

Zr⁴⁺共掺对 Cs₂LaLiBr₆:Ce 晶体的中子/伽马甄别性能的影响

郑中秋¹, 魏钦华¹, 童宇枫^{1,2}, 唐高¹, 尹航¹, 秦来顺¹

(1. 中国计量大学 材料与化学学院, 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: 中子探测技术广泛用于国土安全、核材料安全检测以及高能物理等领域, 由于 ³He 资源紧缺, 近年来急需开发出能够同时甄别中子/伽马的新型闪烁晶体, Cs₂LaLiBr₆:Ce (CLLB:Ce) 晶体具有良好的中子/伽马甄别能力、优异的能量分辨率以及高的光输出, 但其中子/伽马甄别性能有待进一步提高。本研究采用垂直布里奇曼法成功生长了 Zr⁴⁺共掺杂的 CLLB:Ce 晶体。通过不同表征手段研究了 Zr⁴⁺共掺杂 CLLB:Ce 晶体的结构和组分, 结果表明 Zr⁴⁺成功掺入基质材料且对基质晶体结构不产生明显的影响, Zr⁴⁺共掺杂后没有产生新的发光中心, 紫外衰减时间约为 27.0 ns, 仍具有较快的荧光衰减。Zr⁴⁺共掺杂 CLLB:Ce 晶体的品质因子(Figure of Merit, FOM)从 1.2 提高到 1.5, 表明其中子/伽马甄别能力得到改善。结合热稳定性和闪烁衰减时间, 探讨了衰减时间对 FOM 的影响机制, Zr⁴⁺共掺杂可以抑制浅电子陷阱和 V_k 中心, 减少电子捕获和脱陷过程, 使 Ce³⁺直接捕获的概率大大增加, 从而表现出更快的衰减速率。本研究显示, Zr⁴⁺共掺杂 CLLB:Ce 晶体在中子/伽马探测领域具有潜在的应用前景。

关键词: 闪烁晶体; CLLB:Ce; 中子/伽马甄别; 钾冰晶石结构

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)05-0539-08

Effect of Zr⁴⁺ Co-doping on Neutron/Gamma Discrimination of Cs₂LaLiBr₆:Ce Crystals

ZHENG Zhongqiu¹, WEI Qinhu¹, TONG Yufeng^{1,2}, TANG Gao¹, YIN Hang¹, QIN Laishun¹

(1. College 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)

Abstract: Neutron detection technology is widely used in homeland security, nuclear material security detection, and high energy physics, etc. Due to the shortage of ³He resources, it is urgent to develop a novel scintillator that can discriminate neutron and gamma. The Cs₂LaLiBr₆:Ce (CLLB:Ce) crystal has good neutron/gamma discrimination capacity, excellent energy resolution and high light yield, but its neutron/gamma discrimination performance needs further improvement. Here, the CLLB:Ce crystals co-doped with Zr⁴⁺ were grown successfully by the vertical Bridgman method. The results of different characterization methods prove that the Zr⁴⁺ was successfully doped into the matrix and did not effect on the structure of host. Meanwhile, no new luminescence center was generated after Zr⁴⁺ doping. The UV decay time is about 27 ns, presenting a fast fluorescence decay. Figure of merit (FOM) of CLLB:Ce

收稿日期: 2023-11-27; 收到修改稿日期: 2023-12-21; 网络出版日期: 2024-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(12275262); 国家重点研发计划项目(2022YFB3503600); 浙江省自然科学基金(LGG22E020001, Z23E020002)

National Natural Science Foundation of China (12275262); National Key R&D Program of China (2022YFB3503600); Natural Science Foundation of Zhejiang (LGG22E020001, Z23E020002)

作者简介: 郑中秋(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: 2668971946@qq.com

ZHENG Zhongqiu (1999-), female, Master candidate. E-mail: 2668971946@qq.com

通信作者: 魏钦华, 副教授. E-mail: weiqinhua@cjl.edu.cn.

WEI Qinhu, associate professor. E-mail: weiqinhua@cjl.edu.cn

crystal is enhanced from 1.2 to 1.5 by co-doping Zr^{4+} , which means that the neutron/gamma discrimination performance of CLLB:Ce crystals is improved. Combined with the thermal stability and scintillation decay time, relationship between decay time and FOM was also analyzed. The co-doping of Zr^{4+} can inhibit shallow electron trap and V_K centers, reduce electron trapping-detrapping process, and greatly increase the probability of Ce^{3+} direct capturing electron, which results in a shorter decay time. Data from this study indicate that the CLLB:Ce crystals exhibit a huge application prospect in the field of neutron/gamma detection.

Key words: scintillation crystal; CLLB:Ce; neutron/gamma discrimination; elpasolite structure

随着国防安全应用需求的不断增加, 由于 ^3He 资源短缺且价格昂贵^[1], 具有探测伽马射线和中子能力的闪烁晶体得到了广泛发展, 其在国土安全、核能、医疗、高能物理和天文学等领域具有潜在的应用前景^[2-5]。开发能够同时探测伽马射线和灵敏度高的中子, 且具有良好能量分辨率的闪烁晶体对于实际应用非常重要。近年来, $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6\text{:Ce}$ (CLYC:Ce)、 $\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br}, \text{Cl})_6\text{:Ce}$ (CLLBC:Ce)和 $\text{Cs}_2\text{LaLiBr}_6\text{:Ce}$ (CLLB:Ce)等新型含锂的钾冰晶石闪烁单晶引起了研究者的广泛关注。由于具有芯价发光(Core-valence Luminescence, CVL), CLLBC:Ce 和 CLYC:Ce 晶体表现出优异的中子/伽马甄别能力, FOM(品质因子, 用于评价晶体对中子/伽马的甄别性能, FOM 越大, 性能越好)大于 3.0。CLLB:Ce 晶体光输出高达 60000 ph/MeV, 高于 CLLBC:Ce 晶体, 是 CLYC:Ce 晶体的两倍。此外, CLLB:Ce 在 13~600 keV 伽马能量范围内的响应比例接近理想值^[6], 同时表现出优异的能量分辨率(2.9%)和高的光输出, 优于 CLLBC:Ce 和 CLYC:Ce 晶体。遗憾的是, 只有当芯带与价带之间的能级差比价带与导带之间的能级差小时, CLLB:Ce 才有可能存在 CVL, 而 CLLB:Ce 的带隙(5.15 eV)比 CLYC:Ce 的带隙(6.8 eV)窄, 所以 CLLB:Ce 更易发生俄歇衰减, 导致 CVL 发光猝灭^[7]。由于 CLLB:Ce 不存在 CVL, 与 CLYC:Ce 相比, CLLB:Ce 晶体的 FOM 较低, 封装后的晶体 FOM 约为 1.4^[8]。另外, 由于性能测试与测试样品的状态、测试仪器、放射源以及测试方法都相关, 测试条件的不同会引起数据的差异。

