



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117070218 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 17

(21) 申请号 202311330028.7

(22) 申请日 2023.10.16

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

(72) 发明人 吴云涛 王玉捷 闻学敏

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

专利代理师 项丹

(51) Int. Cl.

C09K 11/77 (2006.01)

G01T 1/202 (2006.01)

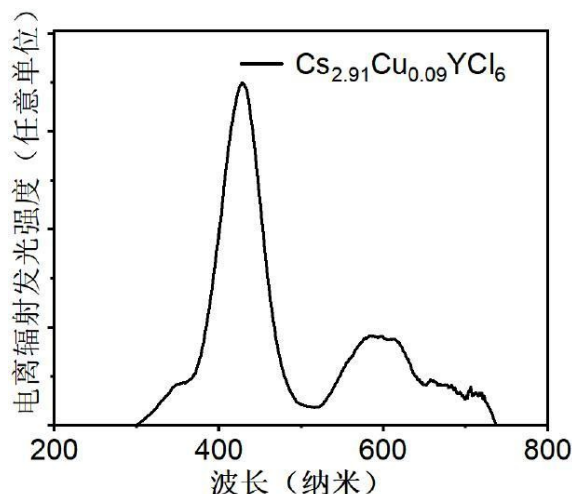
权利要求书1页 说明书8页 附图8页

(54) 发明名称

铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体、制备方法及应用

(57) 摘要

本申请涉及铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体、制备方法及应用,提供了一种铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体,其中,所述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的化学通式为 $(Cs_{(1-x)}Cu_x)_3AX_6$, 其中,A选自Sc、Y、Lu和La中的至少一种;X选自F、Cl、Br和I中的至少一种;且 $0 < x \leq 0.1$ 。还提供了该铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的制备方法及应用。本申请的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体可广泛应用于辐射探测领域。



1. 一种铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体, 其特征在于, 所述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的化学通式为 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$, 其中,

A 选自 Sc、Y、Lu 和 La 中的至少一种;

X 选自 F、Cl、Br 和 I 中的至少一种; 且

$0 < x \leq 0.1$ 。

2. 根据权利要求1所述的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体, 其特征在于, 所述闪烁体的形态为块体单晶或粉体。

3. 根据权利要求2所述的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体, 其特征在于, 当所述闪烁体的形态为块体单晶时, 所述块体单晶的至少一个维度上的尺寸至少为1 mm。

4. 根据权利要求2所述的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体, 其特征在于, 当所述闪烁体的形态为粉体时, 所述粉体的粒径为1 nm ~ 20 μm 。

5. 一种如权利要求3所述的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的制备方法, 该方法包括以下步骤:

按照所述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的化学通式称量CsX粉体、 AX_3 粉体和CuX粉体并混合后作为原料粉体, 采用坩埚下降法生长所述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体。

6. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述CsX粉体的纯度在99.9%以上, 所述 AX_3 粉体的纯度在99.9%以上, 所述CuX粉体的纯度在99.9%以上。

7. 根据权利要求5或6所述的制备方法, 其特征在于, 所述坩埚下降法包括以下步骤:

(1) 将原料粉体置于带有毛细结构的石英坩埚中, 抽气至真空后进行焊封;

(2) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉中, 然后升温至最高熔点原料熔化温度并保温, 使原料粉体完全熔化并混合均匀;

(3) 调节石英坩埚的位置和炉温, 使得石英坩埚的毛细结构底部的温度保持在铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的熔点 $\pm 10^\circ\text{C}$ 之间;

(4) 控制晶体生长炉的生长温度梯度为 $5 \sim 50^\circ\text{C}/\text{cm}$, 然后以 $0.01 \sim 10.0 \text{ mm/h}$ 的下降速度使石英坩埚在炉体内下降, 开始晶体的生长;

(5) 待生长结束后, 以 $0.5 \sim 50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率将晶体生长炉降至室温, 得到块体单晶状的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体。

8. 一种如权利要求4所述的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的制备方法, 该方法包括以下步骤:

(i) 按照铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的化学通式称量CsX粉体、 AX_3 粉体和CuX粉体并混合作为原料粉体, 然后置于石英管中抽气至真空后并进行焊封;

(ii) 将焊封的石英管在 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下保温处理1 ~ 10小时, 得到粉体状的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体。

9. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述CsX粉体的纯度在99.9%以上, 所述 AX_3 粉体的纯度在99.9%以上, 所述CuX粉体的纯度在99.9%以上。

