

## 上海硅酸盐所在金属卤化物闪烁晶体材料研究中取得进展

闪烁晶体作为辐射探测器的关键核心材料，已广泛应用于高端医学影像、国土安全、高能物理等领域。为满足高性能能谱及成像探测器对灵敏度和置信度的要求，开发新型高光输出、高能量分辨率的闪烁晶体材料成为辐射探测领域的前沿研究方向之一。近年来，低维钙钛矿结构金属卤化物材料因具有限域激子发光特性、大斯托克斯位移和高荧光量子效率等特性，拥有无自吸收和高发光效率等优点，被认为是潜在的高性能闪烁材料。

最近，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员吴云涛团队（卤化物闪烁晶体课题组）从功能基元序构的学术思想出发，提出并设计出一系列具有强自陷激子发光的低维钙钛矿金属卤化物闪烁材料，采用布里奇曼下降法制备并精选出若干不潮解、低熔点、高射线阻止能力、高光输出、高能量分辨率、低余辉的新型金属卤化物闪烁单晶，通过实验和理论计算揭示其限域激子闪烁发光机理。

该团队研制的一维钙钛矿结构 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 晶体拥有高密度（ $5.01\text{g}/\text{cm}^3$ ）

）、高有

效原子序数（ $Z_{\text{eff}}=$

50.6）、低熔点（371）、不潮解和

无自吸收等优点。其发光来源为局域在 $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$ 多面体的自陷激子态，发光峰位于570

nm。 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$

晶体拥有极低的X射线激发余辉（10毫秒处仅为0.008%），比商用 $\text{CsI:Tl}$ 晶体低四个数量级。相关研究成果以Non-hygroscopic, self-absorption free, efficient 1D  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  perovskite single crystal for radiation detection为题，发表在ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021) 12198-12202.上。

该团队研制的零维钙钛矿结构 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体同样具有高密度（ $4.52\text{g}/\text{cm}^3$ ）

）、高有效原子序数（ $Z_{\text{eff}}=52.2$ ）、低熔点（383）、不潮解和无自吸收等优点。与一维结构材料相比，其零维结

构材料的限域激子发光拥有更高的荧光量子效率（达到69.9%）。其X射线和伽马射线激发下的光输出可达30,000

ph./MeV，能量分辨率（@662keV）优于3.4%。相关研究成果以Zero-dimensional  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  perovskite single crystal as

sensitive X-ray and g-ray scintillator为题，发表在Phys. Status Solidi RRL 14 (2020) 2000374 1-4上。

该团队针对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$

晶体开展了离子掺杂优化研究。研究发现， $\text{Tl}^+$ 离子掺

杂可将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体的荧光量子效率从69.9%进一步提高至79.2%。该晶体材料X射线激发下光输出可达到150,000 ph./M

eV，为已知闪烁体中最高值，且拥有极低的X射线检测极限（66.3nGyair/s），仅是医学X射线诊断要求的1/83。此外

， $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Tl}$ 晶体还拥有优异伽马射线探测能力，其光输出可达87,000

