光谱中不同波长被 Sm^{2+} 吸收的程度不一致,促使 Eu^{2+} 的发射谱发生变化^[41-42]。(4)体系衰减时间应为 Eu^{2+} 、 Sm^{2+} 各自本征衰减时间之和。 Eu^{2+} 衰减时间较长,在辐射能量转移情况下,加上 Sm^{2+} 的衰减,使得总衰减时间过长,从而严重影响其在伽马谱学及粒子计数方面的应用。

二、 Eu^{2+} - Sm^{2+} 间非辐射能量传递

Eu^{2+} 、 Sm^{2+} 各自激发态与基态能量差相近,满足共振条件,即 Eu^{2+} 发射带与 Sm^{2+} 吸收带充分重叠,只需 Eu^{2+} 、 Sm^{2+} 两中心近距离时产生足够强的相互作用便可发生非辐射共振能量传递,实现激发能在 Eu^{2+} - Sm^{2+} 间的传递^[42-43]。对于 Eu^{2+} 中心而言,激发能会以自身辐射和非辐射能量转移两条路径退激,故而其衰减时间会随非辐射传递速率的增大而变快。对于 Sm^{2+} 中心而言,其能量直接来源于 Eu^{2+} 的非辐射转移,不需等待 Eu^{2+} 的发光衰减完全即可受激至激发态并随即发光衰减,故而其衰减快至近乎本征时的状态。

根据 Förster-Dexter 能量传递理论, Eu^{2+} 和 Sm^{2+} 中心由围绕各自正电中心运动的电子构成,相互作用 H 主要依赖于电子间的库仑作用。 Eu^{2+} 和 Sm^{2+} 各自电子系间的作用可分为多极作用(电多极或磁多极)与交换作用(中心间距小至波函数有较大重叠,约 0.5 ~ 0.8 nm)。由于 Eu^{2+} 和 Sm^{2+} 半径较大,掺杂时应占据基质中的二价阳离子格位,故而 Eu^{2+} 和 Sm^{2+} 间距离不足以近至交换作用占主导。在多极作用中以电多极作用为主,依据作用时电矩阶的不同,可分为电偶极矩-电偶极矩(E_d - E_d)、电偶极矩-电四极矩(E_d - E_q)、电四极矩-电四极矩(E_q - E_q);更高阶作用情况下,通常低阶矩贡献更为重要。磁作用也可按阶展开,但即便最主要的磁偶极矩-磁偶极矩(M_d - M_d)作用也仅相当于电四极矩-电四极矩(E_q - E_q)作用大小。故而 Eu^{2+} - Sm^{2+} 中心间作用可认为是

以电偶极矩-电偶极矩的作用为主导,对于基质材料的选择也是基于该作用展开^[43-44]。

Eu^{2+} - Sm^{2+} 体系中电偶极之间的能量传递几率 P_{SA} 可以表示为^[41,43]:

$$P_{\text{SA}}(\text{dd}) = \frac{3}{64\pi^5} \frac{h^4 c^4 \sigma_A}{K^2 R^6 \tau_s} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_s(h\nu) \alpha_A(h\nu)}{(h\nu)^4} d(h\nu), \quad (1)$$

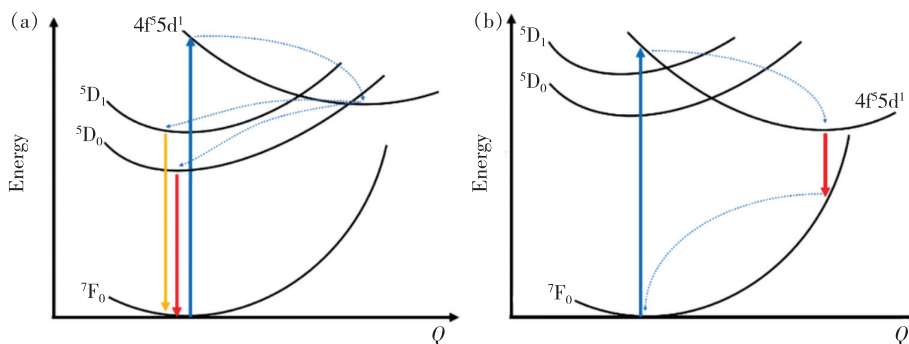
K 为介电常数, R 为 Eu^{2+} - Sm^{2+} 中心间的距离, σ_A 是 Sm^{2+} 的有效吸收截面(与吸收光谱有关), τ_s 为未掺 Sm 时 Eu^{2+} 激发态的寿命,积分项为发射光谱 $\varepsilon_s(h\nu)$ 与吸收光谱 $\sigma_A(h\nu)$ 的重叠积分。