10. 一种如权利要求1-4中任一项所述的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体在X射线探测、 γ 射线探测或粒子探测中的应用, 其特征在于, 所述应用包括在医学影像、安检、石油探井或工业检测中的应用。

铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本申请属于闪烁材料技术领域,涉及一种铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 闪烁体是一类能够吸收高能射线/粒子并发射低能光子的材料,其在核与粒子物理、医学影像、国土安全及工业检测等领域中具有重要的应用价值。现有的闪烁体材料在电离辐射发光效率、时间分辨率和能量分辨率等存在局限性,限制了其在高性能辐射探测器中的进一步应用。

[0003] 因此,本领域亟需研发新型高性能闪烁材料,以满足科研、医学、工业等领域对闪烁探测材料提出的更高性能要求。

发明内容

[0004] 本申请提供了一种可在辐射探测领域广泛应用的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体及其制备方法,从而解决了现有技术中存在的问题。

[0005] 根据本申请的第一方面,提供了一种铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体,其中,所述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的化学通式为 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$, 其中,

A选自Sc、Y、Lu和La中的至少一种;

X选自F、Cl、Br和I中的至少一种;且

$0 < x \leq 0.1$ 。

[0006] 在一个优选的实施方式中,所述闪烁体的形态为块体单晶或粉体。

[0007] 在另一个优选的实施方式中,当所述闪烁体的形态为块体单晶时,所述块体单晶的至少一个维度上的尺寸至少为1 mm。

[0008] 在另一个优选的实施方式中,当所述闪烁体的形态为粉体时,所述粉体的粒径为1 nm ~ 20 μm 。

[0009] 根据本申请的第二方面,提供了一种形态为块体单晶的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的制备方法,该方法包括以下步骤:

按照上述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的化学通式称量CsX粉体、 AX_3 粉体和CuX粉体并混合后作为原料粉体,采用坩埚下降法生长所述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体。

[0010] 在一个优选的实施方式中,所述CsX粉体的纯度在99.9%以上,所述 AX_3 粉体的纯度在99.9%以上,所述CuX粉体的纯度在99.9%以上。

[0011] 在另一个优选的实施方式中,所述坩埚下降法包括以下步骤:

(1) 将原料粉体置于带有毛细结构的石英坩埚中,抽气至真空后进行焊封;

(2) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉中,然后升温至最高熔点原料熔化温度并保温,使原料粉体完全熔化并混合均匀;

(3) 调节石英坩埚的位置和炉温,使得石英坩埚的毛细结构底部的温度保持在铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的熔点 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 之间;

(4) 控制晶体生长炉的生长温度梯度为 $5 \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,然后以 $0.01 \sim 10.0 \text{ mm/h}$ 的下降速度使石英坩埚在炉体内下降,开始晶体的生长;

(5) 待生长结束后,以 $0.5 \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速率将晶体生长炉降至室温,得到块体单晶状的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体。

[0012] 根据本申请的第三方面,提供了一种形态为粉体的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的制备方法,该方法包括以下步骤:

(i) 按照铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的化学通式称量 CsX 粉体、 AX_3 粉体和 CuX 粉体并混合作为原料粉体,然后置于石英管中抽气至真空后并进行焊封;

(ii) 将焊封的石英管在 $400 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下保温处理 $1 \sim 10$ 小时,得到粉体状的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体。

[0013] 在一个优选的实施方式中,所述 CsX 粉体的纯度在99.9%以上,所述 AX_3 粉体的纯度在99.9%以上,所述 CuX 粉体的纯度在99.9%以上。

[0014] 根据本申请的第四方面,提供了上述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体在X射线探测、 γ 射线探测或粒子探测中的应用,其中,所述应用包括在医学影像、安检、石油探井或工业检测中的应用。

[0015] 有益效果:本申请的基于铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体具有非(弱)潮解、高电离辐射发光效率、无发光自吸收、高光输出、低余辉、高能量分辨率等优势,可用于探测X射线、 γ 射线等射线或粒子探测,在医学影像、安检、石油探井和工业检测等领域有重要应用前景。

[0016] 通过阅读下面的详细描述并参考相关联的附图,这些及其他特点和优点将变得显而易见。应该理解,前面的概括说明和下面的详细描述只是说明性的,不会对所要求保护的各方面形成限制。

附图说明

[0017] 图1为本申请实施例1的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的电离辐射发光光谱图。

