

文章编号: 1000-7032(2026)04-0558-11

## Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>:Ce<sup>3+</sup> 晶体的闪烁发光与 X 射线成像性能

倪端颖<sup>1,2</sup>, 宗 蕾<sup>2</sup>, 冉 鹏<sup>3</sup>, 李 雯<sup>2</sup>, 李云云<sup>2\*</sup>,  
杨 旻<sup>3</sup>, 冯 鹤<sup>1\*</sup>, 吴云涛<sup>2\*</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444;

2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 功能晶体与器件全国重点实验室, 上海 201899;

3. 浙江大学光学科学与工程学院 极端光学技术与仪器全国重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** X 射线成像技术在核医学诊断、工业无损检测和安全检查等领域具有重要应用, 高性能闪烁体是实现 X 射线探测与成像的核心材料。开发兼具高吸收效率、高光产额、快衰减和低检测限的新型闪烁晶体是提升成像质量、降低辐射剂量的关键挑战。本文采用布里奇曼坩埚下降法成功制备了系列不同浓度 Ce<sup>3+</sup> 掺杂的 Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> 晶体, 系统研究了其光致发光和闪烁性能。未掺杂晶体呈现源于自陷激子 (STE) 的本征宽带发光; Ce<sup>3+</sup> 掺杂后, 晶体的 X 射线激发发光强度显著增强。其中, Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>:5%Ce 晶体表现出最优的闪烁性能: 其 X 射线激发发射峰位于 425 nm 处, 稳态 X 射线光产额为 20 700 photons·MeV<sup>-1</sup>, 较未掺杂晶体提升约 7 倍, 闪烁衰减时间为 36.5 ns, 并实现了 152 nGy<sub>air</sub>·s<sup>-1</sup> 的低检测限和 14.5 lp·mm<sup>-1</sup> 的高空间分辨率。本工作揭示了 Ce<sup>3+</sup> 在 Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> 中通过抑制非辐射复合与能量传递协同提升 STE 发光效率的机理, 证明了 Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>:5%Ce 作为高性能、快响应 X 射线闪烁体在低剂量、高分辨成像中的应用潜力。

**关键词:** 闪烁晶体; 布里奇曼法; Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>; Ce<sup>3+</sup> 掺杂; X 射线成像

中图分类号: O482.31; TL816\*.1

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250291

CSTR: 32170.14.CJL.20250291

## Scintillation Properties and X-ray Imaging Performance of Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>:Ce<sup>3+</sup> Single Crystals

NI Duanying<sup>1,2</sup>, ZONG Lei<sup>2</sup>, RAN Peng<sup>3</sup>, LI Wen<sup>2</sup>, LI Yunyun<sup>2\*</sup>,  
YANG Yang<sup>3</sup>, FENG He<sup>1\*</sup>, WU Yuntao<sup>2\*</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. State Key Laboratory of Functional Crystals and Devices, Shanghai Institute of Ceramics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;

3. State Key Laboratory of Extreme Photonics and Instrumentation, College of Optical Science and Engineering,  
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: liyunyun@mail.sic.ac.cn; fh117@shu.edu.cn; ytwu@mail.sic.ac.cn

**Abstract:** X-ray imaging plays a vital role in nuclear medical diagnostics, industrial non-destructive inspection, and security inspection, where high-performance scintillators serve as the core materials for efficient X-ray detection and imaging. Developing new scintillator crystals that combine high absorption efficiency, high light yield, fast decay time, and low detection limit is a key challenge for improving imaging quality and reducing radiation dose. In this work, Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> crystals doped with various Ce<sup>3+</sup> concentrations were successfully prepared by the Bridgeman method, and their photoluminescence and scintillation properties were systematically investigated. The undoped crystal exhibits intrinsic broad-band luminescence originating from self-trapped excitons (STE). Ce<sup>3+</sup> doping significantly

收稿日期: 2025-12-26; 修订日期: 2026-01-03

基金项目: 广东省重点领域研发计划(2024B0101070003); 国家自然科学基金(12575331, 12305211, 12575203)

Supported by Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province (2024B0101070003); National Natural Science Foundation of China (12575331, 12305211, 12575203)

enhances the X-ray excited luminescence intensity. Among them, the Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>:5%Ce crystal exhibits the best overall scintillation performance. It shows a radioluminescence (RL) emission peak at 425 nm and achieves a steady-state X-ray light yield of 20 700 photons·MeV<sup>-1</sup>, which is seven times higher than that of the undoped sample. Its scintillation decay time is 36.5 ns. Furthermore, this crystal achieves a low X-ray detection limit of 152 nGy<sub>air</sub>·s<sup>-1</sup> and a high spatial resolution of 14.5 lp·mm<sup>-1</sup>. This work elucidates the mechanism by which Ce<sup>3+</sup> synergistically enhances STE luminescence efficiency in Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>, achieved by suppressing non-radiative recombination and facilitating energy transfer. It thus confirms the great potential of Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>:5%Ce as a high-performance, fast-response X-ray scintillator for low-dose, high-resolution imaging applications.

**Keywords:** scintillation crystal; Bridgman method; Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>; Ce<sup>3+</sup> doping; X-ray imaging

## 1 引言

X射线成像作为一种重要的无损检测技术,凭借其物质密度和原子序数差异的穿透特性,在核医学诊断、工业检测、安全检查等领域发挥着至关重要的作用<sup>[1-4]</sup>。根据探测机制的不同,X射线探测可分为直接探测与间接探测两类。直接探测是利用半导体探测器将X射线能量直接转换为电信号<sup>[5]</sup>,但面临制备成本高、载流子传输性能差、暗电流大以及对器件结构要求严格等问题<sup>[6]</sup>。间接探测是基于闪烁体先把X射线转化为可见光,再由光电器件读出<sup>[7]</sup>,具有制备工艺成熟、成本低、可扩展至大面积等优势。闪烁体是X射线成像系统中不可或缺的核心部件,而开发兼具高吸收效率、高光产额、快衰减和低检测限的新型闪烁体材料,对提升成像质量、降低辐射剂量具有重要意义。

在众多闪烁体材料中,以NaI:Tl、CsI:Tl和LaBr<sub>3</sub>:Ce等商用产品为代表的卤化物晶体,凭借其高光产额、优异能量分辨率在辐射探测和成像等领域获得了长期而广泛的应用<sup>[8-9]</sup>。镧(Lu)基卤化物闪烁晶体因Lu元素具有高原子序数( $Z=71$ )与高密度,对X/γ射线具备极强的阻止能力,并可以为多种稀土发光离子掺杂提供理想的基质<sup>[10-12]</sup>。Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>作为一种拥有高原子序数的三元卤化物体系,被视为具有潜力的高性能闪烁体候选材料<sup>[13]</sup>。然而,目前对于Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>的研究十分有限,其闪烁性能及闪烁发光机制也缺乏系统报道。此外,为进一步优化其闪烁性能,引入稀土发光离子成为提升闪烁性能的有效途径。

大量研究表明,稀土离子如Eu<sup>2+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>离子能通过调控5d-4f或4f-4f跃迁有效改善发光特性<sup>[14-20]</sup>。例如,Eu<sup>2+</sup>凭借其高效的4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>→4f<sup>7</sup>跃迁,可带来强的宽带发射<sup>[21]</sup>;Pr<sup>3+</sup>则因其5d→4f跃