通常, 中子反应产物的能量沉积产生的闪烁脉冲比伽马射线的闪烁脉冲快, 在此基础上, 可利用脉冲形状甄别法(Pulse Shape Discrimination, PSD)对伽马射线和中子进行甄别^[9]。因此, 从理论上讲, 可以通过调整衰减时间的差异进而调节 FOM。如前所述, 共掺杂金属离子是改善闪烁晶体性能的有效方法, 通过共掺杂 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} ^[10-12], 使 CeBr_3 和 $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ 晶体具有更好的光输出比例和能量响应, 以及更好的能量分辨率。 Sc^{3+} 共掺杂也对 $\text{KCaI}_3\text{:Eu}^{2+}$ 晶体^[13]的闪烁衰减时间和余辉产生有益的影响。基

体的能带结构和晶体缺陷与共掺杂离子的种类和浓度都密切相关。因此, 异价金属离子的共掺杂策略或许可以有效改善 CLLB:Ce 晶体的中子/伽马甄别性能。

为了提高 CLLB:Ce 晶体的 FOM, 本研究选用 Zr^{4+} 作为共掺杂离子, 改善晶体的中子/伽马甄别性能。采用垂直布里奇曼法成功生长了尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的 Zr^{4+} 共掺杂 CLLB:Ce 晶体。采用 XRD、ICP-MS、XPS 等测试证明 Zr^{4+} 成功掺入 CLLB 基质, 并系统研究了 Zr^{4+} 共掺杂对光输出、能量分辨率、衰减时间和 FOM 的影响, 进一步对其闪烁机理进行了讨论。

1 实验方法

1.1 晶体生长

采用垂直布里奇曼法生长了尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的 CLLB:Ce 和 CLLB:Ce, Zr 晶体。首先将超高纯度(>99.99%)的 CsBr 、 LiBr 、 LaBr_3 、 CeBr_3 和 ZrBr_4 原材料(购自 Griem Advanced Materials Co., Ltd.)按非化学计量比($\text{CsBr}:\text{LiBr}:\text{LaBr}_3=2:1.5:1$)称量并装到石英坩埚中, 其中 Ce^{3+} 和 Zr^{4+} 的掺杂浓度分别为 1%和 0.1%(均为摩尔分数, 相对 La^{3+} 的浓度), 这是由于 CLLB 晶体属于非一致熔融合合物, 非化学计量比有助于抑制第二相的产生^[14]。为避免受潮, 始终在高纯氮气气氛手套箱中称量原材料, 用氢氧火焰枪对装好料的石英坩埚进行真空处理, 达到 10^{-5} Pa 后密封, 然后放入自主搭建的晶体生长炉, 并将炉子温度加热到比熔点高约 20°C , 晶体生长速率控制在 0.5 mm/h , 生长界面温度梯度为 20°C/mm , 生长周期为 30 d, 再以 10°C/h 速率冷却至室温。生长好的晶体在手套箱中加工处理, 晶体毛坯和加工好的样品如图 1(a)所示。

1.2 性能表征

采用 Bruker D8 Advance 衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)表征, 用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.1541 \text{ nm}$), 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。采用 Agilent Technologies 7700 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定 Zr^{4+} 的实

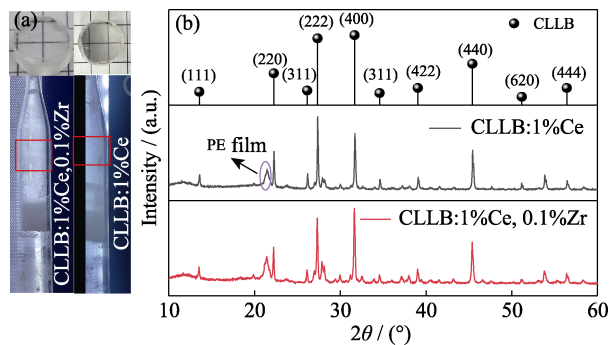


图 1 晶体样品的实物照片(a)和 XRD 图谱(b)
Fig.1 Pictures (a) and XRD patterns (b) of crystal samples
(a) Grown crystal with a size of $\phi 10\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ and machined crystal sample with a size of $\phi 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$, and (b) XRD patterns of different samples

际掺杂浓度。采用 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪(XPS)测量样品中的元素种类和价态。采用爱丁堡的 FLS1000 光谱仪测试晶体样品的激发(PL)、发射(PL)光谱和衰减时间, 激发和发射测试的狭缝宽度均设置为 2.5 nm, 扫描速率固定为 240 nm/min。使用定制的 5000M Horiba Jobin Yvon 荧光光谱仪和光子计数检测器 TBX-04 (IBH Scotland)测试 X 射线激发发射光谱, 使用带有 W 阳极(Seifert GmbH)的 X 射线管(40 kV, 15 mA)作为激发源校正记录的光谱, 以消除实验误差。