由公式(1)可知:(1) $P_{\text{SA}}(\text{dd})$ 反比于 R 的 6 次方;(2) $P_{\text{SA}}(\text{dd})$ 与 Eu^{2+} 激发态寿命成反比;(3) $P_{\text{SA}}(\text{dd})$ 与 Sm^{2+} 有效吸收截面成正比;(4) $P_{\text{SA}}(\text{dd})$ 正比于 Eu^{2+} 发射谱与 Sm^{2+} 吸收谱的重叠程度^[41-42]。若电偶极子跃迁是禁戒的则要考虑高阶矩的作用,如 E_d - E_q 、 E_q - E_q 或是交换作用,其中 $P_{\text{SA}}(\text{dq}) \propto R^8$, $P_{\text{SA}}(\text{qq}) \propto R^{10}$, $P_{\text{SA}}(\text{交换}) \propto \exp(-2R/L)$ ^[41-42]。

4.3 Eu^{2+} - Sm^{2+} 发光机制

即使在相同的基质中, Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺因浓度和温度的不同也表现出不同的发光特性。根据目前已有报道, Sm^{2+} 主要有 4f-4f 和 5d-4f 两种电子跃迁发光^[37],表现出两种截然不同的光谱。如图 4(a)所示,室温下, $\text{BaBrI}:\text{Eu}^{2+}$, Sm^{2+} 晶体主要是 Sm^{2+} 的 4f-4f 电子跃迁发光,表现为线谱。而 $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}$, Sm^{2+} 晶体在室温下仅存在 5d-4f 跃迁发光,表现为带谱,如图 4(b)所示。单掺 Sm^{2+} 的晶体也表现出这样的特性,如图 4(c)、(d)所示。在常温下, $\text{CsBa}_2\text{I}_5:0.5\% \text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体的发射光谱为带谱;但随着环境温度降低, Sm^{2+} 的 5d-4f 发光逐渐变弱,而 4f-4f 的发光不断增强,降到 10 K 时,两种发光强度基本相当。说明在部分基质中 Sm^{2+} 的 5d-4f 发光与 4f-4f 发光存在竞争关系,且 4f-4f 发光存在温度猝灭现象。

Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺体系中 Sm^{2+} 的 4f-4f 和 5d-4f 两种跃迁发光的能级位形坐标示意图如图 5 所示。当 4f5d¹ 能级高于⁵D₀能级时,4f5d¹ 能级上的电子通过弛豫直接到达⁵D₀能级,仅观察到 4f-4f 的发光,如图 5(a)所示。 Sm^{2+} 的 4f-4f 主要涉及 4f⁶ 电子构型,对应于⁷F₀、⁵D₀和⁵D₁之间的跃迁,属于宇称禁戒,发光衰减非常慢(约 1 ms),无法满足闪烁领域的使用要求。当 4f5d¹ 能级低于⁵D₀能

图 5 Sm^{2+} 在不同基质中的能级形坐标示意图^[36]Fig. 5 Schematic diagram of energy level configuration of Sm^{2+} in different host^[36]

级时,则可以获得 5d-4f 跃迁发光,如图 5(b)所示,其属于宇称允许跃迁,衰减时间较快,可用于闪烁发光领域。

4.4 高效 Eu^{2+} - Sm^{2+} 近红外闪烁晶体的选择原则

基于 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺体系的红光-近红外发光闪烁晶体的闪烁机理,高效闪烁晶体必须满足两个方面的原则。