迁与4f→4f跃迁共存,能够实现从紫外到可见光范围的多波段发光<sup>[22]</sup>。在众多激活剂中,Ce<sup>3+</sup>离子因其5d-4f允许电偶极跃迁而表现优异,展现出纳秒级快衰减、高量子效率以及与卤化物基质能量传递通道的高度匹配,被广泛认为是实现高光产额与快衰减协同提升的最有效策略之一<sup>[19,19]</sup>。例如,LuI<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>晶体在<sup>137</sup>Cs源激发下实现了约98 000 photons·MeV<sup>-1</sup>的极高光产额<sup>[10,23]</sup>;钾冰晶石结构晶体如Cs<sub>2</sub>LiLuCl<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup>拥有30~50 ns的快衰减发光<sup>[24-25]</sup>。

尽管镧基卤化物在闪烁领域备受关注,但Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>体系的闪烁性能与机理尚不明确,其性能优化路径仍有待探索。为此,本研究旨在通过Ce<sup>3+</sup>掺杂提升其综合闪烁性能。采用布里奇曼坩埚下降法成功制备了Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度分别为0.2%、0.5%、1%、2.5%、5%的高质量Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>闪烁单晶,并系统研究了其光致发光和闪烁发光性能。研究表明,未掺杂晶体展现出自陷激子(Self-trapped excitons, STE)的本征宽带发光,Ce<sup>3+</sup>掺杂后晶体的X射线稳态光产额显著提升。其中,Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>:5%Ce晶体表现出最优的综合闪烁性能,拥有20 700 photons·MeV<sup>-1</sup>高光产额、36.5 ns的快衰减、152 nGy<sub>air</sub>·s<sup>-1</sup>的低X射线检测限和14.5 lp·mm<sup>-1</sup>高空间分辨率的X射线成像能力。本工作为开发新型高性能卤化物闪烁体提供了重要的材料依据与设计思路。

## 2 实验

### 2.1 晶体生长

实验以无水高纯度CsCl(APL Engineered Materials, 99.99%)、LuCl<sub>3</sub>(有研稀土, 99.99%)和CeCl<sub>3</sub>(Sigma-Aldrich, 99.99%)为原料。按化学计量比Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>Cl<sub>9</sub>称量原料,其中 $x=0, 0.004, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$ ,分别对应于Ce<sup>3+</sup>在稀土(Lu/

Ce)位点的原子百分比浓度为 0、0.2%、0.5%、1%、2.5%、5%。混合后装入内径 7 mm 带毛细的石英坩埚中。配料过程在充满氩气且水分和氧气含量 $<0.1 \times 10^{-6}$ 的手套箱中进行,装料后将坩埚抽真空至 $<0.5$  Pa后封口。随后将封口坩埚转移至自制的布里奇曼炉,加热至熔点 654 °C以上,并保温 24 h 以上,确保原料完全熔融并均匀混合。晶体生长炉为上下两个温区结构,实际生长过程仅开启上温区,晶体在 634~644 °C 的温度范围内进行生长;在生长过程中,坩埚以  $0.3 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  的速度通过约为  $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$  的温度梯度区。生长结束后,炉温以  $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  的速率缓慢降至室温。

## 2.2 性能测试

粉末 X 射线衍射 (Powder X-ray diffraction, PXRD) 采用 Bruker D8 ADVANCED 高分辨率粉末 X 射线衍射仪进行测试,  $2\theta$  扫描范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ , 测试靶材为 Cu ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ), 测试电压和电流分别为 40 kV 和 0.4 mA。

热物理性质通过差示扫描量热法 (Differential scanning calorimetry, DSC) 测定, 使用日立 STA200 同步热分析仪, 测试温度范围为室温至 750 °C, 升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 气氛为高纯  $\text{N}_2$ 。

X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 采用 Thermo Fisher Scientific X 射线光电子能谱仪测试, 设备型号为 ESCALab250, 测试前先对样品表面进行 10 s 刻蚀清洗, 刻蚀条件为 2 kV, 1  $\mu\text{A}$ , 1.0 mm $\times$ 1.0 mm。

吸收光谱使用 PerkinElmer-Lambda 950 型紫外-可见光分光光度计测试, 扫描波长范围为 200~750 nm。

光致发光激发和发射光谱使用 HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-3 型荧光光谱仪测得, 激发光源为氙灯。

荧光寿命采用单光子计数法测定, 使用配备纳秒灯的 Edinburgh Instruments FLS 980 荧光光谱仪测试获得。

样品密度通过阿基米德浮力法测定, 使用 FA200C 型天平 (分辨率: 0.1 mg), 浮力介质为航空煤油。

X 射线发射光谱 (Radioluminescence, RL) 测试采用 JF-10 型便携式诊断 X 射线机作为激发源 (管电压: 50 kV, 管电流: 0.5 mA, X 射线剂量为  $36.03 \text{ mGy} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 利用积分球收集发射光, 通过光

纤将收集到的光导入 CCD 光谱仪并采集数据。

闪烁衰减特性通过 Hamamatsu R6233-100 PMT 测量, 输出信号直接连接到 Tektronix DPO 5104 数字荧光示波器采集, 工作电压为 -900 V。

X 射线检测限和成像性能在 Mini-X X-ray 管 (Amptek Inc.) 辐照条件下测量。使用 CMOS 相机 (PHOTOMETRICS Prime 95B) 采集不同 X 射线剂量下的闪烁体图像, 将信噪比 (Signal-to-noise ratio, SNR) 随剂量率的变化关系进行线性拟合, 并以  $\text{SNR}=3$  代入线性拟合直线, 得到 X 射线检测限。通过调节 X 射线管的电压和电流来控制剂量变化, 并使用 Radcal 公司的 1015 型剂量计进行校准。X 射线图像信号由 Scientific CMOS 相机 (PHOTOMETRICS Prime 95B) 记录。X 射线成像空间分辨率测试采用德国制造的标准分辨率卡 (0.03 mm Pb, CN89729)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体生长与物相分析

生长所得晶体经机械切割与抛光后的样品如图 1(a) 所示。所生长晶体的直径为 7 mm, 切割并抛光后的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  样品尺寸为  $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:2.5\% \text{Ce}$  样品尺寸为  $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ , 其余样品尺寸均为  $\Phi 7 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ , 所有加工后的样品均用于光学和闪烁性能表征。从图 1(a) 中可以看出, 加工出的晶体透明、无色且无包裹体。紫外灯照射下发出蓝紫色荧光, 且其亮度随 Ce 掺杂浓度的增加而增强。

未掺杂的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  与  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  样品的粉末 X 射线衍射图谱如图 1(b) 所示, 掺杂前后的衍射峰与  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  的标准卡片 (PDF#97-008-7595) 对应一致, 未观察到额外的衍射峰, 表明  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂后晶体结构仍保持为  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$ , 且未生成第二相。需要指出的是, 在  $10^\circ \sim 20^\circ$  的低角度范围内, 部分  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂样品中可观察到弱的额外衍射峰。考虑到  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  晶体具有一定的潮解性, 粉末 XRD 测试过程中样品需通过胶带覆盖固定以避免吸湿劣化。对比分析表明, 该低角度弱峰的位置与强度与胶带材料在 XRD 测试中常见的散射信号相一致, 且其强度未随  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度呈现系统性变化。因此, 该衍射峰主要来源于样品固定过程中使用的胶带, 而非杂质相或结构相变。如图 1(c) 所示,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  属于六方晶系, 空间群为  $R\bar{3}c$ , 其晶体结构由 Lu-Cl 八面体共面构成的