采用脉冲处理系统测量能量分辨率和相对光输出, 该脉冲处理系统由 800 V 偏置电压 Hamamatsu R6231-100 型光电倍增管(PMT)、Ortec 672 放大器、Ortec Model 113 前置放大器组成, ^{137}Cs 作为激发源。用 Ortec EAST-MCA 系统进行数据采集。采用滨松 R6231-100 PMT 和泰克 DPO 5104 数字荧光示波器检测晶体的闪烁衰减时间。使用 CAEN DT5751 数

字化仪以 1 GSPS 的采样速率和 3.65 V 的增益电压记录 PSD 图谱。中子源的活度为 ^{252}Cf 源($2\times 10^{10}\text{ Bq}$, 2010)。测量时将样品用硅油直接耦合到 PMT 上, 并使用聚四氟乙烯膜包裹, 达到光最大化收集。

2 结果和讨论

2.1 XRD, ICP-MS 和 XPS 分析

CLLB:1%Ce 和 CLLB:1%Ce,0.1%Zr 的 XRD 图谱如图 1(b)所示。结果表明, CLLB:1%Ce 样品和 Zr^{4+} 共掺杂样品的特征峰与标准卡片基本一致, 仍然保持立方双钙钛矿结构, 空间群为 $\text{Fm}3\text{m}^{[5]}$, 表明共掺杂没有改变基质材料的晶体结构。为了进一步确认 Zr^{4+} 的掺杂浓度和晶体的组成, 对共掺杂晶体进行 ICP-MS 和 XPS 的表征, 结果如表 1 和图 2 所示, 最终的单晶中 Zr^{4+} 的摩尔分数为 0.101%, 与实际配料的浓度非常吻合。图 2 为 XPS 结果, 从图 2(a)中可以发现, 基质材料主要有 Br3d、Cs3d、La3d 和 Zr3d、Ce3d 系列的结合能峰, 由于相对敏感因子较低, 没有观察到 Li^+ 的峰值, 符合基质的元素组成。从图 2(b)的精细谱中可以发现位于 181.25 eV 处对应 $\text{Zr}3\text{d}_{5/2}$ 的特征峰^[15], 归属于 Zr^{4+} 离子, 说明晶体中 Zr 元素主要以 +4 价形式存在, 符合预期结果。因此, 结合 XRD 结果, 可以认为 Zr^{4+} 成功引入 CLLB 基质中, 且对晶体结构没有产生明显的影响。

2.2 发光特性

CLLB:1%Ce 和 CLLB:1%Ce,0.1%Zr 的 PL 和 PLE 光谱图如图 3(a)所示($\lambda_{\text{ex}}=280\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=420\text{ nm}$)。在 280 和 360 nm 处可以观察到两个主要的激发峰,

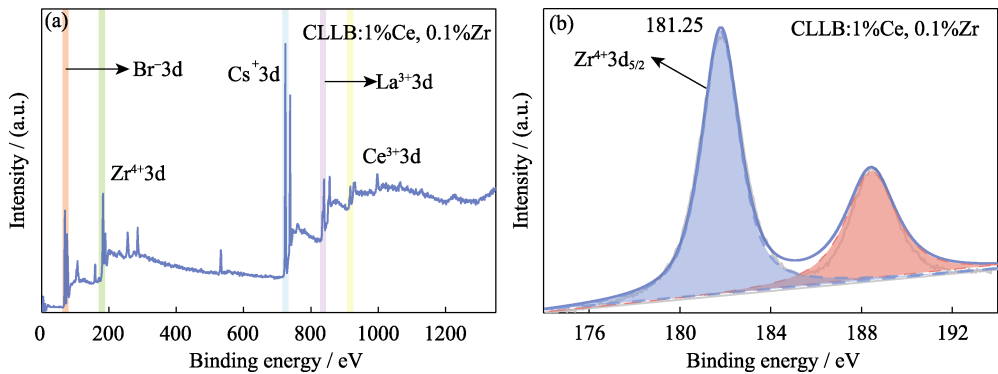


图 2 共掺杂晶体样品的 XPS 谱图
Fig. 2 XPS spectra of co-doped crystal samples
(a) Total XPS spectrum of co-doped crystal sample; (b) Fine XPS spectrum of Zr^{4+}

表 1 ICP-MS 结果与理论数据的掺杂浓度对比

Table 1 Doping concentration comparison of ICP-MS results and theoretical data			
Sample	Co-doping element concentration/(mg·kg ⁻¹)	Actual concentration/% (in mole)	Raw concentration/% (in mole)
CLLB (Ce, Zr)	990.4075	0.101	0.1

归因于 Ce^{3+} 的特征吸收峰; 三个主要发射峰分别位于 357、388 和 420 nm 处, 对应于 Ce1 和 Ce2 的 5d 能级跃迁^[16-17]。与 CLLB:Ce 晶体相比, 共掺杂 Zr^{4+} 后, 三个发射峰有轻微的蓝移, 并且 357 nm 发射峰的占比略有增加, 357 nm 发射对应快衰减^[16], 因此 Zr^{4+} 共掺杂将有助于缩短衰减时间。从图 3(b)可以看出, X 射线激发的发射峰的位置和变化趋势与 PL 光谱图吻合较好。图 3(c, d)所示的是 PL 衰变时间曲线($\lambda_{\text{ex}}=375$ nm, $\lambda_{\text{em}}=388$ nm), 通过单指数拟合可以得到 CLLB:1%Ce 和 CLLB:1%Ce,0.1%Zr 晶体的衰减时间分别为 28.8 和 27.0 ns。

拟合结果显示, 当 Zr^{4+} 共掺杂后, PL 衰减时间从 28.8 ns 缩短到 27.0 ns, 表明共掺杂 Zr^{4+} 没有产生新的发光中心, 但明显影响了发光性能, 加快了荧光衰减。