ph./MeV，662keV处的能量

分辨率为3.4%。通过理论计算和实验研究发现， $\text{Tl}$ 掺杂

提升 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$

晶体闪烁性能的主要原因是： $\text{Tl}$ 掺杂后发射光谱红移减少了激发发射谱的重叠，从而降低了激子共振能量传递及缺陷

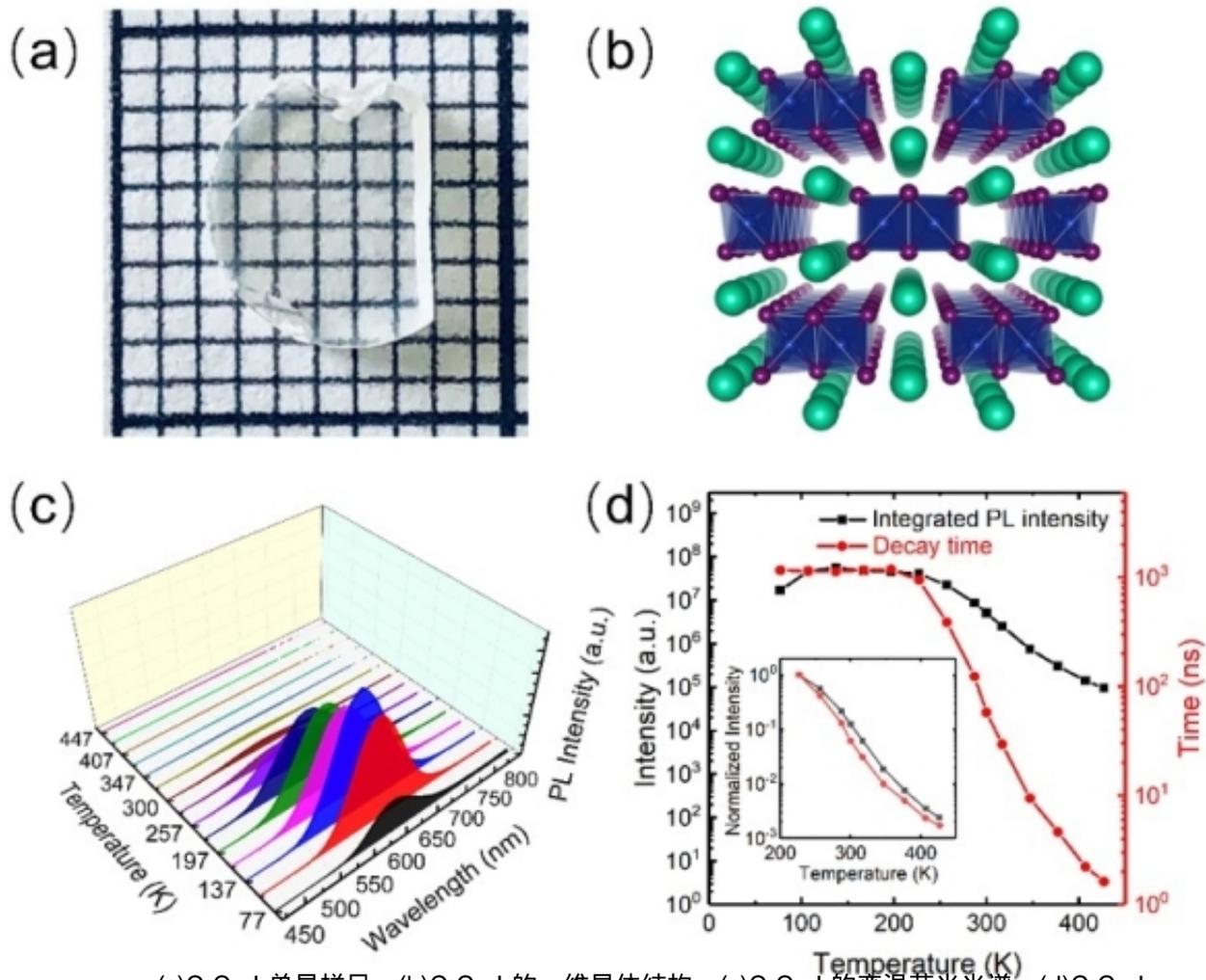
处淬灭的几率；形成的 $\text{Tl}^0$ 或 $\text{Tl}^{2+}$ 的库伦场对电子和空穴的吸引会提升自陷激子态的形成概率；形成的 $\text{Tl}^+$ 束缚激子态