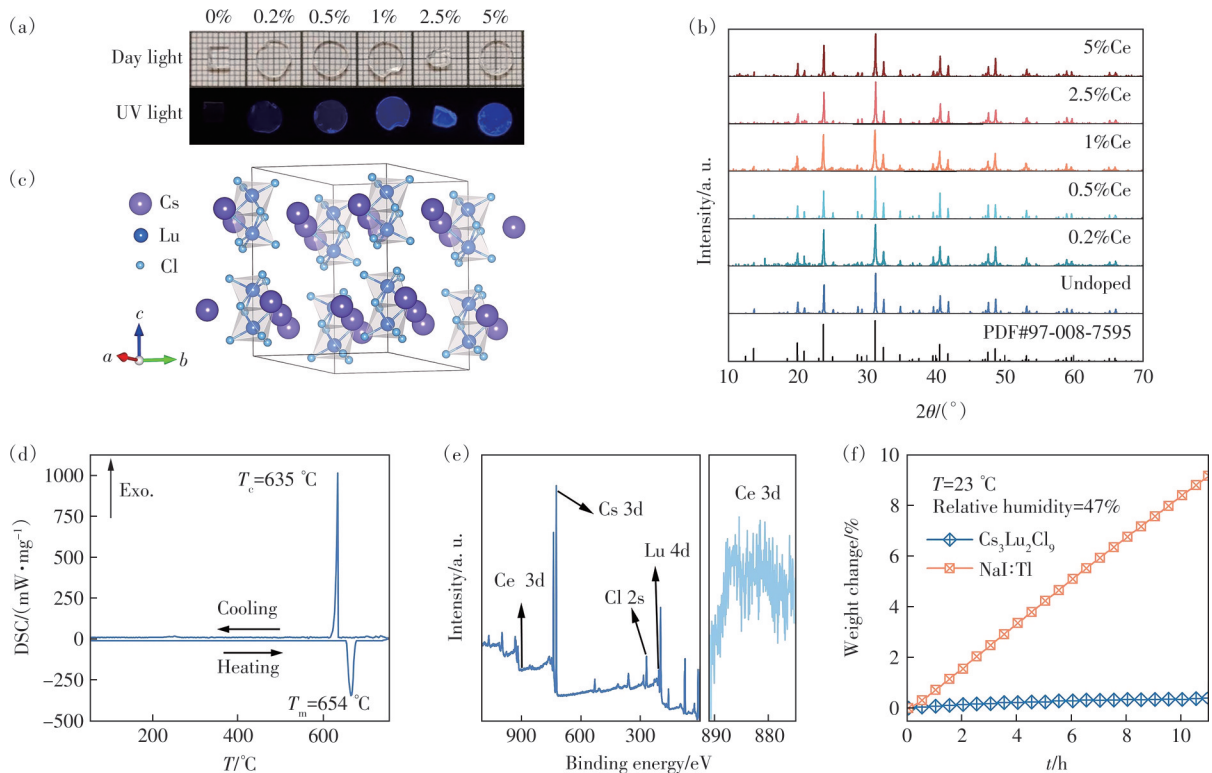


图1 (a)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体和不同  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体在自然光和紫外灯辐照下的照片; (b)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体和不同  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体的粉末 X 射线衍射图谱; (c)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  的晶体结构; (d)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体的 DSC 曲线; (e)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体的 XPS 全谱 (左) 和 Ce 元素的 XPS 放大谱 (右); (f)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体和 NaI:Tl 晶体的空气稳定性曲线

Fig.1 (a) Photographs of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  and  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  crystals with different Ce concentrations under daylight and UV light. (b) PXRD patterns of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  and  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  crystals. (c) Crystal structure of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$ . (d) DSC plot of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  single crystal. (e) XPS survey spectra of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  (left) and magnified XPS spectra of Ce element (right). (f) Air stability of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  and NaI:Tl crystals

$[\text{Lu}_2\text{Cl}_9]^-$  和间隙处的  $\text{Cs}^+$  离子组成。晶胞参数为  $a=b=1.29451\text{ nm}$ ,  $c=1.82640\text{ nm}$ 。

通过 DSC 测得  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体的热物理性质, 如图 1(d) 所示。晶体的熔点为  $654\text{ }^\circ\text{C}$ , 结晶点为  $635\text{ }^\circ\text{C}$ 。

如图 1(e) 所示, XPS 结果清晰显示了晶体的元素组成。XPS 定量分析结果表明, Cs:Lu:Cl:Ce 元素含量比近似于 15.3:8.0:48.3:0.2。Ce 元素的放大 XPS 光谱 (图 1(e) 右) 显示了 Ce 的 3d 特征峰, 结合能为  $885.49\text{ eV}$  (对应于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $3d_{5/2}$ ), 表明掺杂的 Ce 元素以  $\text{Ce}^{3+}$  形式存在<sup>[26-27]</sup>。图 1(f) 为  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体在室温 ( $23\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和相对湿度 47% 条件下的重量随时间变化。结果显示, 其重量几乎不变, 变化小于 0.5%, 而 NaI:Tl 晶体吸湿显著, 11 h 内重量增加约 9%。结果表明,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体在空气中具有轻微潮解性, 在实际应用中需要注意防潮保护。

$\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  样品的密度为  $4.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 通过阿基米德法测得。样品的  $Z_{\text{eff}}$  为 58.6, 由公式 (1) 计算得出<sup>[28]</sup>:

$$Z_{\text{eff}} = \left[ \frac{xM_a Z_a^m + yM_b Z_b^m + zM_c Z_c^m}{xM_a + yM_b + zM_c} \right]^{\frac{1}{m}}, \quad (1)$$

其中,  $M$  为各元素的有效原子质量,  $Z$  为各元素的原子序数,  $m$  通常取 4, 这是因为在辐射相互作用 (如光电效应等) 过程中, 相互作用概率与原子序数的四次方近似成正比。

### 3.2 发光性能

图 2(a) 为制备的不同  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体的紫外-可见吸收光谱。  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体在 200~400 nm 波段内存在明显吸收, 且在 200 nm (约 6.2 eV) 附近表现出陡峭的激子吸收峰<sup>[29-30]</sup>。除基质的吸收外, 不同  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体还出现了两个吸收峰, 分别位于 227 nm 和 335 nm 处, 对应于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f \rightarrow 5d_e$  和  $4f \rightarrow 5d_i$  跃迁<sup>[24]</sup>。