2.3 热稳定性

CLLB:1%Ce,0.1%Zr 晶体 Ce^{3+} 相关的变温 PL 光谱图(80~450 K)如图 4(a)所示。从图中可以发现, 位于 357、388 和 420 nm 处的三个发射峰随着温度升高均呈现先增强后降低的趋势, 在室温下强度最高, 且发射峰有轻微红移和展宽, 如图 4(b, c)所示。发光强度先增大后减小可能是由于室温下激子向发光中心的转移速度比低温下更快, 而高温下, 晶格振动是引起荧光热猝灭的主要原因, 该测试结

果与 CLLB:Ce 一致^[17]。红移和展宽主要是由于随着温度升高, 晶格振动起主导作用, 电子和声子相互作用, 导致跃迁能量减小。根据温度相关的 PL 光谱数据, 利用 Arrhenius 方程^[18]进一步计算晶体的活化能:

$$I(T) \approx \frac{I_0}{1 + c \exp \frac{-\Delta E}{kT}} \quad (1)$$

式(1)中, ΔE 为热淬灭活化能, I_0 和 $I(T)$ 分别为初始温度和 T 温度下的发光强度, c 为常数, k 为玻尔兹曼常数。计算结果表明, 共掺后 CLLB:1%Ce,0.1%Zr 的活化能为 (250 ± 20) meV, 如图 4(d)所示。而 CLLB:Ce 活化能为 226 meV^[17], 说明共掺杂 Zr^{4+} 后, 晶体的活化能明显提高, Ce^{3+} 发射的热稳定性得到改善。荧光活化能通常会受到导带底的浅缺陷能级的影响, 因此, 推测加入 Zr^{4+} 会抑制浅缺陷。

2.4 闪烁特性

$^{137}\text{Cs}@662$ keV 辐照下 CLLB:1%Ce 和 CLLB:1%Ce,0.1%Zr 晶体(尺寸为 $\phi 10$ mm \times 5 mm)的脉冲高度谱图和高斯拟合曲线如图 5(a)所示。为了估计这两个样品的相对光输出, 选择 NaI: Tl 晶体标准样品(~ 40000 ph/MeV)进行比较。CLLB:1%Ce、NaI: Tl 和共掺杂 Zr^{4+} 样品在 662 keV 下的能量分辨率分别为 3.8%、7.4% 和 5.8%。从图 5(a)可以看出, NaI: Tl

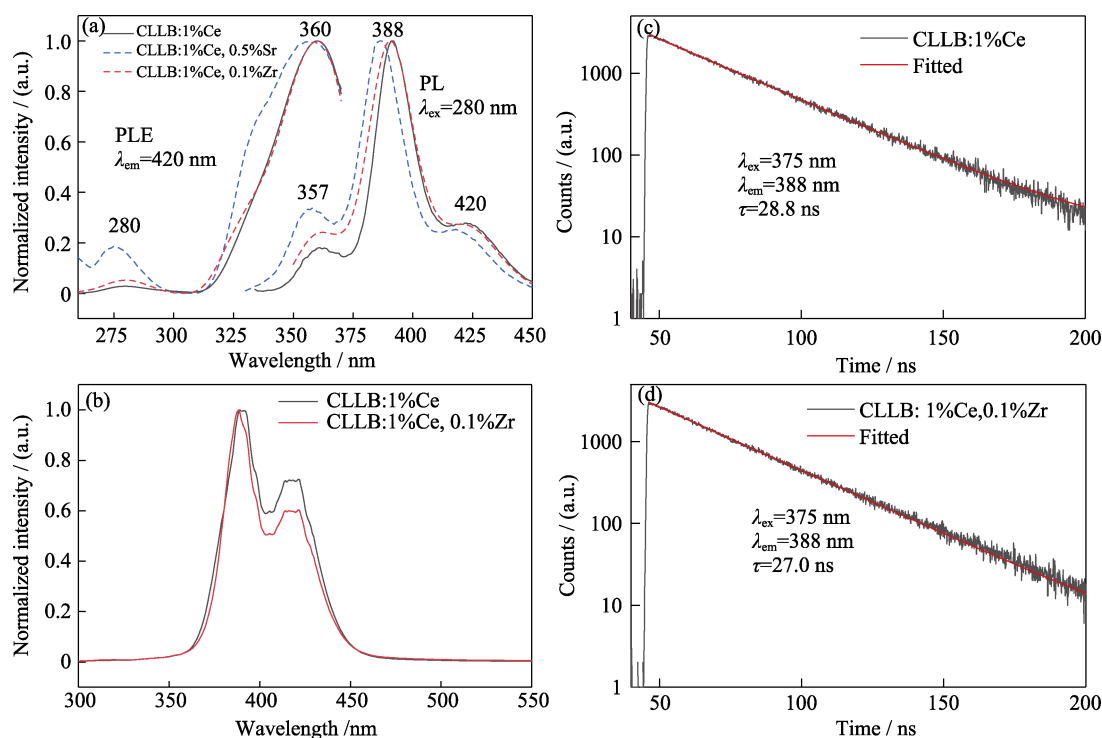


图 3 PLE 和 PL 光谱图、X 射线激发发射光谱图和 PL 衰减时间曲线

Fig. 3 PLE and PL spectra, X-ray excitation emission spectra and PL decay time curves

(a) PLE and PL spectra; (b) X-ray excitation emission spectra; (c, d) PL decay time curves ($\lambda_{\text{ex}}=375$ nm, $\lambda_{\text{em}}=388$ nm) of CLLB:1%Ce and CLLB:1%Ce,0.1%Zr samples; Colorful figures are available on website