根据图 5(b)模型进行理论计算表明,在 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺体系中, Sm^{2+} 的 5d-4f 发光需要满足条件^[37]:

$$E_{\text{Sm}^{2+}} = E_{\text{Eu}^{2+}} - 1.22 \text{ eV}, \quad (2)$$

根据公式(2),想要获得 Sm^{2+} 的 5d-4f 发光,其 4f5d₁能级必须低于⁵D₀能级(1.805 eV),同时考虑到额外 25 meV 的热激活能量,则 Eu^{2+} 的电子跃迁能级差必须小于 3 eV(即发射波长大于 413 nm)。结合图 4(c)、(d)光谱结果可知,当环境温

度上升时,由于声子热运动加剧,可以观察到 5d-4f 的跃迁发光,从而解释了 4f-4f 和 5d-4f 的竞争发光。

要使 Eu^{2+} - Sm^{2+} 发生有效的能量传递,非辐射传递 P_{SA} 须远大于辐射传递 P_{S} ,即 $R < R_c$ ^[42], R_c 为 Eu^{2+} - Sm^{2+} 间的临界距离。为实现有效非辐射能量传递,可能的途径有:(1)通过增加 Sm^{2+} 浓度(猝灭浓度以下)来提高 P_{SA} 值^[41,44], (2)选取 Eu^{2+} 基质的闪烁体作为 Sm^{2+} 掺入的基体。 Sm^{2+} 最终发光强度不仅与 P_{SA} 有关,还与 Eu^{2+} 从电离径迹中捕获的总能量有关。通常提高 Eu^{2+} 的掺杂浓度将增加 Eu^{2+} 捕获的能量,但是 Eu^{2+} 的分凝会使晶体存在较大的不均匀性,进而降低光产额与恶化能量分辨, Eu^{2+} 浓度过高还会造成严重的自吸收,从而导致光损失和增加闪烁衰减时间^[35]。选取 Eu^{2+} 元素为主成分的化合物作为基质,利于实现高能量吸收以及高 P_{SA} 。

表 2 适用于红光-近红外闪烁的 Eu^{2+} - Sm^{2+} 能量转移机制的候选闪烁体^[37]Tab. 2 Candidate scintillator for the Eu^{2+} - Sm^{2+} energy transfer mechanism of red and near infrared scintillation^[37]

闪烁晶体	光产额@ 662 keV/ (photons · MeV ⁻¹)	能量分辨率/% (662 keV)	Eu^{2+} 衰减 时间/ μs	Eu^{2+} 发射 波长/nm	预测 Sm^{2+} 发射 波长/nm	参考文献
Cs_4EuI_6	53 000	5	2.82	455	840	[45]
Cs_4EuBr_6	78 000	4.3	2.92	465	830	[45]
$\text{KCaI}_3 : \text{Eu}$	72 000	3.0	1.06	466	861	[46]
$\text{KSr}_2\text{I}_5 : \text{Eu}$	94 000	2.4	0.99	445	792	[47]
$\text{K}_2\text{BaI}_4 : \text{Eu}$	57 000	2.7	0.72	448	801	[47]
$\text{KSr}_2\text{Br}_3 : \text{Eu}$	75 000	3.5	1.08	427	736	[47]
$\text{KBa}_2\text{I}_5 : \text{Eu}$	87 000	2.6	0.91	444	788	[47]
$\text{TlSr}_2\text{I}_5 : \text{Eu}$	79 000	4.2	0.525	463	850	[48]

基于以上筛选原则,本文列举了几种适用于 Eu^{2+} - Sm^{2+} 共掺的红光-近红外闪烁晶体候选材料,如表 2 所示。表中所述两种晶体 Cs_4EuI_6 和

Cs_4EuBr_6 最早由美国田纳西大学 Melcher 团队报道^[45],属于全无机零维(0 D)钙钛矿结构卤化物材料, Cs_4EuBr_6 晶体是迄今为止光产额最高的自激活

闪烁体材料之一。以这两种含 Eu^{2+} 材料为基础,实现高浓度 Eu^{2+} 的同时可以避免 Eu^{2+} 在晶体中的分凝。基于此,作者采用布里奇曼法成功制备出不同浓度 Sm^{2+} 掺杂的 Cs_4EuI_6 和 Cs_4EuBr_6 近红外闪烁晶体,如图 6(a) 所示,其发光光谱如图 6(b) 所示。在 360 nm 光激发下, Sm^{2+} 的发射波长为 843 nm,