[0018] 图2为本申请实施例2的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的电离辐射发光光谱图。

[0019] 图3为本申请实施例3的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的电离辐射发光光谱图。

[0020] 图4为本申请实施例4的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的电离辐射发光光谱图。

[0021] 图5为本申请对比例1与实施例1的铜掺杂前后电离辐射发光卤化物闪烁体的电离辐射发光光谱对比图。

[0022] 图6为本申请对比例2与实施例2的铜掺杂前后电离辐射发光卤化物闪烁体的电离辐射发光光谱对比图。

[0023] 图7为本申请对比例3与实施例3的铜掺杂前后电离辐射发光卤化物闪烁体的电离

辐射发光光谱对比图。

[0024] 图8为本申请对比例4与实施例4的铜掺杂前后电离辐射发光卤化物闪烁体的电离辐射发光光谱对比图。

具体实施方式

[0025] 下面结合附图详细描述本申请,本申请的特点将在以下的具体描述中得到进一步的显现。

[0026] 本文所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定,给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的,选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的,并且可以进行任意地组合,即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如,如果针对特定参数列出了60-120和80-110的范围,理解为60-110和80-120的范围也是预料到的。此外,如果列出的最小范围值1和2,和如果列出了最大范围值3,4和5,则下面的范围可全部预料到:1-3、1-4、1-5、2-3、2-4和2-5。在本申请中,除非有其他说明,数值范围“a-b”表示a到b之间的任意实数组合的缩略表示,其中a和b都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数,“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外,当表述某个参数为 ≥ 2 的整数,则相当于公开了该参数为例如整数2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12等。

[0027] 在本申请中,如果没有特别的说明,本文所提到的所有实施方式以及优选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。在本申请中,如果没有特别的说明,本文所提到的所有技术特征以及优选特征可以相互组合形成新的技术方案。

[0028] 在本申请中,如果没有特别的说明,本文所提到的“包括”和“包含”表示开放式,也可以是封闭式。例如,所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分,也可以仅包括或包含列出的组分。

[0029] 在本文的描述中,除非另有说明,术语“或”是包括性的。举例来说,短语“A或B”表示“A,B,或A和B两者”。更具体地,以下任一条件均满足条件“A或B”:A为真(或存在)并且B为假(或不存在);A为假(或不存在)而B为真(或存在);或A和B都为真(或存在)。

[0030] 针对现有的闪烁体材料在电离辐射发光效率、时间分辨率和能量分辨率等存在局限性,限制了其在高性能辐射探测器中的进一步应用的缺陷,现有技术中尚未有解决方案。

[0031] 本申请的发明人在经过广泛而深入的研究后发现:

零维钙钛矿结构卤化物因分子维度的降低所导致的大的激子-声子耦合作用,使得激子的运动在晶格点被打断,形成激子自陷,在光谱上表现出大的斯托克斯频移,发光自吸收因而较小或者不存在。同时多样化的金属卤化物结构使零维钙钛矿结构卤化物表现出丰富的光电特性,已在辐射探测领域表现出较大应用潜力。如零维结构的 Cs_4EuBr_6 在662 keV伽马射线下的光产额为78,000 photons/MeV,能量分辨率为4.3%,优于大部分非零维结构的闪烁体材料。

[0032] 稀土元素因其丰富的 $4f^N$ 组态光谱行为,在闪烁探测领域有着重要的应用需求。探索并制造拥有自主知识产权的稀土闪烁体,对于“深海、深空用超高性能闪烁探测材料”这一问题的解决以及提高稀土附加值、优化产业链均具有全局战略意义。将稀土卤化物作为多面体构型的零维钙钛矿具有较大的辐射探测应用潜力,但是因较低的载流子收割能力表

现出较低的闪烁效率,通过适当的离子掺杂手段有望于解决这一问题。一价铜卤化物通常具有高效发光,近期研究表明一价铜作为基质的全无机卤化物材料如 K_2CuBr_3 , Rb_2CuCl_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 可实现高效的X射线或伽马射线探测,在辐射探测领域展现出极大前景。将一价铜作为掺杂元素来增强零维稀土卤化物闪烁体性能,则有望获得新型高性能闪烁材料。

[0033] 基于上述发现,本申请提供了一种新颖的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体及其制备方法,该闪烁体可在辐射探测领域广泛应用,从而克服了上述现有技术的缺陷。

[0034] 铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体

在本申请的第一方面,提供了一种铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体,其中,所述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的化学通式为 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$,其中,

