

文章编号: 1000-7032(2023)10-1797-06

锌铊共掺碘化钠晶体的生长及闪烁性能

田东升^{1,2}, 张 斌³, 尹祖荣¹, 力茂林¹,
徐悟生^{3*}, 张镇玺¹, 贾永超^{4*}, 徐朝鹏^{1*}

(1. 燕山大学 信息科学与工程学院, 河北省特种光纤与光纤传感重点实验室, 河北 秦皇岛 066004;

2. 燕山大学理学院 河北省微结构材料物理重点实验室, 河北 秦皇岛 066004;

3. 秦皇岛本征晶体科技有限公司, 河北 秦皇岛 066000; 4. 燕山大学 环境与化学工程学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 采用坩埚下降法生长了 NaI:Zn(0, 0.05%, 0.08%, 0.4%), Tl(0.18%) 晶体。对晶体样品进行了 X 射线粉末衍射、电感耦合等离子体发射光谱以及紫外可见近红外透射光谱测试。结果表明, 生长的晶体具有单一的物相, Zn 和 Tl 离子掺杂并没有改变 NaI 的晶体结构; 随着 Zn 掺杂浓度的增加, 晶体内的 Zn²⁺ 离子浓度增加、Tl⁺ 离子浓度下降; 晶体透过率随 Zn 掺杂浓度的增加呈现先增大后减小的趋势, Zn 掺杂浓度为 0.08% 时, 样品的透过率最高, 且所有样品在 350~700 nm 波段的透过率均高于 70%。经过切割、打磨、抛光、封装等工序将 NaI:Zn, Tl 晶体封装成辐射探测元件。闪烁性能测试结果表明, 在 ¹³⁷Cs 放射源激发下, Zn 掺量为 0.05%、0.08% 时的 NaI:Zn, Tl 晶体的能量分辨率 ≤ 6.80%, 光输出相对于 NaI:Tl 晶体增加 6%~10%, 这有利于 NaI 晶体在高能粒子探测领域的进一步应用。

关键词: 碘化钠晶体; Zn 掺杂; 坩埚下降法; 晶体生长; 透过率; 能量分辨率; 相对光输出

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230171

Growth and Scintillation Properties of Zinc and Thallium-codoped Sodium Iodide Crystals

TIAN Dongsheng^{1,2}, ZHANG Bin³, YIN Zurong¹, LI Maolin¹, XU Wusheng^{3*},
ZHANG Zhenxi¹, JIA Yongchao^{4*}, XU Zhaopeng^{1*}

(1. The Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

2. The Key Laboratory for Microstructural Material Physics of Hebei Province, School of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

3. Qinhuangdao Intrinsic Crystal Technology Co., Ltd., Qinhuangdao 066000, China;

4. School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wusheng.xu@icc-crystal.com; yongchao.jia@ysu.edu.cn; xuzhaopeng1@163.com

Abstract: NaI:Zn(0, 0.05%, 0.08%, 0.4%), Tl(0.18%) crystals were grown using Bridgman method respectively. The crystal samples were tested by X-ray powder diffraction, inductively coupled plasma emission spectra, and ultraviolet-visible near-infrared transmission spectra. The results show that the grown crystals have a single phase, and the crystal structure of NaI does not change with Zn and Tl ions doping. As the doping concentration of Zn increases, the concentration of Zn²⁺ ions in the crystal increases, while the concentration of Tl⁺ ions decreases. The transmittance shows a trend of firstly increasing and then decreasing with the increase of Zn doping concentration.

收稿日期: 2023-07-25; 修订日期: 2023-08-10

基金项目: 中央引导地方科技发展资金(206Z1101G); 秦皇岛市科学技术研究与发展计划(202003B008); 河北省创新能力提升项目(22567605H); 河北省自然科学基金(E2021203126, C20220329); 燕山大学基础创新科研培育项目(2021LGQN033) Supported by The Central Guidance on Local Science and Technology Development Fund of Hebei Province (206Z1101G); Science and Technology Development Program of Qinhuangdao City (202003B008); Innovation Capability Improvement Project of Hebei province (22567605H); Natural Science Foundation of Hebei Province(E2021203126, C20220329); Cultivation Project for Basic Research and Innovation of Yanshan University(2021LGQN033)