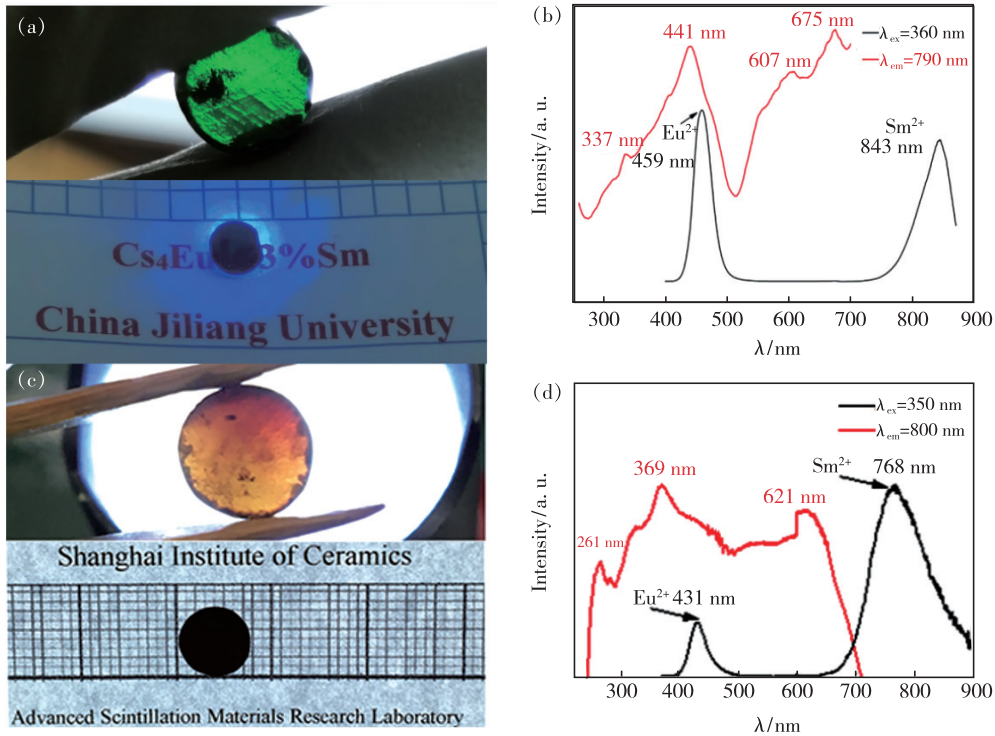


图 6 (a) 中国计量大学制备的 $\text{Cs}_4\text{EuI}_6:\text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体照片; (b) $\text{Cs}_4\text{EuI}_6:3\%\text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体的发射和激发光谱; (c) 中国科学院上海硅酸盐研究所制备的 $\text{K}_2\text{BaI}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体照片; (d) $\text{K}_2\text{BaI}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ 闪烁晶体光致激发和发射谱。

Fig. 6 (a) Photo of $\text{Cs}_4\text{EuI}_6:\text{Sm}^{2+}$ scintillation crystal prepared by China Jiliang University. (b) Excitation and emission spectra of $\text{Cs}_4\text{EuI}_6:3\%\text{Sm}^{2+}$ scintillation crystals. (c) Photographs of $\text{K}_2\text{BaI}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ scintillation crystals prepared by Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences. (d) Excitation and emission spectra of $\text{K}_2\text{BaI}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ scintillation crystals.

5 红光-近红外卤化物闪烁晶体的发展方向

5.1 晶体生长

绝大部分红光-近红外卤化物闪烁晶体的熔点都较低(1 000 °C 以内),只需要电阻丝加热就能满足晶体生长要求,故非常适合采用垂直布里奇曼法进行晶体生长,且坩埚下降法可以多坩埚单晶生长,可以极大缩短制备周期,提高效率^[49]。截至目前, $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 共掺策略是实现高效红光-近红外发光的有效途径,尤其 $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ 晶体更是表现出优异的性能,堪比 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$