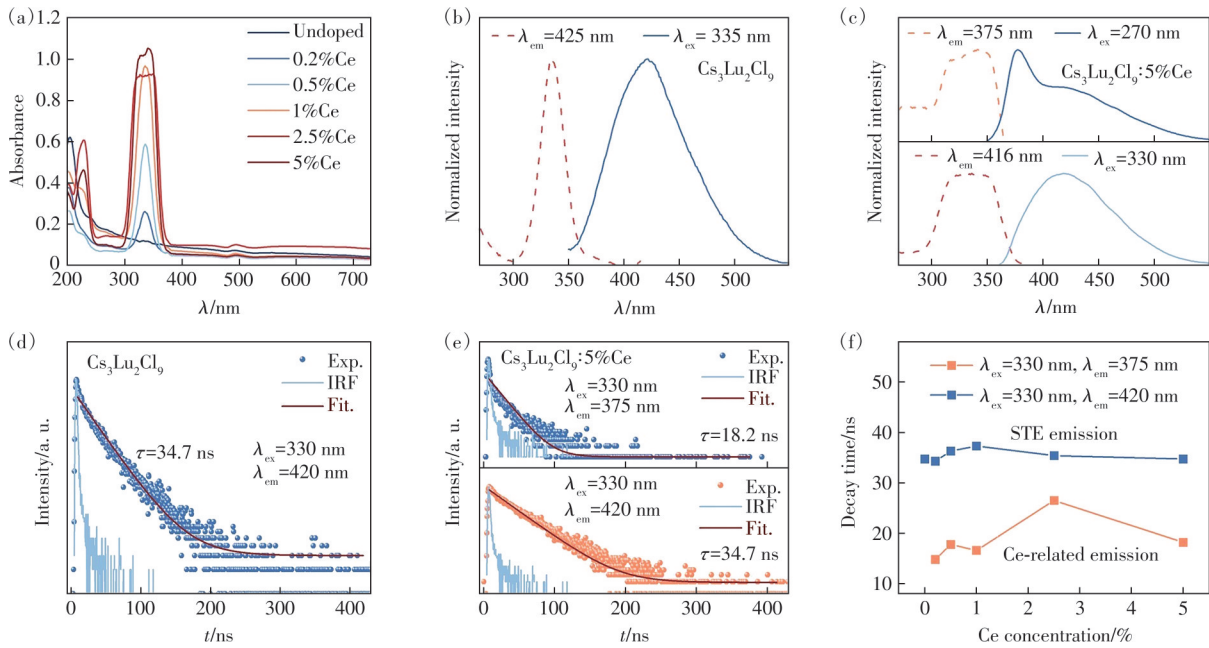


图 2 (a)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体和不同掺杂浓度的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  晶体的吸收光谱; (b)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体的荧光激发与发射光谱; (c)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  的荧光激发与发射光谱; (d)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体的荧光衰减时间图谱; (e)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体的荧光衰减时间图谱; (f) 不同  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  晶体的荧光衰减时间

Fig.2 (a) Absorption spectra of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  and  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  with different Ce concentrations. (b) Photoluminescence excitation and emission spectra of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  crystal. (c) Photoluminescence excitation and emission spectra of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  crystal. (d) PL decay profile of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  crystal. (e) PL decay profiles of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  crystal. (f) Variation trends of PL decay time of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  single crystals with different  $\text{Ce}^{3+}$  concentrations

335 nm 荧光激发下,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体在 420 nm 峰位附近展现出宽的发射光谱, 半高峰宽 (Full-width at half height, FWHM) 和 Stokes 位移分别为 82 nm 和 83 nm (图 2(b)), 几乎不存在自吸收。  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体在 330 nm 荧光激发下, 在 420 nm 附近展现出与未掺杂晶体相同的发射光谱 (图 2(c))。  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂晶体在 270 nm 荧光激发下, 在 375 nm 和 425 nm 处分别表现出  $\text{Ce}^{3+}$  和基质相关的双发射峰 (图 2(c))。 结合晶体表现出的激子吸收峰、宽发射光谱和大 Stokes 位移特征, 420 nm 处宽发射带可能来源于基质的本征自陷激子 (Self-trapped excitons, STE) 发光<sup>[31-35]</sup>。 这类发光中心通常对应于带边激发后, 电子-空穴对在局域的 Lu-Cl 八面体框架内发生强烈晶格弛豫, 从而形成稳定的自陷激子态。 当监测 425 nm 的 STE 发射时,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体的激发光谱在 335 nm 附近出现峰值, 而非在吸收最强的 200 nm 处。 这一现象也是自陷激子体系的典型特征<sup>[30,36]</sup>。 其背后物理机制为: 高能光子 (如 200 nm) 虽能被高效吸收, 但其产生的热激子在弛豫至发光 STE 态的过程中, 会经历剧烈的晶格振动, 极大地增加通过非辐射途径耗散能量

的概率, 导致发光效率降低。 反之, 能量接近 STE 形成阈值的光子 (如 335 nm) 被吸收后, 激子的弛豫路径更短、更温和, 其能量能够更高效地用于 STE 的辐射复合, 因此在激发光谱中表现出更高的效率峰值。 当监测 416 nm 发射时,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体的激发光谱位于 300~380 nm 范围内, 与吸收光谱中的吸收位置相对应, 斯托克斯位移为 69 nm。 在 270 nm 紫外光激发下,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  样品的发射光谱中在 377 nm 和 416 nm 出现两个发射峰, 分别对应于  $\text{Ce}^{3+}$  离子相关发光和基质的 STE 发光。 当监测 375 nm 处  $\text{Ce}^{3+}$  离子相关发光时,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体在 380 nm 之前存在多个激发峰, 斯托克斯位移为 29 nm。

图 2(d)、(e) 分别展示了  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体和  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体的荧光衰减时间, 其发光衰减都可用单指数方程拟合:

$$I = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2)$$

其中,  $I$  为发光强度,  $A$  为拟合常数,  $\tau$  为荧光衰减时间。 当监测 375 nm 处发光时,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体的荧光衰减时间为 18.2 ns, 这与  $\text{Ce}^{3+}$  的特征衰减时间一致<sup>[37]</sup>。 当监测 420 nm 发光时,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$

晶体和  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体的荧光衰减时间均为 34.7 ns, 表明  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂对 STE 发光的衰减过程几乎无影响。传统认知中的长寿命自陷激子通常对应偏心 (Off-center) 构型, 即激子自陷后, 电子与空穴 (或  $V_k$  心) 发生显著空间分离, 导致辐射跃迁概率极低。然而, 自陷激子理论早已明确存在另一种中心 (On-center) 构型<sup>[33,38]</sup>, 其激子被限制在原始发光中心附近, 晶格畸变更对称, 电子-空穴波函数重叠较大, 因此辐射复合速率快, 寿命为纳秒量级。这一纳秒量级衰减时间符合中心自陷激子构型发光特征, 从而进一步明确了 425 nm 处宽带发光源于激子被局域在原始发光中心附近的中心自陷激子构型, 揭示了其快速发光的物理起源。不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体的荧光寿命如图 2(f) 所示。由图中可知, 随  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度增加,  $\text{Ce}^{3+}$  相关发射的荧光衰减时间先由 15 ns 增加到 30 ns (2.5%  $\text{Ce}^{3+}$ ), 之后又降至 18.2 ns (5%  $\text{Ce}^{3+}$ )。这可能