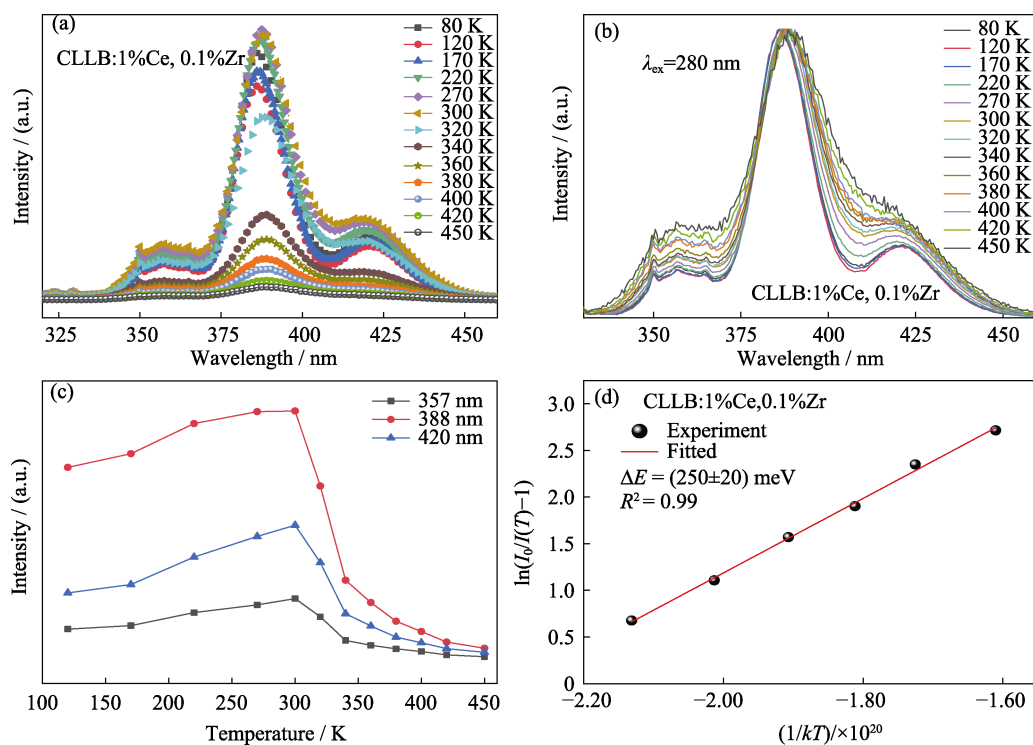


图 4 CLLB:1%Ce,0.1%Zr 的 PL 光谱图

Fig. 4 PL spectra of CLLB:1%Ce,0.1%Zr

(a) PL spectra of CLLB:1%Ce,0.1%Zr at 80–450 K; (b) Normalized curves; (c) Relationship between comprehensive emission intensity and temperature; (d) Fitting line of activation energy; Colorful figures are available on website

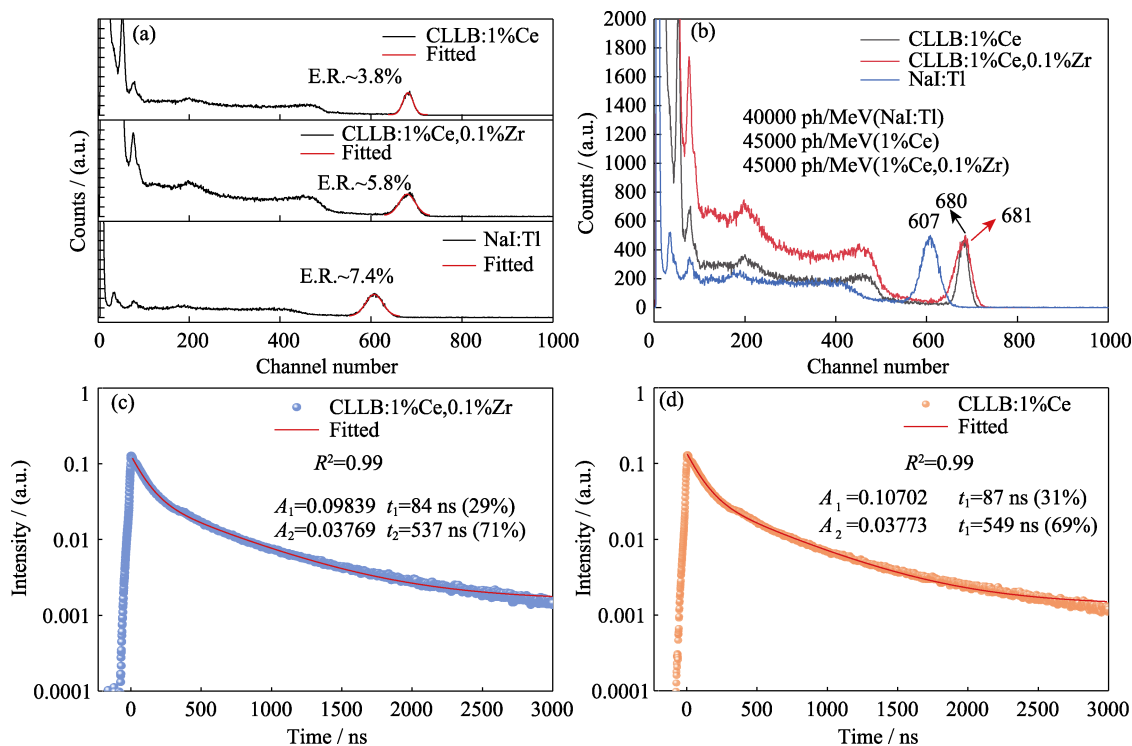


图 5 脉冲高度谱图和闪烁衰减时间曲线

Fig. 5 Pulse height spectra and scintillation decay time curves

(a, b) Pulse height spectra of CLLB:1%Ce, CLLB:1%Ce,0.1%Zr and NaI:Tl standard sample; (c, d) Scintillation decay time curves of CLLB:1%Ce,0.1%Zr (c) and CLLB:1%Ce (d); Colorful figures are available on website

晶体的全能峰位于 607 道左右, 而 CLLB:1%Ce, 0.1%Zr 和 CLLB:1%Ce 晶体均位于 680 道左右。根据 NaI:Tl 晶体标准样品估算 CLLB:1%Ce 和共掺杂