When the doping concentration of Zn is 0.08%, the transmittance of the sample is the highest. The transmittance of all the NaI:Zn,Tl crystals is higher than 70% in the 350–700 nm wavelength range. After cutting, polishing, and packaging processes, NaI:Zn,Tl crystals were enveloped into radiation detection components. The scintillation performance test results showed that under the excitation of a ^{137}Cs radiation source, the energy resolution of NaI:Zn,Tl crystals with Zn doping of 0.05% and 0.08% were less than 6.80%, and the light output increased 6%–10% compared with that of NaI:Tl crystal. This is conducive to the further application of NaI crystals in the field of high-energy particle detection.

Key words: sodium iodide crystal; Zn^{2+} doped; Bridgman method; crystal growth; transmittance; energy resolution; relative light output

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]。铊激活碘化钠(NaI:Tl)晶体以其高光输出、快衰减时间、良好的机械强度和温度稳定性以及低成本等优点^[2-5],成为目前最广泛使用的闪烁晶体^[6-9],并且被公认为是评价其他闪烁晶体闪烁性能的标准^[10]。有研究表明 Tl、In、Eu 掺杂都能在 NaI 晶体中产生新的发光中心,其中 Tl 掺杂由于同时具有俘获电子和空穴的能力而成为更高效率的激活剂^[11-12]。与此同时,理论估计^[13]表明,这种闪烁体的光输出和能量分辨率都远未达到极限。因此,如何进一步提高 NaI 闪烁性能是闪烁材料研究领域的一个重要科学挑战,集中在晶体生长过程的优化或向熔体中添加杂质元素。如果激活剂(Tl)的浓度是最佳的,根据能带理论,我们可以尝试通过共掺和使用更多激发来实现更高的闪烁效率。

目前,研究人员已经测试了周期表的部分元素,以确定能否提高能量传递和闪烁效率^[14-15]。发现 Mn、Pb、Ag、氧化物、硫族元素和卤族元素对 NaI 晶体的性能影响很小^[15]。除去 Tl 掺杂之外,碱土金属元素与 Tl 共掺或者多掺对 NaI 晶体的闪烁性能有很大的提升。如 Yang 等的研究发现 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 与 Tl 共掺虽然使光输出降低了 15%,但是能量分辨率提升到 5.3%,衰减时间减少到 170 ns^[16]。Khodyuk 等发现碱土金属元素 Ba 和 Eu 共掺可以同时提高 NaI:Tl 晶体的光输出和能量分辨率^[17]。Zn 位于元素周期表中第 IV 周期、第 II B 族,和 Ca 同周期,可推测 Zn 共掺对 NaI:Tl 晶体性能有积极影响,但相关工作却鲜有报道。

本文通过坩埚下降法(Bridgman 法)制备了

NaI:Tl 晶体以及 NaI:Zn,Tl 晶体,并对晶体样品进行了 X 射线粉末衍射(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和紫外可见近红外(UV-VIS-NIR)透射光谱测试;利用多道能谱测试设备(MCA)对晶体的闪烁性能进行了测试。

2 实 验

2.1 样品制备

采用 Bridgman 法^[18]生长 NaI:Tl 晶体以及 NaI:Zn,Tl 晶体。激活剂 Tl 的掺杂浓度为 0.18%(摩尔分数,下同),Zn 的掺杂浓度为 0.05%、0.08% 以及 0.4%。按照设定比例称取掺杂料,用混料机进行充分混合后,采用自发形核技术进行晶体生长。NaI:Zn,Tl 晶体生长的工艺参数为:温度梯度~9.5 °C/cm,生长速率 1.5 mm/h,在该条件下得到了无明显杂质、条纹、气泡、云层且没有开裂等宏观缺陷的 NaI 晶体。如图 1 所示,其尺寸为 $\varphi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。