是由于  $\text{Ce}^{3+}$  发光先增强后轻微猝灭导致的。而本征 STE 发射的衰减时间在整个 Ce 浓度范围内基本保持恒定 (约 35 ns), 说明  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂对 STE 的弛豫过程影响较小。

### 3.3 闪烁性能

$\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  晶体具有优异的发光性能和较高的  $Z_{\text{eff}}$ , 显示出了作为 X 射线闪烁体的巨大潜力。基于 XCOM 数据库, 图 3(a) 展示了  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  晶体在光子能量 1 keV~10 MeV 范围内的线性吸收系数, 并与主流商用 X 射线闪烁体  $\text{CsI}:\text{Tl}$  和  $\text{LYSO}:\text{Ce}$  进行了比较。X 射线吸收系数主要由样品的有效原子序数  $Z_{\text{eff}}$  和密度决定<sup>[39]</sup>。由图中可知,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  的 X 射线吸收系数与  $\text{CsI}:\text{Tl}$  相当。利用积分球测试了 BGO、 $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  和  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体的 RL 光谱, 结果如图 3(b) 所示。在 X 射线激发下,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体表现出 370~670 nm 范围内的宽发射带。与未掺杂的样品相比,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:$

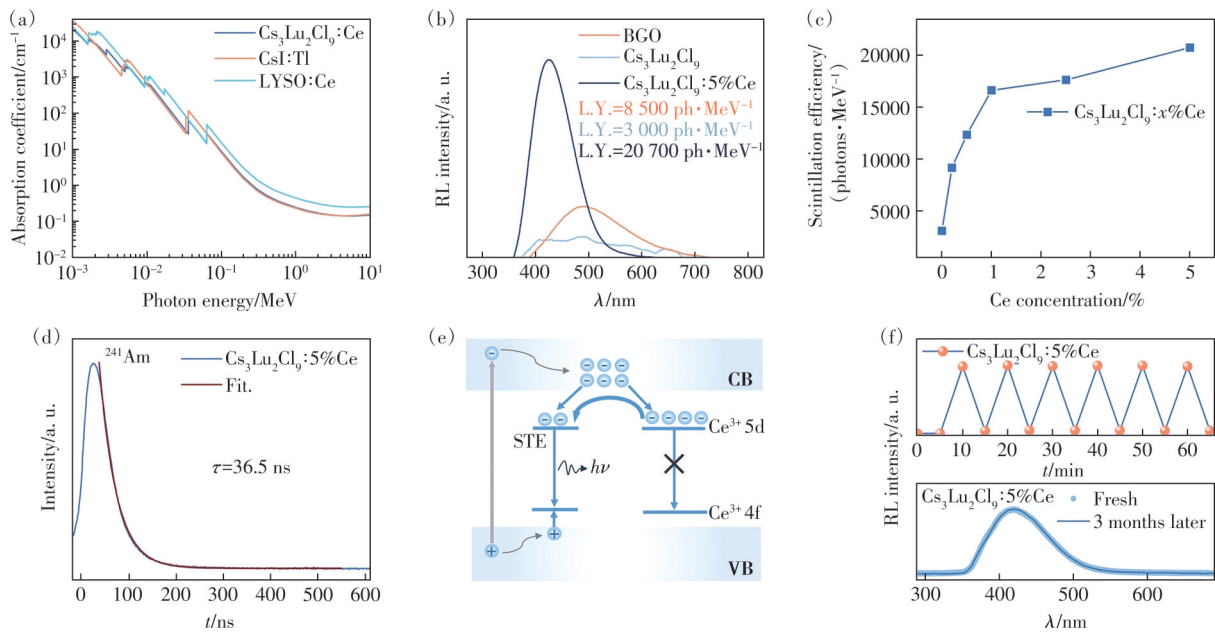


图 3 (a)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$ 、 $\text{CsI}:\text{Tl}$  和  $\text{LYSO}:\text{Ce}$  单晶的 X 射线吸收系数与光子能量的函数关系; (b) 相同条件下测得的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  和 BGO 晶体的 X 射线辐射发光光谱; (c) 不同掺杂浓度的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  晶体的 X 射线闪烁效率; (d)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体在  $^{241}\text{Am}$  源激发下的闪烁衰减曲线; (e)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体的闪烁发光路径示意图; (f)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体在循环 X 射线辐照条件下的辐射稳定性 (上图), 以及其生长后即刻与存放三个月后测得的 RL 光谱对比 (下图)

Fig.3 (a) X-ray absorption coefficients of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$ ,  $\text{CsI}:\text{Tl}$  and  $\text{LYSO}:\text{Ce}$  single crystals as a function of photon energy. (b) RL spectra of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  and BGO single crystals under identical measurement condition. (c) X-ray-induced scintillation efficiency of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Ce}$  with different Ce concentrations. (d) Scintillation decay curve of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  crystal under irradiation of  $^{241}\text{Am}$  source. (e) Schematic illustration of the scintillation emission pathways in the  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  crystal. (f) Radiation stability evaluation of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  under cyclical X-ray irradiation (top) and RL spectra of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  measured immediately after crystal growth and after three months of storage (bottom)

5%Ce晶体的X射线辐照发光光谱位于425 nm处,STE相关发射强度显著增强,且未展现出 $Ce^{3+}$ 相关特征发射峰。为了保证不同样品光产额评估的可比性, $Cs_3Lu_2Cl_9$ 、 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 和BGO晶体均经过机械加工和抛光处理,使其尺寸和形状保持一致(3 mm×4 mm×1 mm),并在相同几何条件下进行RL测量。稳态X射线激发条件保持一致,包括固定的管电压和管电流,从而保证样品接收的X射线剂量相同。在相同波长范围内对RL光谱积分面积进行了比较。以BGO晶体(光产额为8 500 photons·MeV<sup>-1</sup>)作为参考样品<sup>[40]</sup>,通过RL光谱积分面积评估了 $Cs_3Lu_2Cl_9$ 和 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体的稳态X射线光产额。 $Cs_3Lu_2Cl_9$ 和 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体与

BGO晶体的RL光谱积分面积比分别为0.36和2.44,对应的光产额分别为约3 000 photons·MeV<sup>-1</sup>和20 700 photons·MeV<sup>-1</sup>。与未掺杂样品相比, $Ce^{3+}$ 掺杂显著提高了 $Cs_3Lu_2Cl_9$ 晶体的X射线激发发射强度。如图3(c)所示,随着 $Ce^{3+}$ 掺杂浓度的增加,稳态X射线光产额先上升后趋于稳定。其中, $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体的稳态X射线光产额最高,约为未掺杂样品的7倍。图3(d)展示了 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 闪烁晶体在<sup>241</sup>Am辐照下的闪烁衰减时间。经单指数函数拟合得到衰减时间为36.5 ns,与STE的荧光衰减时间相近。 $Cs_3Lu_2Cl_9$ 和 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 闪烁晶体的基本物性和闪烁性能对比如表1所示。

表1  $Cs_3Lu_2Cl_9$ 和 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 闪烁晶体的基本物性和闪烁性能对比

Tab. 1 Comparison of the basic properties and scintillation performance of  $Cs_3Lu_2Cl_9$  and  $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$  scintillation crystals