Zr^{4+} 样品的相对光输出为 (45000 ± 1000) ph/MeV, 表明 Zr^{4+} 共掺杂对光输出没有明显影响, 但能量分辨率有一定程度变差。

此外, 室温下 CLLB:1%Ce 和 CLLB:1%Ce,0.1%Zr 晶体的闪烁衰减时间如图 5(c, d)所示, 所有的衰减时间曲线都可以用双指数函数很好地拟合。结果表明 CLLB:1%Ce 晶体有两个衰减分量, 分别为 87 ns (占比 31%)和 549 ns(占比 69%)。正如文献[19]所述, CLLB 晶体的快分量为 50~100 ns, 对应于 Ce^{3+} 直接捕获电子空穴(激子); 慢分量为 500~800 ns, 归因于 V_K 中心二次电子捕获。当 V_K 中心通过热激活转移到 Ce^{3+} 时, 它们将被捕获形成 Ce^{4+} 或 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{K}$ 配合物, 随后, 自由电子被 Ce^{4+} 或 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_\text{K}$ 再次捕获, 最后激发 Ce^{3+} 发光^[20]。当引入 Zr^{4+} 后, 仍然有两个衰减时间分量, 但是快/慢分量都有变快的现象, 而 CLLB:1%Ce,0.1%Zr 的衰减时间分别为 84 ns(占比 29%)和 537 ns(占比 71%)。可见 Zr^{4+} 共掺杂对闪烁衰减时间产生了明显影响, 这与 PL 衰减时间的结果保持一致。

如上所述, 伽马射线和中子可以通过 PSD 图谱来区分, 而 FOM 与衰减时间密切相关。研究采用 ^{252}Cf 源测量了不同样品的 PSD 图谱并估算了 FOM, 结果如图 6 所示。从散点图中可以清楚地看出, 热中子能量和伽马能量被区分开来, 随着 Zr^{4+} 加入, 区分性能得到改善。为了量化屏蔽中子和伽马射线的性能, 定义 FOM 的计算公式如下^[21]:

$$\text{FOM} = \frac{|u_\gamma - u_n|}{w_\gamma + w_n} \quad (2)$$

式中, u_γ 和 u_n 分别为伽马和中子峰在 PSD 直方图中对应横坐标的位置, w_γ 和 w_n 为伽马和中子峰的半峰全宽(FWHM)。通过高斯拟合, CLLB:1%Ce 和 CLLB:1%Ce, 0.1%Zr 晶体的 FOM 分别为 1.2 和 1.5。结果表明, 共掺杂 Zr^{4+} 后, n/γ 甄别因子得到明显的提高, 这为 CLLB 晶体在中子探测领域提供了巨大的发展潜力。

PSD 图谱主要是基于晶体在中子或伽马辐射下闪烁光响应的快/慢分量的差异来实现甄别。对 ^{252}Cf 源辐射下两个样品在不同射线激发下的衰减时间进行分析, 如图 7(a, b)所示, 中子脉冲和伽马脉冲的上升沿几乎相同, 但下降沿却有很大差异。选择 150 ns 的短窗口(窗口 1)和 2000 ns 的长窗口(窗口 2)分别对其衰减时间进行双指数函数拟合, 结果列于表 2, 发现 CLLB:Ce 中子反应的衰减时间比伽马射线的短, 这与文献[22]的结论一致。共掺杂 Zr^{4+} 后, 在 ^{252}Cf 源、 ^{137}Cs 源和 UV 激发下衰减变快, 并且快衰减的组分占比也从 94%提高到 99%, 因此可以得出结论, 中子/伽马甄别能力提高主要源于衰减的改善。因此, 通过缩短衰减时间可以提升晶体的 FOM。

如前所述^[10-12], 当 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} 共掺杂时, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$

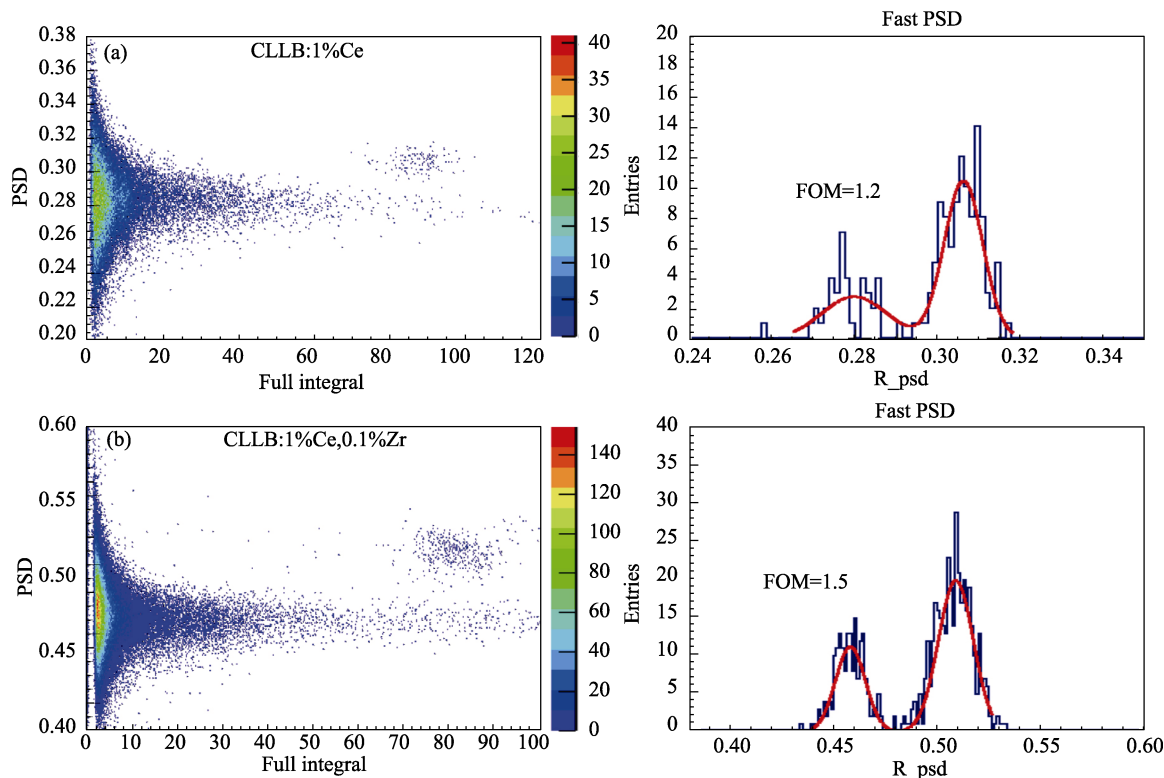


图 6 脉冲形状甄别图谱(左)和能谱(右)