Eu^{2+} 的发射波长为 459 nm。中国科学院上海硅酸盐研究所对 Sm^{2+} 掺杂的 $\text{K}_2\text{BaI}_4:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{KSr}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}$ 晶体进行了初步研究,如图 6(c)、(d) 所示。在实验中,随着 Sm^{2+} 掺杂量的增加, Sm^{2+} 的发光逐渐增强, Eu^{2+} 的发光逐渐减弱,说明 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 的能量传递情况随 Sm^{2+} 浓度的变化而改变。

和 $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ 等晶体。但是由于掺杂离子半径、配位情况以及分凝系数的差异,共掺杂后将对晶体生长、晶体缺陷以及发光均匀性都有明显的影响,如出现晶体容易开裂、光输出降低等问题,这也是目前 $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ 晶体仍存在晶体尺寸较小、晶体质量较差等问题的原因,如图 7 所示。图 7(a)、(b) 为中国计量大学和中国科学院上海硅酸盐研究所成功制备的 Sm^{2+} 掺杂的 Cs_4EuI_6 和 $\text{KSr}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}$ 单晶。结果表明,随着 Sm^{2+} 浓度的增加晶体易开裂,发光均匀性变差,综合性能有待提高。由于 Sm^{2+} 的吸收波长覆盖整个可见光范围,晶体的颜色随着 Sm^{2+} 浓度的增加逐渐变深。因此,通过改善晶

体生长技术、改良坩埚形状和材质以及优化掺杂浓度等,制备大尺寸、高质量 $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ 晶体是走向产业化前亟需解决的问题。

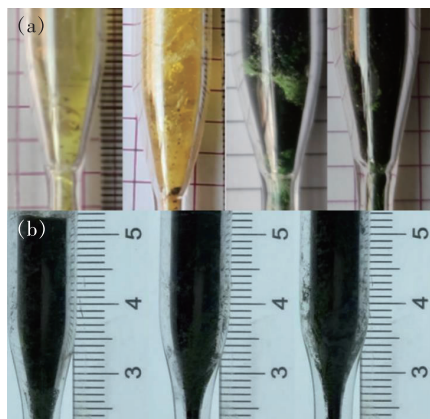


图 7 (a) 中国计量大学制备的 $\text{Cs}_4\text{EuI}_6:\text{Sm}^{2+}$ 样品(浓度从左到右分别为 0.5%、1%、2% 和 3%);(b) 中国科学院上海硅酸盐研究所制备的不同 Sm^{2+} 掺杂浓度的 $\text{KSr}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}$ 晶体(浓度从左至右为 0.5%、1%、1.5%)。

Fig. 8 (a) $\text{Cs}_4\text{EuI}_6:\text{Sm}^{2+}$ samples prepared by China Jiliang University(0.5%, 1%, 2% and 3% from left to right). (b) $\text{KSr}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}$ crystals prepared by Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences with different Sm^{2+} doping concentrations (0.5%, 1%, 1.5% from left to right).

5.2 材料探索

红光-近红外闪烁晶体的研究仍处于起步阶段,大量的研究工作尚有待开展,如部分单掺 Sm^{2+} 体系的衰减时间能达到纳秒级别的快衰减,而 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 共掺的体系出现了快衰减(纳秒)和慢衰减(微秒)共存、慢衰减占主导的现象,这与共掺杂的能量传递方式、基质材料的能带结构以及掺杂离子浓度等密切相关,其中的机理仍未清晰。研究如何抑制慢分量、提高快分量对实际应用具有重大意义。同时,目前供掺杂的基质材料非常有限,掺杂离子也主要集中在单掺 Sm^{2+} 、 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 共掺以及 $\text{Yb}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 共掺。因此,基于

前文的选择原则,寻找新的基质材料和掺杂离子实现更优异的闪烁性能和更快的纳秒衰减时间将是红光-近红外发光闪烁晶体未来研究的方向。除此之外,余辉对闪烁材料的实际应用有着重要影响,通常与缺陷种类和数量、基质材料能带结构以及掺杂离子有关。而针对 $\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 共掺闪烁晶体余辉问题的研究非常少。因此,针对共掺杂红光-近红外发光闪烁晶体余辉问题的研究值得研究者们重视。