可提供额外的辐射跃迁中心，从而进一步提升发光效率。相关研究成果以Ultra-bright and highly efficient all-inorganic

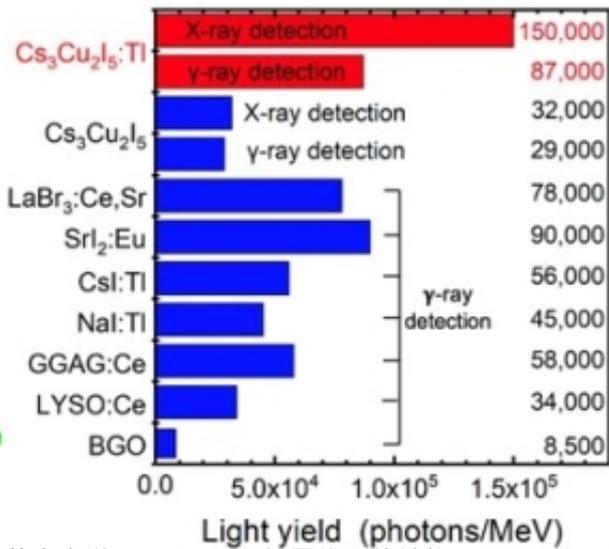
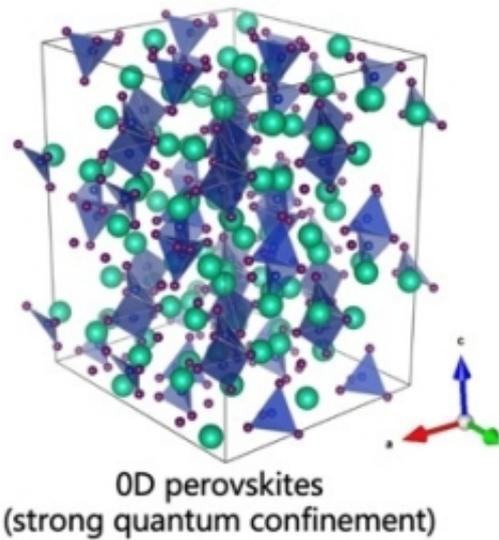
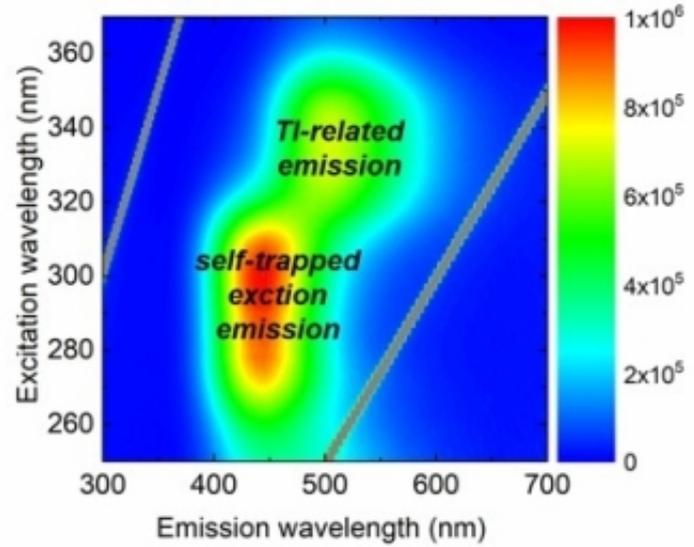
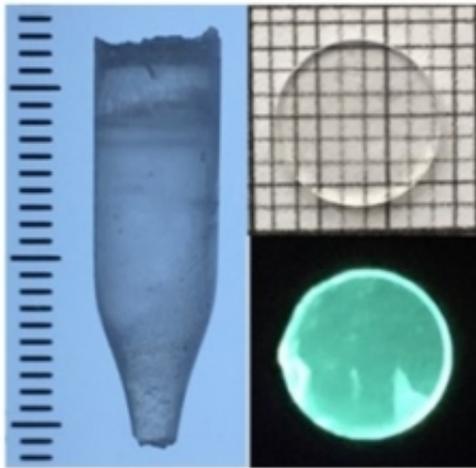
zero-dimensional perovskite scintillators为题，发表在Advanced Optical Materials (2021)

上（DOI:10.1002/adom.2021004），并申请我国国家发明专利一项。

研究工作获得国家自然科学基金、上海市自然科学基金原创探索项目、上海市科委高新技术领域项目、张江重大专项等项目的资助和支持。该系列成果的第一作者为上海硅酸盐所与上海理工大学联合培养的硕士研究生双良，吴云涛为论文通讯作者。



(a)CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>单晶样品，(b)CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>的一维晶体结构，(c)CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>的变温荧光光谱，(d)CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>的荧光发射谱强度和衰减时间



(a) Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>:Tl 单晶样品, (b) Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>:Tl 荧光光谱, (c) Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 的零维晶体结构, (d) Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 和 Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>:Tl 闪烁晶体与其他商用闪烁晶体的光输出对比

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/169124.html>