样品	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	有效原子序数 $Z_{eff}$	辐射发射峰位/nm	光产额/(photons·MeV <sup>-1</sup> )	衰减时间/ns
$Cs_3Lu_2Cl_9$	4.0	58.6	425	3 000	34.7 <sup>a</sup>
$Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$	4.0	55.2	425	20 700	36.5 <sup>b</sup>

注:<sup>a</sup>荧光衰减时间;<sup>b</sup>闪烁衰减时间。

综上所述,与未掺杂晶体相比, $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体光产额大幅提升,主要归因于 $Ce^{3+}$ 掺杂所引入的协同优化机制(图3(e)):一方面, $Ce^{3+}$ 掺杂有效抑制了本征非辐射复合通道,降低了体系的非辐射复合速率<sup>[41]</sup>;另一方面, $Ce^{3+}$ 的4f→5d激发带与STE的激发谱高度重叠(如图2(b)所示),因此被激发的 $Ce^{3+}$ 可通过高效的能量转移将其能量传递给邻近的 $[Lu_2Cl_9]^{3-}$ 发光基元,从而促进STE的高效形成与辐射复合发光<sup>[42]</sup>。在这两种机制共同作用下,在不改变STE本征辐射复合速率(衰减时间几乎保持不变)的前提下,显著提升了闪烁光产额。为证明 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体具有良好的闪烁稳定性,我们对其辐照循环稳定性与长期存放稳定性进行了评估。图3(f)显示了 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 的闪烁性能稳定性, $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 在连续6次X射线开/关辐照循环后(图3(f)上图),其辐射发光RL强度基本保持不变。此外, $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体在生长后立即测试与储存3个月后重新测试的RL光谱(图3(f)下图)在峰位和强度上几乎完全一致,进一步证明了其在无辐照条件下的长期光谱稳定性。

为验证 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体在X射线成像中的表现,针对检测限和空间分辨率开展了性能测试。检测限性能是确定X射线检测所需最小剂量

率的重要指标。它可以定义为SNR为3的剂量率<sup>[43]</sup>。如图4(a)所示,根据线性拟合得到的响应关系,当SNR=3时,得到 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体的X射线检测限为152 nGy<sub>air</sub>·s<sup>-1</sup>,约低于医学诊断X射线剂量要求(≈5.5 μGy<sub>air</sub>·s<sup>-1</sup>)的3%<sup>[44]</sup>。高空间分辨率对于实际X射线成像效果至关重要。为评估 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体的空间分辨率,搭建了如图4(b)所示的简易的X射线成像系统,系统中闪烁屏为 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体,成像演示对象为芯片和100目铜网,闪烁光经反射器收集并由相机记录。 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体的成像效果如图4(c)、(d)所示,由于芯片内不同材料对X射线吸收能力不同,其内部结构得以清晰呈现。选用0.03 mm Pb,CN89729标准测试卡作为成像对象,结果显示, $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体的空间分辨率约为12 lp·mm<sup>-1</sup>(如图4(e)所示)。进一步地,利用调制传递函数(Modulation transfer function, MTF)曲线(图4(f))评估 $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体的空间分辨率。当MTF=0.2时,晶体呈现出14.5 lp·mm<sup>-1</sup>的优异空间分辨率,高于商用CsI:Tl闪烁屏(MTF=0.2,6 lp·mm<sup>-1</sup>)<sup>[45-47]</sup>。与现有商用的聚合物闪烁屏相比, $Cs_3Lu_2Cl_9:5\%Ce$ 晶体具有更高的光学透明度、更快的闪烁衰减时间以及更优的空间分辨率。

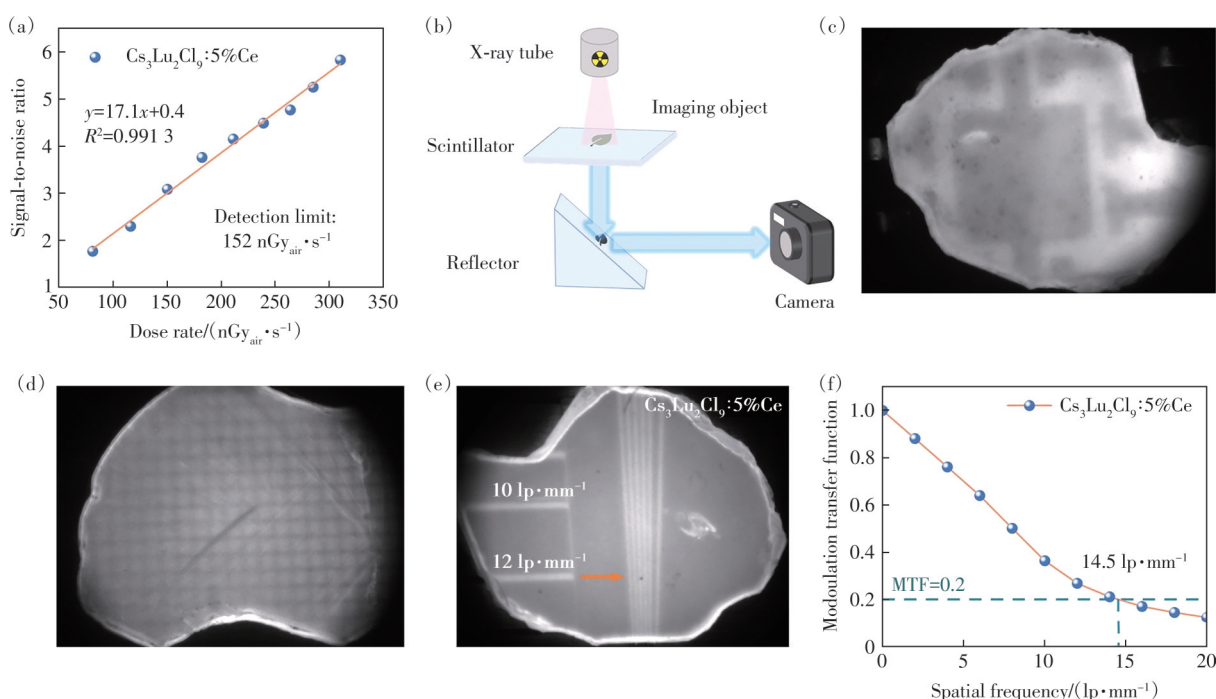


图4 (a)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  作为闪烁屏时 X 射线响应信噪比与 X 射线剂量率的线性关系; (b) X 射线成像系统示意图; (c) 芯片(局部)和 (d) 100 目铜网的 X 射线成像照片; (e) 基于标准 X 射线线对卡的  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  闪烁屏的 X 射线成像图像; (f)  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  闪烁屏通过斜边法测得的调制传递函数

Fig.4 (a) Linear relationship between the SNR of X-ray response and the X-ray dose rate for  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$ . (b) Schematic diagram of the X-ray imaging system. X-ray images (left) and corresponding bright-field photographs (right) of (c) a chip (partial) and (d) a copper mesh (100 mesh). (e) X-ray images based on  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  scintillation screen of a partial region of the standard X-ray line pair card. (f) MTFs of the X-ray images of  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  scintillation screen