6 结 论

$\text{Eu}^{2+}-\text{Sm}^{2+}$ 共掺的红光-近红外卤化物闪烁晶体表现出优异的闪烁性能,发光波长位于 700 ~ 900 nm,与长波敏感的高量子效率的 APD 和 Si-PM 探测器具有良好的波长匹配,其中高性能 $\text{Cs}-\text{Ba}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ 红光-近红外发光晶体已展现出应用潜力。但由于相关研究仍处于起步阶段,如何实现高效红光-近红外发光的机理研究仍然欠缺。同时,截至目前,长波敏感的 APD 和 Si-PM 光探测器仍处于发展阶段,APD 的价格偏高, Si-PM 的红光-近红外 QE 偏低;此外,由于两者对环境温度较为敏感,需要在低温条件下工作,造成使用成本偏高,因此距离实际应用仍有不小的差距。如何在提高光子探测器稳定性和量子效率的情况下进一步降低器件的价格是红光-近红外探测器走向商用化应用面临的难题,也是制约红光-近红外闪烁晶体发展的重要因素。

总之,随着 APD 和 Si-PM 探测器的迅速发展,高效快衰减红光和近红外光发射特征的闪烁晶体无疑将成为闪烁材料领域一个崭新的研究方向,为高性能辐射探测设备开发与产业发展贡献关键材料,具有重大社会经济价值。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210270>.

参 考 文 献:

- [1] RODNYI P A. *Physical Processes in Inorganic Scintillators* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1997.
- [2] LECOQ P. Development of new scintillators for medical applications [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2016, 809:130-139.
- [3] VAN EIJK C W E. Inorganic-scintillator development [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2001, 460(1):

- 1-14.
- [4] 赵景泰,王红,金滕滕,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 J T,WANG H,JIN T T,*et al.* Research development of inorganic scintillating crystals [J]. *Mater. China*, 2010, 29(10):40-48. (in Chinese)
- [5] BLASSE G,GRABMAIER B C. A general introduction to luminescent materials [M]. BLASSE G,GRABMAIER B C. *Luminescent Materials*. Berlin;Springer, 1994:1-9.
- [6] 任国浩. 无机闪烁晶体在我国的发展史 [J]. 人工晶体学报, 2019,48(8):1373-1385.
REN G H. Development history of inorganic scintillation crystals in China [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2019,48(8):1373-1385. (in Chinese)
- [7] HOFSTADTER R. The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals [J]. *Phys. Rev.*, 1949,75(5):796-810.
- [8] VAN SCIVER W,HOFSTADTER R. Scintillations in thallium-activated CaI_2 and CsI [J]. *Phys. Rev.*, 1951,84(5):1062-1063.
- [9] JARY V,NIKL M,MIHOKOVA E,*et al.* Influence of yttrium content on the Ce1 and Ce2 luminescence characteristics in $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ single crystals [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2012,59(5):2079-2084.
- [10] ALEKHIN M S,BINER D A,KRÄMER K W,*et al.* Improvement of $\text{LaBr}_3:5\% \text{Ce}$ scintillation properties by Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} co-doping [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013,113(22):224904-1-7.
- [11] 陈成杰,徐正卜. 光电倍增管 [M]. 北京:原子能出版社, 1988.
CHEN C J,XV Z P. *Photomultiplier* [M]. Beijing:Atomic Energy Press,1988. (in Chinese)
- [12] 赵文锦. 光电倍增管的技术发展状态 [J]. 光电子技术, 2011,31(3):145-148.