Fig. 6 PSD patterns (left) and energy spectra (right)
(a) CLLB:1%Ce; (b) CLLB:1%Ce,0.1%Zr

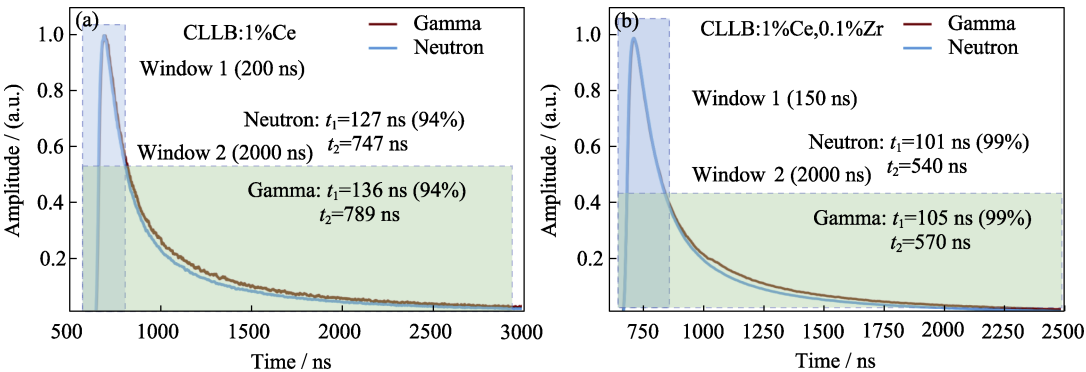


图 7 闪烁衰减时间曲线
Fig. 7 Scintillation decay time fitting curves
(a) CLLB:1%Ce; (b) CLLB:1%Ce,0.1%Zr; Colorful figures are available on website

表 2 CLLB 晶体的衰减时间和成分比例

Table 2 Decay time and component proportion of CLLB crystal					
Sample	Particle	Fast component/ns	Proportion of fast component photons/%	Slow component/ns	Proportion of slow component photons/%
CLLB:Ce	Neutron	127	94	747	6
	Gamma	136	94	789	6
CLLB (Ce, Zr)	Neutron	101	99	540	1
	Gamma	105	99	570	1

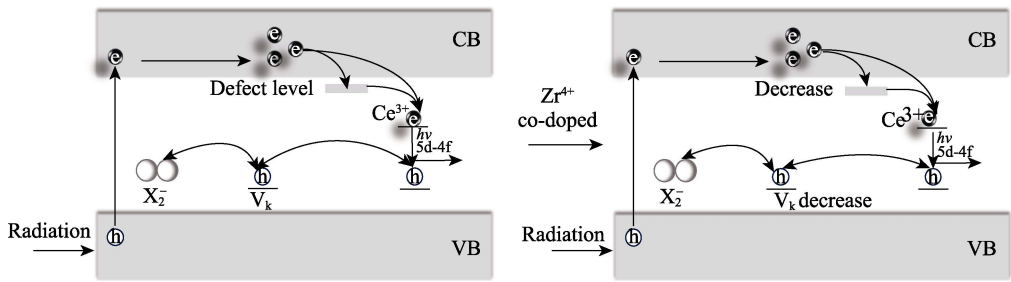
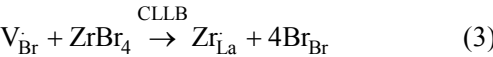


图 8 闪烁机理示意图
Fig. 8 Schematic representation of scintillation mechanism
CB: Conduction band; VB: Valence band

和 CeBr_3 晶体会引入额外的 Br 空位进行电荷补偿, 多余的 Br 空位与碱土金属离子结合, 形成稳定的中性缺陷配合物, 相对于孤立的 Br 空位, 空位能级更靠近导带边缘。此外, 这种电子捕获有效地降低了自由电子密度, 从而降低了载流子热化和向发光中心转移过程中电子-空穴对发生俄歇猝灭的概率, 导致了一个更好的光对能量响应的非比例性和能量分辨率。然而, 在 Zr^{4+} 共掺杂的 CLLB:1\%Ce 晶体中, Zr^{4+} 可能取代 La^{3+} 格位, 这将减少 Br 空位的数量, 导致导带中电子俄歇猝灭的可能性增加, 从而与 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} 共掺杂 $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ 晶体相反。采用 Kroger-Vink 表示法^[23]来描述缺陷反应方程式:



由式(3)可知, 加入 Zr^{4+} 会减少 Br 空位数量, 而 Br 空位可能形成浅电子陷阱和 V_k 中心。为了进一步解释

这一现象, 构建了闪烁机理示意图, 如图 8 所示。如上所述, 变温荧光活化能变大意味着电子从价带到导带需要的能量增大, 这是由于导带底附近的浅电子能级陷阱减小。结合闪烁衰减时间的数据可以发现, 加入 Zr^{4+} 后衰减变快, 推测 Zr^{4+} 的共掺杂可以抑制浅电子陷阱和 V_k 中心, 减少电子捕获和脱陷过程, 使直接捕获 Ce^{3+} 的机率大大增加, 即从激子到 Ce^{3+} 的直接能量传递的概率大大增加, 从而表现出更快的衰减, 同时直接捕获电子空穴的 Ce^{3+} 发光增强^[24], 但对应的能量分辨率变差。