图 1 下降法生长的 NaI:Zn,Tl 晶体

Fig.1 NaI:Zn,Tl crystal grown by Bridgman method

为降低热应力,设置退火速率为 6.5 °C/h,将退火后的单晶体在室温下取出。经切割、打磨、抛光等工序制备成 $\varphi 44.5 \text{ mm} \times 11 \text{ mm}$ (测试透过率)以及 $\varphi 38.2 \text{ mm} \times 29 \text{ mm}$ 晶体块(测试闪烁性能)。NaI:Zn,Tl 晶体测试样品由于易潮解的特性,封装工序在含水量 $< 10^{-6}$ (1 ppm)的手套箱中进行。将

$\phi 38.2 \text{ mm} \times 29 \text{ mm}$ 晶体块放在具有 $\phi 40 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$ 单出光面的不锈钢封装盒中进行封装, 出光面通过硅油与 Hamamatsu R2059 光电倍增管耦合, 测试透过率和能量分辨率所制备的器件如图 2 所示。

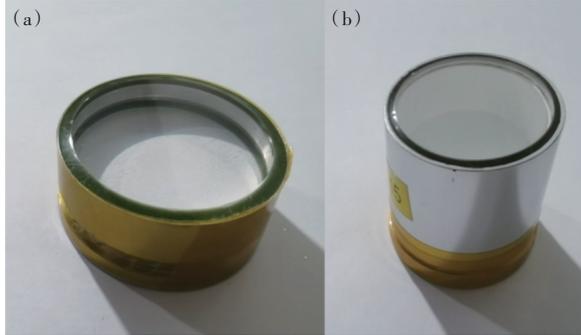


图 2 NaI:Zn,Tl 晶体测试器件。(a) 测试透过率器件; (b) 测试能谱图器件。

Fig.2 Devices of NaI:Zn,Tl crystal for test. (a) Device to test transmission spectra. (b) Device to test energy spectra.

2.2 样品表征

在手套箱中, 从 NaI:Zn,Tl 晶体上取一小块样品并研磨成粉末, 加入一定量的硅粉内标物, 放在样品架中并用无明显衍射峰的有机膜密封后, 置于日本理学 SmartLab SE 型 X 射线粉末衍射仪中对样品进行测试。测试条件为: 室温, 辐射源 Cu ($K\alpha$), 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。

在手套箱中, 对 NaI:Zn,Tl 晶体进行取样、称重, 制成一定浓度的溶液, 采用德国斯派克 SPECTRO ARCOS 型电感耦合等离子体发射光谱仪进行了元素含量的测试。测试条件为: 电压 3 470 V, 阳极电流 0. 608 A, 等离子体流量 0. 5 L/min, 辅助流量为 0. 5 L/min, 雾化器流量为 12. 5 L/min, 进样延迟为 30 s。

利用日本岛津 UV3600 PLUS 型紫外-可见-近

红外分光光度计对封装后的 NaI:Zn,Tl 晶体的透射光谱进行测试, 测试波长范围 250~700 nm。采用 DHN-B022 多道能谱测试仪测试 NaI:Zn,Tl 晶体的闪烁性能, 在测试中使用活度为 $0.8 \mu\text{Ci}$ 、能量为 662 keV 的 ^{137}Cs 放射源。