ZHAO W J. Developments in technology of photomultipliers [J]. *Optoelect. Technol.*, 2011,31(3):145-148. (in Chinese)
- [13] 胡浪,张开琪,曾国强,等. $\text{CsI}(\text{Tl})$ 晶体的 APD 前端读出特性研究 [J]. 核技术, 2016,39(10):41-45.
HU L,ZHANG K Q,ZENG G Q,*et al.* Characteristics study on the APD-based front-end readout for $\text{CsI}(\text{Tl})$ detector [J]. *Nucl. Tech.*, 2016,39(10):41-45. (in Chinese)
- [14] SCAFE R,PANI R,PELLEGRINI R,*et al.* Si-APD readout for $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ scintillator [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2007,571(1-2):355-357.
- [15] LI Y D,GE L Q,SUN K,*et al.* Energy spectrum response of a $\text{CsI}(\text{Tl})$ detector read out by an APD [J]. *J. Instrum.*, 2020,15(5):T05005.
- [16] SCHOTANUS P,DORENBOS P,RYZHIKOV V D. Detection of $\text{CdS}(\text{Te})$ and $\text{ZnSe}(\text{Te})$ scintillation light with silicon photodiodes [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1992,39(4):546-550.
- [17] AXE J D,SOROKIN P P. Divalent rare earth spectra selection rules and spectroscopy of $\text{SrCl}_2:\text{Sm}^{2+}$ [J]. *Phys. Rev.*, 1963,130(3):945-952.
- [18] WOOD D L,KAISER W. Absorption and fluorescence of Sm^{2+} in CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 [J]. *Phys. Rev.*, 1962,126(6):2079-2088.
- [19] BRON W E,HELLER W R. Rare-earth ions in the alkali halides. I. Emission spectra of Sm^{2+} -vacancy complex [J]. *Phys. Rev.*, 1964,136(5A):A1433-A1444.
- [20] WICKLEDER C. Spectroscopic properties of $\text{SrZnCl}_4:M^{2+}$ and $\text{BaZnCl}_4:M^{2+}$ ($M = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tm}$) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2000,300-301:193-198.
- [21] KARBOWIAK M,SOLARZ P,LISIECKI R,*et al.* Optical spectra and excited state relaxation dynamics of Sm^{2+} ions in SrCl_2 , SrBr_2 and SrI_2 crystals [J]. *J. Lumin.*, 2018,195:159-165.
- [22] KARBOWIAK M,URBANOWICZ A,REID M F. $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$ absorption spectrum analysis of $\text{Sm}^{2+}:\text{SrCl}_2$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2007,76(11):115125-1-9.
- [23] DIXIE L C,EDGAR A,REID M F. Sm^{2+} fluorescence and absorption in cubic BaCl_2 : strong thermal crossover of fluorescence between $4f^6$ and $4f^5 5d^1$ configurations [J]. *J. Lumin.*, 2012,132(10):2775-2782.
- [24] GLODO J,FARRELL R,VAN LOEF E V D,*et al.* $\text{LaBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ —a new red-emitting scintillator [C]. *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2005, Fajardo, 2005:98-101.