A选自Sc、Y、Lu、La中的一种或多种稀土元素或其混合物;

X选自F、Cl、Br、I中的一种或多种卤素元素X选自F、Cl、Br、I中的一种或多种卤素元素混合;且

$0 < x \leq 0.1$ 。

[0035] 在本申请中,所述闪烁体的形态包括:块体单晶或粉体。

[0036] 在本申请中,当所述闪烁体的形态为块体单晶时,所述块体单晶的至少一个维度上的尺寸至少为1 mm。

[0037] 在本申请中,当所述闪烁体的形态为粉体时,所述粉体的粒径为1 nm~20 μm 。

[0038] 铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的制备方法

在本申请的第二方面,提供了一种形态为块体单晶的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的制备方法,该方法包括但不限于坩埚下降法。

[0039] 在本申请中,坩埚下降法包括以下步骤:

按上述组成通式 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$ 称取各原料并充分混合;在惰性干燥气体环境中,将原料置于带有毛细结构的石英坩埚中;将坩埚抽气至真空(约 $10^{-2} \sim 10^{-7}\text{Pa}$)并焊封;

将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度超过熔点最高原料的熔点温度,保持该温度至原料完全熔化并混合均匀;

调节坩埚位置与炉温,使坩埚毛细结构底部的温度降至所述闪烁晶体熔点左右(例如, $\pm 10^\circ\text{C}$);

保证生长炉的生长温度梯度约 $5 \sim 50^\circ\text{C}/\text{cm}$,以 $0.01 \sim 10.0 \text{ mm/h}$ 的下降速度使石英坩埚在炉体内下降;生长炉内晶体从坩埚毛细结构底端开始成核并生长,直至熔体完全凝固;

生长结束后,将生长炉以 $0.5 \sim 50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降至室温;最后从石英坩埚中取出制备完成的晶体。

[0040] 在本申请中,所述原料为高纯($\geq 99.9\%$)、无水的 CsX 、 AX_3 、 CuX 中的一种或多种,其中:A= Sc、Y、Lu或La;X= F、Cl、Br或I;且 $0 < x \leq 0.1$ 。所述惰性干燥气体环境为充满干燥氩气或氮气的手套操作箱。

[0041] 在本申请的第三方面,提供了一种形态为粉体的铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的制备方法,该方法包括以下步骤:

按组成通式 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$ 称取各原料并充分混合;在惰性干燥气体环境中,将各原料置于石英管中,然后把石英管内抽为真空并焊封;加热石英管至各原料熔点以上,至原

料完全熔化并混合均匀后以0.1-10℃/min的速率降至室温,合成均匀的 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$ 粉体。

[0042] 在本申请中,所述原料为高纯($\geq 99.9\%$)、无水的 CsX 、 AX_3 、 CuX 中的一种或多种,其中: $\text{A} = \text{Sc}$ 、 Y 、 Lu 或 La ; $\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br 或 I ; $0 < x \leq 0.1$ 。所述惰性干燥气体环境为充满干燥氩气或氮气的手套操作箱。

[0043] 铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的应用

在本申请的第四方面,提供了上述铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体在X射线探测、 γ 射线探测或粒子探测中的应用,其中,所述应用包括在医学影像、安检、石油探井或工业检测中的应用。

[0044] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0045] 在本申请中,采用钨靶X射线管作为激发源并以海洋光学的QEpro光谱仪作为探测器测试所得铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体的电离辐射发光。

[0046] 实施例1

本实施例1提出的一种铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体,其形态为块状单晶,组成化学式为 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{YCl}_6$,即以 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$ 为通式; $\text{A} = \text{Y}$; $\text{X} = \text{Cl}$; $x = 0.03$ 。采用坩埚下降法制备上述块状单晶,包括以下步骤:

a) 根据闪烁体组成化学式 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{YCl}_6$ 的摩尔比例,分别称量纯度为99.9%的高纯原料 CsCl 、 YCl_3 和 CuCl ;

b) 在惰性气体环境中,将各原料置于带毛细底的石英坩埚中;然后把坩埚内抽为真空并焊封,其中,惰性气体环境为充满氩气的手套操作箱;

c) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度达到950℃左右,至原料完全熔化并混合均匀;调节坩埚位置与炉温,使坩埚毛细底部温度降至580℃左右,再以0.5 mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降,晶体从坩埚毛细底开始成核并生长,直至熔体完全凝固;然后以10℃/h的速率进行降温,直至降到室温;最后在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁晶体。