3 结果与讨论

3.1 X 射线粉末衍射分析

X 射线粉末衍射是研究晶体物相和结构的一种主要方法, NaI:Zn,Tl 晶体的 X 射线粉末衍射测试结果如图 3 所示。

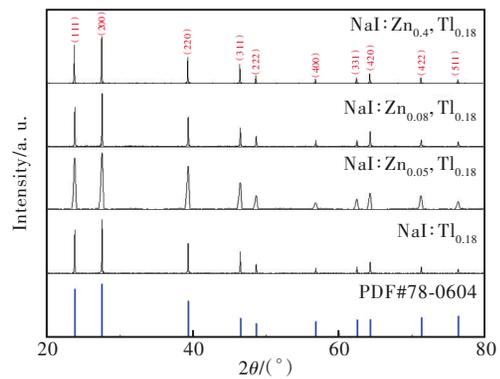


图 3 NaI:Zn,Tl 晶体的 XRD 图

Fig.3 XRD of NaI:Zn,Tl crystals

与标准卡片(CSD 78-0604)相比, 衍射峰位置和相对强度基本一致, 无其他杂相峰出现。说明 Zn 和 Tl 离子掺杂并没有改变晶体结构。测试样品与标准 NaI 晶体的匹配率因数^[19]FOM 值为 0. 7, 空间群为 $Fm-3m(225)$ 。采用 Rietveld 方法对晶体结构进行了精化修正, 以 Pearson VII 函数为峰形函数, 修正了包括峰宽函数、峰形参数、歪斜因子、择优取向、晶粒尺寸和温度因子等参数。精修得到的加权拟合因子 $R_{wp} < 0.1104$, 期望因子 $R_{exp} < 0.0992$, 精修后的 NaI:Zn,Tl 晶体的晶胞参数和体积见表 1。

表 1 NaI:Zn,Tl 晶体的晶格常数和体积

Tab. 1 Lattice constants and volumes of NaI:Zn,Tl crystals

样品	晶格常数/nm $a=b=c$	晶格体积/nm ³	$\Delta V/\text{nm}^3$	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
NaI:Tl	0. 647 0	0. 270 84	0	3. 675 0
NaI:Zn _{0.05} , Tl _{0.18}	0. 647 1	0. 271 05	0. 000 21	3. 672 2
NaI:Zn _{0.08} , Tl _{0.18}	0. 647 7	0. 271 73	0. 000 68	3. 663 0
NaI:Zn _{0.4} , Tl _{0.18}	0. 648 7	0. 272 97	0. 001 24	3. 646 3

从表 1 中可以看出, 随着 Zn 掺杂浓度增加, 晶体的晶胞体积增加, 有研究结果^[20]提出异价离子掺杂并未因为杂质离子半径大而导致晶格体积

增加, 反而由于电荷之间更强的相互作用, 导致晶格体积向相反方向变化。异价离子 Zn^{2+} 在进入晶格后取代一个 Na^+ 离子, +2 价的 Zn 对周围的电荷

产生更强的相互作用,从而导致晶格常数增加,晶体体积变大。

3.2 电感耦合等离子体发射光谱分析

掺杂离子在晶体中的含量直接影响其在晶体中的占位进而影响基质材料的性能。Tl离子作为激活剂掺入NaI晶体中可形成发光中心^[12],因此其含量是决定NaI晶体光输出的一个重要参量,NaI:Zn,Tl晶体中,Zn和Tl离子浓度的测试结果如表2所示。

从表2中可以看出,随着Zn掺杂浓度增加,生长的NaI:Zn,Tl晶体中的Zn²⁺浓度依次增加,而相对应的Tl⁺浓度降低。这是由于Zn²⁺离子半径(72 pm)小于Na⁺半径(102 pm),而Tl⁺离子(159 pm)半径大于Na⁺半径,在共掺杂时Zn²⁺会更容易占据晶体中的缺陷位置,使掺入的Tl⁺浓度降低。

表2 NaI:Zn,Tl晶体中的Zn和Tl离子浓度

Tab. 2 Element's concentration in NaI:Zn,Tl crystals

样品	掺杂元素浓度/%	
	Zn	Tl
NaI:Tl _{0.18}	0	0.048 0
NaI:Zn _{0.05} , Tl _{0.18}	0.013 6	0.038 0
NaI:Zn _{0.08} , Tl _{0.18}	0.016 8	0.037 5
NaI:Zn _{0.4} , Tl _{0.18}	0.021 8	0.029 8