## 4 结 论

本文以  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$  晶体为基质, 成功制备了  $\Phi 7 \text{ mm}$  不同  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度的闪烁晶体。未掺杂晶体呈现典型的 STE 宽带发光。 $\text{Ce}^{3+}$  掺杂后, 在光致发光光谱中可同时观测到  $\text{Ce}^{3+}$  的特征发射 ( $\sim 377 \text{ nm}$ ) 和本征 STE 发射 ( $\sim 420 \text{ nm}$ )。在 X 射线激发下,  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体的辐射发光光谱仅显示 STE 发射带, 且强度较未掺杂晶体显著增强, 稳态光产额达到  $20\,700 \text{ photons} \cdot \text{MeV}^{-1}$ , 提升约 7 倍。在  $^{241}\text{Am}$  源辐射下, 闪烁衰减时间为  $36.5 \text{ ns}$ , 与 STE 的本征荧光衰减时间基本一致。这一现象表明,  $\text{Ce}^{3+}$  在闪烁过程中起到了双重协同优化的作用: 一方面,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂有效抑制了本征非辐射复合中心, 降低了能量损耗; 另一方面,  $\text{Ce}^{3+} 4f \rightarrow 5d$  激发带与 STE 激发谱高效重叠, 可以通过能量传

递将其激发能传递给邻近的  $[\text{Lu}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  发光基元, 从而促进 STE 的高效形成与辐射复合发光。该协同机制在显著提升发光效率的同时, 保留了 STE 发光固有的快衰减特性, 从而使得  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体同时具备了高光产额与快衰减的优异综合闪烁性能。此外, 本研究还对  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:5\%\text{Ce}$  晶体在 X 射线成像中的应用潜力进行了演示。该单晶实现了  $152 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$  的低 X 射线检测限和  $14.5 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$  的优异空间分辨率。综上所述, 本工作为稀土离子在卤化物闪烁体中的性能优化设计提供了新的思路, 也为开发下一代快速、高灵敏辐射探测材料提供了研究基础。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250291>

## 参 考 文 献:

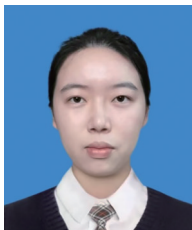
- [ 1 ] HU X D, LUO S H, LENG J, *et al.* Density-discriminating chromatic X-ray imaging based on metal halide nanocrystal scintillators [J]. *Sci. Adv.*, 2023, 9(37): eadh5081.

- [ 2 ] NIKL M. Scintillation detectors for X-rays [J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2006, 17(4): R37-R54.
- [ 3 ] HONG Z Z, CHEN Z W, CHEN Q S, *et al.* Advancing X-ray luminescence for imaging, biosensing, and theragnostics [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2023, 56(1): 37-51.
- [ 4 ] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, *et al.* Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(2): 739-768.
- [ 5 ] SCHLESINGER T E, TONEY J E, YOON H, *et al.* Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material [J]. *Mater. Sci. Eng. : R: Rep.*, 2001, 32(4-5): 103-189.
- [ 6 ] JANA A, CHO S, PATIL S A, *et al.* Perovskite: scintillators, direct detectors, and X-ray imagers [J]. *Mater. Today*, 2022, 55: 110-136.
- [ 7 ] WEI H T, HUANG J S. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1066.
- [ 8 ] SHAH K S, GLODO J, KLUGERMAN M, *et al.* LaBr<sub>3</sub>:Ce scintillators for gamma ray spectroscopy [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2003, 50(6): 2410-2413.
- [ 9 ] VANĚČEK V, DĚCKÁ K, MIHÓKOVÁ E, *et al.* Advanced halide scintillators: from the bulk to nano [J]. *Adv. Photonics Res.*, 2022, 3(8): 2200011.
- [ 10 ] BIROWOSUTO M D, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, *et al.* High-light-output scintillator for photodiode readout: LuI<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(12): 123520.
- [ 11 ] DORENBOS P. (INVITED) The quest for high resolution  $\gamma$ -ray scintillators [J]. *Opt. Mater. : X*, 2019, 1: 100021.
- [ 12 ] GUO X X, HE Z L, CHEN J H, *et al.* Tailoring the emission properties of Cs<sub>2</sub>NaLuCl<sub>6</sub> for anti-counterfeiting, X-ray scintillation, and night vision applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(9): 2402845.
- [ 13 ] LÜTHI S R, GÜDEL H U, HEHLEN M P. Influence of the chemical environment on the electronic structure and spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> doped Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>, Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>, and Cs<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>I<sub>9</sub> [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(24): 12033-12043.
- [ 14 ] YANG M, LOYD M, SHI J, *et al.* LiCaAlF<sub>6</sub>:Eu and LiCaAlF<sub>6</sub>:Ce single crystals grown by the vertical Bridgman method in a nonvacuum atmosphere and their optical and scintillation properties [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2021, 21(2): 847-853.
- [ 15 ] SRIVASTAVA A M. Identification of the  $\Gamma \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  charge transfer transition in the excitation spectrum of LuI<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> [J]. *Opt. Mater.*, 2008, 30(10): 1567-1570.
- [ 16 ] LI W H, YUAN L F, WU H Y, *et al.* Tb<sup>3+</sup>-doped a zero-dimensional all-inorganic metal halide perovskite scintillator Cs<sub>2</sub>ScCl<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O for X-ray imaging [J]. *Opt. Mater.*, 2024, 157(Pt 1): 116130.
- [ 17 ] 杨江浩, 黄欣帅, 蓝陈慧, 等. Cs<sub>4</sub>EuI<sub>6</sub>:Sm 近红外闪烁晶体的生长及发光性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2024, 53(4): 627-633.  
YANG J H, HUANG X S, LAN C H, *et al.* Growth and luminescence properties of Cs<sub>4</sub>EuI<sub>6</sub>:Sm near-infrared scintillation crystals [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2024, 53(4): 627-633. (in Chinese)
- [ 18 ] 郑中秋, 魏钦华, 童宇枫, 等. Zr<sup>4+</sup>共掺对 Cs<sub>2</sub>LaLiBr<sub>6</sub>:Ce 晶体的中子/伽马甄别性能的影响 [J]. *无机材料学报*, 2024, 39(5): 539-546.  
ZHENG Z Q, WEI Q H, TONG Y F, *et al.* Effect of Zr<sup>4+</sup> co-doping on neutron/gamma discrimination of Cs<sub>2</sub>LaLiBr<sub>6</sub>:Ce crystals [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2024, 39(5): 539-546. (in Chinese)
- [ 19 ] 刘琼, 魏钦华, 童宇枫, 等. Zn<sup>2+</sup>共掺对 Cs<sub>2</sub>LaLiBr<sub>6</sub>:Ce 晶体闪烁性能的影响 [J]. *发光学报*, 2026, 47(1): 86-95.  
LIU Q, WEI Q H, TONG Y F, *et al.* Influence of Zn<sup>2+</sup> co-doping on scintillation properties of Cs<sub>2</sub>LaLiBr<sub>6</sub>:Ce crystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(1): 86-95. (in Chinese)
- [ 20 ] 陆洲, 朱嘉乐, 周鑫, 等. 阳离子协同取代策略助力锡基钙钛矿发光调控 [J]. *科技导报*, 2025, 43(19): 95-105.  
LU Z, ZHU J L, ZHOU X, *et al.* Cation synergistic substitution strategy for luminescence modulation in tin-based halide perovskites [J]. *Sci. Technol. Rev.*, 2025, 43(19): 95-105. (in Chinese)
- [ 21 ] KIM H J, ROOH G, KHAN A, *et al.* The characterization of new Eu<sup>2+</sup> doped TlSr<sub>2</sub>I<sub>5</sub> scintillator crystals [J/OL]. 2026-01-03. <https://arxiv.org/abs/1709.04975>.
- [ 22 ] WANG D W, HUANG S H, YOU F T, *et al.* Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of Pr<sup>3+</sup> in MYF<sub>4</sub> (M=Li, Na, and K) and LiLuF<sub>4</sub> [J]. *J. Lumin.*, 2007, 122-123: 450-452.