3 结论

采用垂直布里奇曼法成功地生长出 Zr^{4+} 共掺杂的 CLLB:1\%Ce 晶体, 晶体尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$,

并且具有较好的光学质量。XRD、ICP-MS 和 XPS 分析结果表明, Zr^{4+} 成功掺入了基质。PL 光谱图和 X 射线激发发射光谱图显示共掺杂后没有产生新的发光中心, 但变温 PL 光谱表明, 共掺晶体具有更好的热稳定性。CLLB:1%Ce,0.1%Zr 晶体在 ^{137}Cs @662 keV 辐照下仍然具有良好的能量分辨率(5.8%)和高的光输出((45000±1000) ph/MeV), 衰减时间快分量为 84 ns。共掺杂后, 晶体的 FOM 从 1.2 提高到 1.5, 意味着 CLLB:1%Ce,0.1%Zr 晶体具有更好的中子/伽马甄别能力。研究结果表明, 通过异价金属离子共掺杂调控衰减时间来提高 CLLB:Ce 晶体中子/伽马甄别能力是一种有效的方法, 进一步优化 Zr^{4+} 共掺杂浓度和晶体质量, 有望达到更好的闪烁效果。

参考文献:

- [1] VAN EIJK C W E. Inorganic scintillators for thermal neutron detection. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2012, **59**(5): 2242.
- [2] REN G. Development history of inorganic scintillation crystals in China. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, **48** (8): 1373.
- [3] YU J, DIAO C. Research advances of halide scintillation crystals. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, **40**(12): 1291.
- [4] MCGREGOR D S. Materials for gamma-ray spectrometers: inorganic scintillators. *Annual Review of Materials Research*, 2018, **48**: 245.
- [5] WANG Q, REN G. Recent development on elpasolite scintillation crystals for neutron detection. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, **44**(3): 457.
- [6] YANG K, K, MENGE P R, OUSPENSKI V. Scintillation properties and temperature responses of $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6\text{:Ce}^{3+}$. Seoul: IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 2013.
- [7] VAN LOEF E V D, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, *et al.* Scintillation and spectroscopy of the pure and Ce^{3+} -doped elpasolites: Cs_2LiYX_6 (X = Cl, Br). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**: 8481.
- [8] HE J, LI W, WEI Q, *et al.* Growth and properties of 1-inch $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6\text{:Ce}$ scintillation crystals. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, **50**(10): 1879.
- [9] MESICK K E, COUPLAND D D, STONEHILL L, *et al.* Pulse-shape discrimination and energy quenching of alpha particles in $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6\text{:Ce}^{3+}$. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2017, **841**: 139.
- [10] QUARATI F, ALEKHIN M, KRÄMER K, *et al.* Co-doping of CeBr_3 scintillator detectors for energy resolution enhancement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2014, **735**: 655.
- [11] GUSS P, FOSTER M E, WONG B M, *et al.* Results for aliovalent doping of CeBr_3 with Ca^{2+} . *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(3): 034908.
- [12] PANWAR S, MAZUMDAR I, SARIYAL R, *et al.* Characterization of a Sr co-doped $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ detector for γ -ray spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2020, **982**: 164567.
- [13] WU Y, LI Q, JONES S, *et al.* Defect engineering by codoping in $\text{KCaF}_3\text{:Eu}^{2+}$ single-crystalline scintillators. *Physical Review Applied*, 2017, **8**(3): 034011.
- [14] RUTA F L, SWIDER S, LAM S, *et al.* Understanding phase equilibria and segregation in Bridgman growth of $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$ scintillator. *Journal of Materials Research*, 2017, **32**(12): 2373.
- [15] SAGAR V, SURESH L, VINODKUMAR T, *et al.* Zirconium doped ceria nanoparticles: an efficient and reusable catalyst for a green multicomponent synthesis of novel phenyldiazenyl-chromene derivatives using aqueous medium. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, **4**(4): 2376.
- [16] LIN J, WEI Q, ZHANG D, *et al.* Crystal growth and scintillation properties of non-stoichiometric $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6\text{:Ce}$. *Crystal Research and Technology*, 2019, **54**(10): 1900047.
- [17] TONG Y, WEI Q, Li W, *et al.* Effects of Ce^{3+} substitution on the local structure of cerium and scintillation properties of CLLBC:Ce crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2022, **600**: 126940.
- [18] LAIDLER K J. The development of the Arrhenius equation. *Journal of chemical Education*, 1984, **61**(6): 494.
- [19] SHIRWADKAR U, GLODO J, VAN LOEF E V, *et al.* Scintillation properties of $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6$ (CLLB) crystals with varying Ce^{3+} concentration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, **652**(1): 268.
- [20] WANG L, DENG Q P, HU H, *et al.* Glyphosate induces benign monoclonal gammopathy and promotes multiple myeloma progression in mice. *Journal of Hematology & Oncology*, 2019, **12**(1): 70.
- [21] YANG K, MENGE P R, OUSPENSKI V. Li co-doped NaI:Tl (NaIL)—a large volume neutron-gamma scintillator with exceptional pulse shape discrimination. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2017, **64**(8): 2406.
- [22] ÅBERG D, SADIGH B, SCHLEIFE A, *et al.* Origin of resolution enhancement by co-doping of scintillators: insight from electronic structure calculations. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(21): 219908.
- [23] TRULS N. A Kröger-Vink compatible notation for defects in inherently defective sublattices. *Journal of Korean Ceramic Society*, 2010, **47**(1): 19.
- [24] WU Y, LI Q, RUTSTROM D J, *et al.* Tailoring the properties of europium-doped potassium calcium iodide scintillators through defect engineering. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2018, **12**(2): 1700403.