3.3 紫外-可见透射光谱分析

晶体透过率是光子入射到晶体时,透过晶体的辐射能量与入射到晶体上的总辐射能量之比。紫外-可见透射光谱测试结果如图4所示。

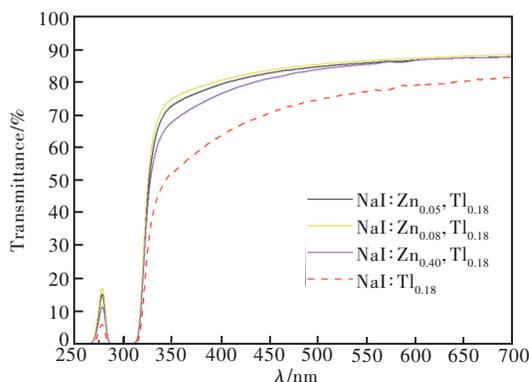


图4 NaI:Zn,Tl晶体的UV-Vis透射光谱

Fig.4 The UV-Vis transmittance spectra of NaI:Zn,Tl crystals

从图4中可以看出,截止吸收边基本一致,说明Zn²⁺掺杂并未影响NaI晶体的带隙结构;随着Zn²⁺掺杂浓度的增加,透过率呈现先增大后减小

的趋势,Zn²⁺掺杂浓度为0.08%时,样品的透过率最高。这是由于NaI:Tl晶体中存在肖特基缺陷^[21],低浓度Zn²⁺掺杂会减少肖特基缺陷,抑制由肖特基缺陷引起的光吸收,提高了透过率。当Zn²⁺掺杂浓度升高时,新缺陷产生的光损耗超过肖特基缺陷减少引起的透过率提高效果,晶体透过率反而又有所降低。

在350~700 nm之间,样品的透过率均高于70%,说明晶体具有良好的透过率,光学均匀性高。同时晶体在250~300 nm波段有一个透过峰,主要是由于Tl⁺在300 nm附近有一个强吸收带^[15]形成。

3.4 闪烁性能

能量分辨率是表征闪烁晶体辐射探测器分辨最小粒子能量之间差距的参数;相对光输出是晶体将高能粒子转化为可见光的能力大小的指标,为测试样品与NaI:Tl样品光输出的比值得到的相对值。通过获取¹³⁷Cs源发出的662 keV伽马射线的能谱图,采用高斯函数拟合出662 keV对应的高斯峰,通过该高斯峰所在的通道数来表征晶体光输出大小。在同样的实验条件下获取NaI:Tl晶体能谱图中高斯峰对应的通道数,两者之比为晶体的相对光输出。将上述高斯峰的半高宽(FWHM)除以其所在的通道数即可获得晶体的能量分辨率^[22]。NaI:Zn,Tl晶体的能谱图测试结果如图5所示。

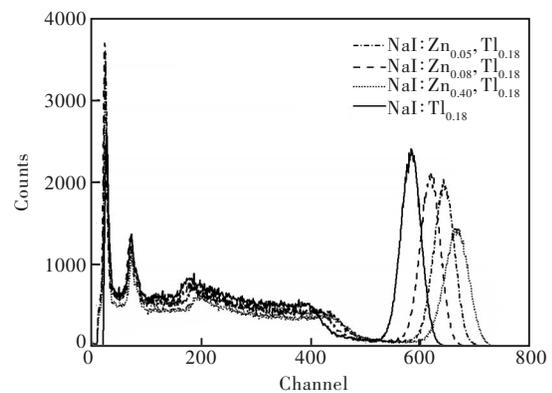


图5 NaI:Zn,Tl晶体能谱

Fig.5 Energy spectra of NaI:Zn,Tl crystals

NaI:Zn,Tl晶体的能量分辨率及相对光输出计算结果如表3所示。

从表3中可以看出,在¹³⁷Cs放射源激发下,Zn掺杂量为0.05%、0.08%时的NaI:Zn,Tl晶体的能量分辨率均小于NaI:Tl,光输出相对于NaI:Tl晶体增加了6%~10%。其中Zn的掺杂浓度在0.4%时

表 3 NaI:Zn,Tl 晶体的闪烁性能

Tab. 3 Scintillation properties of NaI:Zn,Tl crystals

Sample	FWHM	Relative light output	Energy resolution/%
NaI:Tl _{0.18}	42.7	1.00	7.30
NaI:Zn _{0.05} ,Tl _{0.18}	43.5	1.10	6.78
NaI:Zn _{0.08} ,Tl _{0.18}	42.1	1.06	6.80
NaI:Zn _{0.4} ,Tl _{0.18}	53.2	1.14	8.01