- [ 23 ] GUILLOT-NOËL O, DE HAAS J T M, DORENBOS P, *et al.* Optical and scintillation properties of cerium-doped  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LuBr}_3$  and  $\text{LuCl}_3$  [J]. *J. Lumin.*, 1999, 85(1-3): 21-35.
- [ 24 ] BESSIÈRE A, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, *et al.* Scintillation and anomalous emission in elpasolite  $\text{Cs}_2\text{LiLuCl}_6:\text{Ce}^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, 2006, 117(2): 187-198.
- [ 25 ] VAN 'T SPIJKER J C, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, *et al.* Scintillation properties of some Ce doped chloride elpasolites [J]. *J. Lumin.*, 1997, 72-74: 786-788.
- [ 26 ] WERWIŃSKI M, SZAJEK A, ŚLEBARSKI A, *et al.* Electronic structure of the heavy fermion superconductor  $\text{Ce}_2\text{PdIn}_8$ : experiment and calculations [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 647: 605-611.
- [ 27 ] GAMŽA M, ŚLEBARSKI A, ROSNER H. Electronic structure of  $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{10}$  from XPS and band structure calculations [J]. *Eur. Phys. J. B*, 2008, 63(1): 1-9.
- [ 28 ] KALIMAN Z, ORLIĆ N, JELOVICA I. Calculations of effective atomic number [J]. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Section A: Accel., Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, 2007, 580(1): 40-42.
- [ 29 ] ZI L, SONG J, WANG N, *et al.* X-ray quantum cutting scintillator based on  $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}:\text{Yb}^{3+}$  single crystals [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(5): 2200852.
- [ 30 ] LI S R, LUO J J, LIU J, *et al.* Self-trapped excitons in all-inorganic halide perovskites: fundamentals, status, and potential applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(8): 1999-2007.
- [ 31 ] SAKAI T, KOSHIMIZU M, FUJIMOTO Y, *et al.* Luminescence and scintillation properties of Tl- and In-doped CsCl crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2017, 56(6): 062601.
- [ 32 ] NISHIMURA H, SAKATA M, TSUJIMOTO T, *et al.* Origin of the 4.1 eV luminescence in pure CsI scintillator [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, 51(4): 2167-2172.
- [ 33 ] VOLOSHINOVSKII A S, MIKHAILIK V B, RODNYI P A. Luminescence of on- and off-center ste in  $ABX_3$  crystals [J]. *Radiat. Eff. Defects Solids*, 1995, 135(1-4): 281-283.
- [ 34 ] LEE S M, LIAN M M, AHN S H, *et al.* Phase-dependent materials design and characteristic properties of two-dimensional (2D) halide perovskite single crystals for optoelectronic applications [J]. *Microstructures*, 2025, 5(1): 2025006.
- [ 35 ] YU Y, DU H T, LIU Q, *et al.* Pressure-assisted crystallization techniques for high-performance metal halide perovskite devices [J]. *Microstructures*, 2025, 5(3): 2025046.
- [ 36 ] MCCALL K M, STOUPOS C C, KOSTINA S S, *et al.* Strong electron-phonon coupling and self-trapped excitons in the defect halide perovskites  $A_3M_2I_9$  ( $A=\text{Cs}, \text{Rb}; M=\text{Bi}, \text{Sb}$ ) [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(9): 4129-4145.
- [ 37 ] BIROWOSUTO M D, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, *et al.* Scintillation and luminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}$  doped ternary cesium rare-earth halides [J]. *Phys. Status Solidi (A)*, 2007, 204(3): 850-860.
- [ 38 ] WILLIAMS R T, SONG K S, FAUST W L, *et al.* Off-center self-trapped excitons and creation of lattice defects in alkali halide crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 1986, 33(10): 7232-7240.
- [ 39 ] CHENG S L, NIKL M, BEITLEROVA A, *et al.* Ultrabright and highly efficient all-inorganic zero-dimensional perovskite scintillators [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(13): 2100460.
- [ 40 ] WEN X M, BURYI M, BABIN V, *et al.* Deciphering the mechanism of ultrafast scintillation in 1D silver halides [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(12): 2400518.
- [ 41 ] WANG Q, WANG C E, SHI H L, *et al.* Exciton-harvesting enabled efficient charged particle detection in zero-dimensional halides [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2024, 13(1): 190.
- [ 42 ] DORENBOS P. Scintillation mechanisms in  $\text{Ce}^{3+}$  doped halide scintillators [J]. *Phys. Status Solidi (A)*, 2005, 202(2): 195-200.
- [ 43 ] PETTINATO S, GIROLAMI M, STRAVATO A, *et al.* A highly versatile X-ray and electron beam diamond dosimeter for radiation therapy and protection [J]. *Materials*, 2023, 16(2): 824.
- [ 44 ] LI W, LI Y Y, WANG Y, *et al.* Highly efficient and flexible scintillation screen based on organic Mn( II ) halide hybrids toward planar and nonplanar X-ray imaging [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(2): 2300860.
- [ 45 ] KALYVAS N, VALAIS I, MICHAEL C, *et al.* A theoretical study of CsI:Tl columnar scintillator image quality parameters by analytical modeling [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A: Accel., Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, 2015, 779: 18-24.
- [ 46 ] NAGARKAR V V, GUPTA T K, MILLER S, *et al.* Structured CsI(Tl) scintillators for X-ray imaging applications [C].

1997 *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, Albuquerque*, 1997: 226-230.

- [ 47 ] CHEN Q S, WU J, OU X Y, *et al.* All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators [J]. *Nature*, 2018, 561(7721): 88-93.



倪端颖(2001-),女,江苏南通人,硕士研究生,2023年于苏州大学获得学士学位,主要从事闪烁晶体材料方向的研究。

E-mail: niduanying@shu.edu.cn



冯鹤(1983-),男,四川蓬溪人,博士,教授,博士生导师,2010年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事射线探测材料制备、性能及应用研究。

E-mail: fh117@shu.edu.cn



李云云(1993-),女,安徽淮北人,博士,副研究员,2018年于中国科学院大连化学物理研究所获得博士学位,主要从事新型超快闪烁晶体研制与应用研究。

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



吴云涛(1984-),男,浙江杭州人,博士,研究员,博士生导师,2012年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事闪烁晶体与器件研究。

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