- [25] SHEN Y R, BRAY K L. Effect of pressure and temperature on $4f-4f$ luminescence properties of Sm^{2+} ions in MFCl crystals ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{and Ca}$) [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, 58(18):11944-11958.
- [26] DIXIE L, EDGAR A, BARTLE M. Luminescence and X-ray phosphor properties of samarium and lanthanum-doped cubic barium chloride [J]. *Phys. Status Solidi*, 2011, 8(1):132-135.
- [27] DIXIE L C, EDGAR A, BARTLE M C. Spectroscopic and radioluminescence properties of two bright X-ray phosphors: strontium barium chloride doped with Eu^{2+} or Sm^{2+} ions [J]. *J. Lumin.*, 2014, 149:91-98.
- [28] KUROSAWA S, AN L Q, YAMAJI A, et al. Scintillation properties of Nd^{3+} -doped Lu_2O_3 ceramics in the visible and infra-red regions [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2014, 61(1):316-319.
- [29] DIXIE L C, EDGAR A, BARTLE C M. Samarium doped calcium fluoride: a red scintillator and X-ray phosphor [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2014, 753:131-137.
- [30] ALEKHIN M S, AWATER R H P, BINER D A, et al. Luminescence and spectroscopic properties of Sm^{2+} and Er^{3+} doped SrI_2 [J]. *J. Lumin.*, 2015, 167:347-351.
- [31] KODAMA S, KUROSAWA S, OHNO M, et al. Development of a novel red-emitting cesium hafnium iodide scintillator [J]. *Radiat. Meas.*, 2019, 124:54-58.
- [32] VAN T SPIJKER J C, DORENBOS P, ALLIER C P, et al. $\text{Lu}_2\text{S}_3:\text{Ce}^{3+}$, a new red luminescing scintillator [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 1998, 134(2):304-309.
- [33] 张明荣. 非氟卤化物闪烁晶体的研究现状和发展趋势 [J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(5):753-770.
ZHANG M R. Research status and development trend of non-fluorinated halide scintillation crystals [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2020, 49(5):753-770. (in Chinese)
- [34] 张迪, 魏钦华, 林佳, 等. $\text{Cs}_4\text{SrI}_6:\text{Eu}$ 晶体的生长和闪烁性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(5):774-779.
ZHANG D, WEI Q H, LIN J, et al. Growth and scintillation properties of $\text{Cs}_4\text{SrI}_6:\text{Eu}$ crystal [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2020, 49(5):774-779. (in Chinese)
- [35] AWATER R H P, ALEKHIN M S, BINER D A, et al. Converting $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ into a near infrared scintillator by Sm^{2+} co-doping [J]. *J. Lumin.*, 2019, 212:1-4.
- [36] WOLSZCZAK W, KRÄMER K W, DORENBOS P. $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ — the first high-energy resolution black scintillator for γ -ray spectroscopy [J]. *Phys. Status Solidi RRL*, 2019, 13(9):1900158.
- [37] WOLSZCZAK W, KRÄMER K W, DORENBOS P. Engineering near-infrared emitting scintillators with efficient $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ energy transfer [J]. *J. Lumin.*, 2020, 222:117101.
- [38] VAN AARLE C, KRÄMER K W, DORENBOS P. The role of Yb^{2+} as a scintillation sensitizer in the near-infrared scintillator $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Sm}^{2+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2021, 238:118257.
- [39] 秦来顺, 史宏声, 舒康颖, 等. 新型闪烁晶体 $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ 及研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(10):1977-1981.
QIN L S, SHI H S, SHU K Y, et al. Research progress of a new scintillation crystal $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ [J]. *J. Chin. Ceramic Soc.*, 2010, 38(10):1977-1981. (in Chinese)
- [40] ALEKHIN M S, BINER D A, KRÄMER K W, et al. Optical and scintillation properties of $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2014, 145:723-728.
- [41] 许少鸿. 固体发光 [M]. 北京:清华大学出版社, 2011.
XV S H. *Solid Light* [M]. Beijing:Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [42] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin:Springer-Verlag, 1994.
- [43] 楼立人, 尹氏, 李清庭. 发光物理基础: 固体光跃迁过程 [M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2014.
LOU L R, YIN M, LI Q T. *Fundamentals of Luminescence Physics: Optical Transition Processes in Solids* [M]. Hefei:University of Science and Technology of China Press, 2014. (in Chinese)
- [44] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5):836-850.
- [45] WUY T, HAN D, CHAKOUMAKOS B C, et al. Zero-dimensional Cs_4EuX_6 ($X = \text{Br}, \text{I}$) all-inorganic perovskite single crystals for gamma-ray spectroscopy [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(25):6647-6655.
- [46] LINDSEY A C, ZHURAVLEVA M, STAND L, et al. Crystal growth and characterization of europium doped KCaI_3 , a high light yield scintillator [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 48:1-6.
- [47] STRACUZZI L M S. *Discovery and Development of Potassium-based Metal Halide Scintillators for Radiation Detection*

Applications [D]. Knoxville:University of Tennessee, 2018.

- [48] KIM H J, ROOH G, KHAN A, *et al.* Scintillation performance of the TlSr_2I_3 (Eu^{2+}) single crystal [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 82:7-10.
- [49] 张克从, 张乐德. 晶体生长科学与技术 [M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1997.
ZHANG K C, ZHANG L H. *Science and Technology of Crystal Growth* [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1997. (in Chinese)



杨洁男(1997 -), 男, 浙江诸暨人, 硕士研究生, 2019 年于中国计量大学获得学士学位, 主要从事闪烁晶体方向的研究。

E-mail: 1715679263@qq.com



吴云涛(1984 -), 男, 浙江杭州人, 博士, 研究员, 2012 年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位, 主要从事辐射探测材料的研究。

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



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, 主要从事闪烁材料、发光材料等方向的研究。

E-mail: weiqinhua@cjlu.edu.cn