[0047] 图1为实施例1中的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{YCl}_6$ 的电离辐射发光光谱图。如图1所示, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{YCl}_6$ 在辐射下表现出高效的电离辐射发光,存在两个发射中心,分别位于300-500 nm以及500-700 nm。

[0048] 所得卤化物闪烁晶体可用于探测X射线、 γ 射线等射线或粒子探测领域。

[0049] 实施例2

本实施例2提出的一种铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体,其形态为块状单晶,组成化学式为 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{ScCl}_6$,即以 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$ 为通式; $\text{A} = \text{Sc}$; $\text{X} = \text{Cl}$; $x = 0.03$ 。采用坩埚下降法制备上述块状单晶,包括以下步骤:

a) 根据卤化物闪烁体组成化学式 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{ScCl}_6$ 的摩尔比例,分别称量纯度为99.9%的高纯原料 CsCl 、 ScCl_3 和 CuCl ;

b) 在惰性气体环境中,将各原料置于带毛细底的石英坩埚中;然后把坩埚内抽为真空并焊封,其中,惰性气体环境为充满氮气的手套操作箱;

c) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度达到930℃左右,至原料完全熔化并混合均匀;调节坩埚位置与炉温,使坩埚毛细底部温度降至550℃左右,再以0.5 mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降,晶体从坩埚毛细底开始成核并生长,直至熔体完全凝固;然后以10℃/h的速率进行降温,直至降到室温;最后在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁晶体。

[0050] 图2为实施例2中的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{ScCl}_6$ 的电离辐射发光光谱图。如图2所示, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{ScCl}_6$ 在辐射下于300-600 nm表现出高效的电离辐射发光。

[0051] 得卤化物闪烁晶体可用于探测X射线、 γ 射线等射线或粒子探测领域。

[0052] 实施例3

本实施例3提出的一种铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体,其形态为块状单晶,组成化学式为 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LuCl}_6$,即以 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$ 为通式; $\text{A}=\text{Lu}$; $\text{X}=\text{Cl}$; $x=0.03$ 。采用坩埚下降法制备上述块状单晶,包括以下步骤:

a) 根据卤化物闪烁体组成化学式 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LuCl}_6$ 的摩尔比例,分别称量纯度为99.9%的高纯原料 CsCl 、 LuCl_3 和 CuCl ;

b) 在惰性气体环境中,将各原料置于带毛细底的石英坩埚中;然后把坩埚内抽为真空并焊封,其中,惰性气体环境为充满氩气的手套操作箱;

c) 将焊封好的石英坩埚竖直置于晶体生长炉的中间位置;对晶体生长炉进行升温,使温度达到920℃左右,至原料完全熔化并混合均匀;调节坩埚位置与炉温,使坩埚毛细底部温度降至550℃左右,再以0.5 mm/h的下降速度使石英坩埚在炉体内下降,晶体从坩埚毛细底开始成核并生长,直至熔体完全凝固;然后以10℃/h的速率进行降温,直至降到室温;最后在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁晶体。

[0053] 图3为实施例3中的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LuCl}_6$ 的电离辐射发光光谱图。如图3所示, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LuCl}_6$ 在辐射下于200-800 nm表现出高效的电离辐射发光。

[0054] 所得卤化物闪烁晶体可用于探测X射线、 γ 射线等射线或粒子探测领域。

[0055] 实施例4

本实施例4提出的一种铜掺杂增强电离辐射发光卤化物闪烁体,其形态为粉体,组成化学式为 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$,即以 $(\text{Cs}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_3\text{AX}_6$ 为通式; $\text{A}=\text{La}$; $\text{X}=\text{Cl}$; $x=0.03$ 。采用降温结晶制备上述粉体,包括以下步骤:

a) 根据卤化物闪烁体组成化学式 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$ 的摩尔比例,分别称量纯度为99.9%的高纯原料 CsCl 、 LaCl_3 和 CuCl ;

b) 在惰性气体环境中,将各原料置于圆底的石英坩埚中;然后把坩埚内抽为真空并焊封,其中,惰性气体环境为充满氮气的手套操作箱;

c) 将焊封的石英管置放于管式炉内以910℃保温处理8小时,随后以0.2℃/min的速率降至室温,最后从在干燥环境中从石英坩埚中取出制备好的卤化物闪烁粉体。

[0056] 图4为实施例4中的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$ 的电离辐射发光光谱图。如图4所示, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$ 在辐射下存在两个发射中心,分别位于300-500 nm以及500-800 nm。