相对光输出最高达到 1.14, 而 Zn 掺杂浓度在 0.05% 时能量分辨率最优。

根据 Su 的实验结果^[23], NaI:Tl 晶体中, Tl 离子的浓度在 0.022%~0.073% 之间时具有较稳定的光输出, 在 0.01%~0.11% 之间能量分辨率不超过 8%, 具有较好的能量分辨率。本文中测试的 NaI:Zn, Tl 晶体中 Tl 离子的浓度均在该范围内。

根据 Adhikari 等的研究^[24], Tl 作为激活剂掺入 NaI 晶体中, 既可以俘获空穴形成 Tl_{Na}^+ , 也可以俘获电子形成 Tl_{Na}^- , 从而在禁带中形成新的激发态能级, 晶体在被辐照以后电子退激发出光子。当 NaI:Tl 与 Zn^{2+} 共掺杂时, Tl_{Na} 和 Zn_{Na} 由于电负性不同而结合在一起, 形成了中性缺陷复合体 $Tl_{Na}^- + Zn_{Na}^+$ (即 $Tl^0 + Zn^{2+}$), 即受主-复合体 (Donor-complex, DX) 中心。DX 中心与 Tl^0 都能提高 NaI:Tl 晶

体的闪烁性能, 但 DX 中心与 Tl^0 结合导致产生新激发态的 Tl^0 数量减少。在掺杂浓度较低时, DX 中心与 Tl^0 共同作用提升了 NaI:Tl 晶体的闪烁性能。但随着 Zn^{2+} 掺杂浓度的进一步增加, Tl^+ 浓度下降, 同时 DX 中心与 Tl^0 结合导致 Tl^0 减少从而又导致晶体的能量分辨率增加。

4 结 论

本文通过坩埚下降法制备出无明显杂质、开裂、气泡、云层等宏观缺陷的 NaI:Zn,Tl 晶体, 晶体的尺寸为 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。在 ^{137}Cs 放射源激发下, Zn 掺量为 0.05%、0.08% 时的 NaI:Zn, Tl 晶体的能量分辨率分别为 6.78%、6.80%, 光输出相对于 NaI:Tl 晶体增加了 6%~10%。闪烁性能的提升以及低廉的成本将有助于 NaI:Zn, Tl 晶体在石油测井、安检、工业及医疗 CT、环境检测等领域得到更广泛的应用。下一步, 可通过晶体生长工艺参数的优化使掺杂离子在 NaI 晶体中均匀分布, 同时进行共掺杂的工作, 进一步提升 NaI:Tl 晶体的闪烁性能。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230171>.

参 考 文 献:

- [1] 杨洁男, 闻学敏, 魏钦华, 等. 红光-近红外发光卤化物闪烁晶体研究现状 [J]. 发光学报, 2021, 42(11): 1661-1672.
YANG J N, WEN X M, WEI Q H, *et al.* Current status of red and near-infrared emission halide scintillation crystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1661-1672. (in Chinese)
- [2] DE HAAS J T M, DORENBOS P. Advances in yield calibration of scintillators [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2008, 55(3): 1086-1092.
- [3] GRABMAIER B C. Crystal scintillators [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1984, 31(1): 372-376.
- [4] HOLL I, LORENZ E, MAGERAS G. A measurement of the light yield of common inorganic scintillators [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1988, 35(1): 105-109.
- [5] SAKAI E. Recent measurements on scintillator-photodetector systems [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1987, 34(1): 418-422.
- [6] KIM J, PARK K, HWANG J, *et al.* Efficient design of a $\phi 2 \times 2$ inch NaI(Tl) scintillation detector coupled with a SiPM in an aquatic environment [J]. *Nucl. Eng. Technol.*, 2019, 51(4): 1091-1097.
- [7] AUSTIN R A, HOOTEN D. Comparison of neutron capture spectra taken by a constellation Xe-110 detector and a $1'' \times 1''$ NaI(Tl) crystal [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2009, 279(2): 395-404.
- [8] KIM K W, ADHIKARI G, ADHIKARI P, *et al.* Pulse shape discrimination of nuclear recoil and electron recoil events with a NaI(Tl) crystal for dark matter search [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2016, 63(2): 534-538.
- [9] KHOSHAKHLAGH M, ISLAMIAN J P, ABEDI S M, *et al.* Development of scintillators in nuclear medicine [J]. *World J. Nucl. Med.*, 2015, 14(3): 156-159.
- [10] 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)
- [11] GRIDIN S, WILLIAMS R T, BELSKY A, *et al.* Carrier trap parameters in NaI with Tl, In, and Eu dopants [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(22): 13519-13530.
- [12] SHIRAN N, GEKTI A, BOYARINTSEVA Y, *et al.* Modification of NaI crystal scintillation properties by Eu-doping [J]. *Opt. Mater.*, 2010, 32(10): 1345-1348.
- [13] DORENBOS P. Light output and energy resolution of Ce³⁺-doped scintillators [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2002, 486(1-2): 208-213.
- [14] HANSON H G. Quenching of NaI fluorescence by H₂, HCl, CO₂, and H₂O [J]. *J. Chem. Phys.*, 1955, 23(8): 1391-1397.
- [15] SABHARWAL S C, KATHURIA S P, GHOSH B. Effect of impurities on scintillation-optical and thermoluminescent properties of NaI(Tl) [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 1987, 255(3): 501-506.
- [16] YANG K, MENGE P R. Improving γ -ray energy resolution, non-proportionality, and decay time of NaI:Tl⁺ with Sr²⁺ and Ca²⁺ co-doping [J]. *J. Appl. Phys.*, 2015, 118(21): 213106.
- [17] KHODYUK I V, MESSINA S A, HAYDEN T J, *et al.* Optimization of scintillation performance *via* a combinatorial multi-element co-doping strategy: application to NaI:Tl [J]. *J. Appl. Phys.*, 2015, 118(8): 084901.
- [18] DER MATEOSIAN E, MCKEOWN M, MUEHLHAUSE C O. Response of sodium iodide crystals to alpha particles and electrons as a function of temperature [J]. *Phys. Rev.*, 1956, 101(3): 967-971.
- [19] STONEHAM A M, ITOH N. Materials modification by electronic excitation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 168(1-4): 186-193.
- [20] 吴成国, 裴克梅, 何苏红, 等. Mn²⁺/Eu³⁺共掺杂 Zn₂GeO₄长余辉基质材料发光机理的研究 [J]. 四川大学学报(自然科学版), 2021, 58(6): 064006.
WU C G, PEI K M, HE S H, *et al.* Luminescence mechanism studies on Mn²⁺/Eu³⁺ co-doped Zn₂GeO₄ long afterglow system [J]. *J. Sichuan Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2021, 58(6): 064006. (in Chinese)
- [21] BLACKLOCKS A N, CHADWICK A V, JACKSON R A, *et al.* Investigation into thallium sites and defects in doped scintillation crystals [J]. *Phys. Status Solidi C*, 2007, 4(3): 1008-1011.
- [22] 郑睿. PET用大尺寸硅酸钡闪烁晶体可控生长和均一性优化 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
ZHENG R. *Controllable Growth and Uniformity Optimization of Large Size LYSO:Ce Scintillation Crystal for PET Application* [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021. (in Chinese)
- [23] SU T M R, RILEY S J. Alkali halide photofragment spectra. I. Alkali iodide bond energies and excited state symmetries at 266 nm [J]. *J. Chem. Phys.*, 1979, 71(8): 3194-3202.
- [24] ADHIKARI R, LI Q, WILLIAMS R T, *et al.* DX-like centers in NaI:Tl upon aliovalent codoping [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 116(22): 223703.



田东升(1982-),男,内蒙古呼和浩特人,硕士,实验师,2007年于上海理工大学获得硕士学位,主要从事凝聚态物理的研究。
E-mail: tds@ysu.edu.cn



贾永超(1986-),男,河北邢台人,博士,讲师,2014年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的设计与第一性原理的研究。
E-mail: yongchao.jia@ysu.edu.cn



徐悟生(1972-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,高级工程师,2004年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事无机非金属材料的研究。
E-mail: wusheng.xu@icc-crystal.com



徐朝鹏(1977-),男,黑龙江伊春人,博士,教授,2006年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事光电信息功能材料的研究。
E-mail: xuzhaopeng1@163.com