[0057] 所得到的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$ 卤化物闪烁粉体可用于探测X射线、 γ 射线等射线或粒

子探测领域。

[0058] 对比例1:

本对比例1的稀土卤化物,其形态为块状单晶,组成化学式为 Cs_3YCl_6 ,其制备过程参见实施例1,区别仅在于:步骤a)中,按卤化物 Cs_3YCl_6 化学式的摩尔比例,分别称量纯度为99.9%的高纯原料CsCl和 YCl_3 。

[0059] 经对比, Cs_3YCl_6 在电离辐射下表现出较实施例1中得到的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{YCl}_6$ 弱的电离辐射发光强度, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{YCl}_6$ 发光强度约为 Cs_3YCl_6 的10倍。

[0060] 图5为对比例1中的 Cs_3YCl_6 与实施例1中的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{YCl}_6$ 的对比电离辐射发光光谱图。如图5所示, Cs_3YCl_6 在辐射下较之于 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{YCl}_6$ 表现出弱的电离辐射发光, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{YCl}_6$ 电离辐射发光强度约为 Cs_3YCl_6 的10倍。

[0061] 对比例2:

本对比例2的稀土卤化物,其形态为块状单晶,组成化学式为 Cs_3ScCl_6 ,其制备过程参见实施例2,区别仅在于:步骤a)中,按卤化物 Cs_3ScCl_6 化学式的摩尔比例,分别称量纯度为99.9%的高纯原料CsCl和 ScCl_3 。

[0062] 经对比, Cs_3ScCl_6 在电离辐射下表现出较实施例2中得到的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{ScCl}_6$ 弱的电离辐射发光强度, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{ScCl}_6$ 发光强度约为 Cs_3ScCl_6 的5.5倍。

[0063] 图6为对比例2中的 Cs_3ScCl_6 与实施例2中的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{ScCl}_6$ 中的对比电离辐射发光光谱图。如图6所示, Cs_3ScCl_6 在辐射下较之于 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{ScCl}_6$ 表现出较差的电离辐射发光, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{ScCl}_6$ 电离辐射发光强度约为 Cs_3ScCl_6 的5.5倍。

[0064] 对比例3:

本对比例3的稀土卤化物,其形态为块状单晶,组成化学式为 Cs_3LuCl_6 ,其制备过程参见实施例3,区别仅在于:步骤a)中,按卤化物 Cs_3LuCl_6 化学式的摩尔比例,分别称量纯度为99.9%的高纯原料CsCl和 LuCl_3 。

[0065] 经对比, Cs_3LuCl_6 在电离辐射下表现出较实施例3中得到的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LuCl}_6$ 弱的电离辐射发光强度, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LuCl}_6$ 发光强度约为 Cs_3LuCl_6 的3倍。

[0066] 图7为对比例3中的 Cs_3LuCl_6 与实施例3中的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LuCl}_6$ 中的对比电离辐射发光光谱图。如图7所示, Cs_3LuCl_6 在辐射下较之于 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LuCl}_6$ 表现出较差的电离辐射发光, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LuCl}_6$ 电离辐射发光强度约为 Cs_3LuCl_6 的3倍。

[0067] 对比例4:

本对比例4的稀土卤化物,其形态为粉体,组成化学式为 Cs_3LaCl_6 ,其制备过程参见实施例4,区别仅在于:步骤a)中,按卤化物 Cs_3LaCl_6 化学式的摩尔比例,分别称量纯度为99.9%的高纯原料CsCl和 LaCl_3 。

[0068] 经对比, Cs_3LaCl_6 在电离辐射下表现出较实施例4中得到的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$ 弱的电离辐射发光强度, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$ 发光强度约为 Cs_3LaCl_6 的4.6倍。

[0069] 图8为对比例4中的 Cs_3LaCl_6 与实施例4中的 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$ 的对比电离辐射发光光谱图。如图8所示, Cs_3LaCl_6 在辐射下较之于 $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$ 表现出弱的电离辐射发光, $\text{Cs}_{2.91}\text{Cu}_{0.09}\text{LaCl}_6$ 的电离辐射发光强度约为 Cs_3LaCl_6 的4.6倍。

[0070] 需要说明的是,本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例,在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含

在本申请的技术范围内。此外,在不脱离本申请主旨的范围内,对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

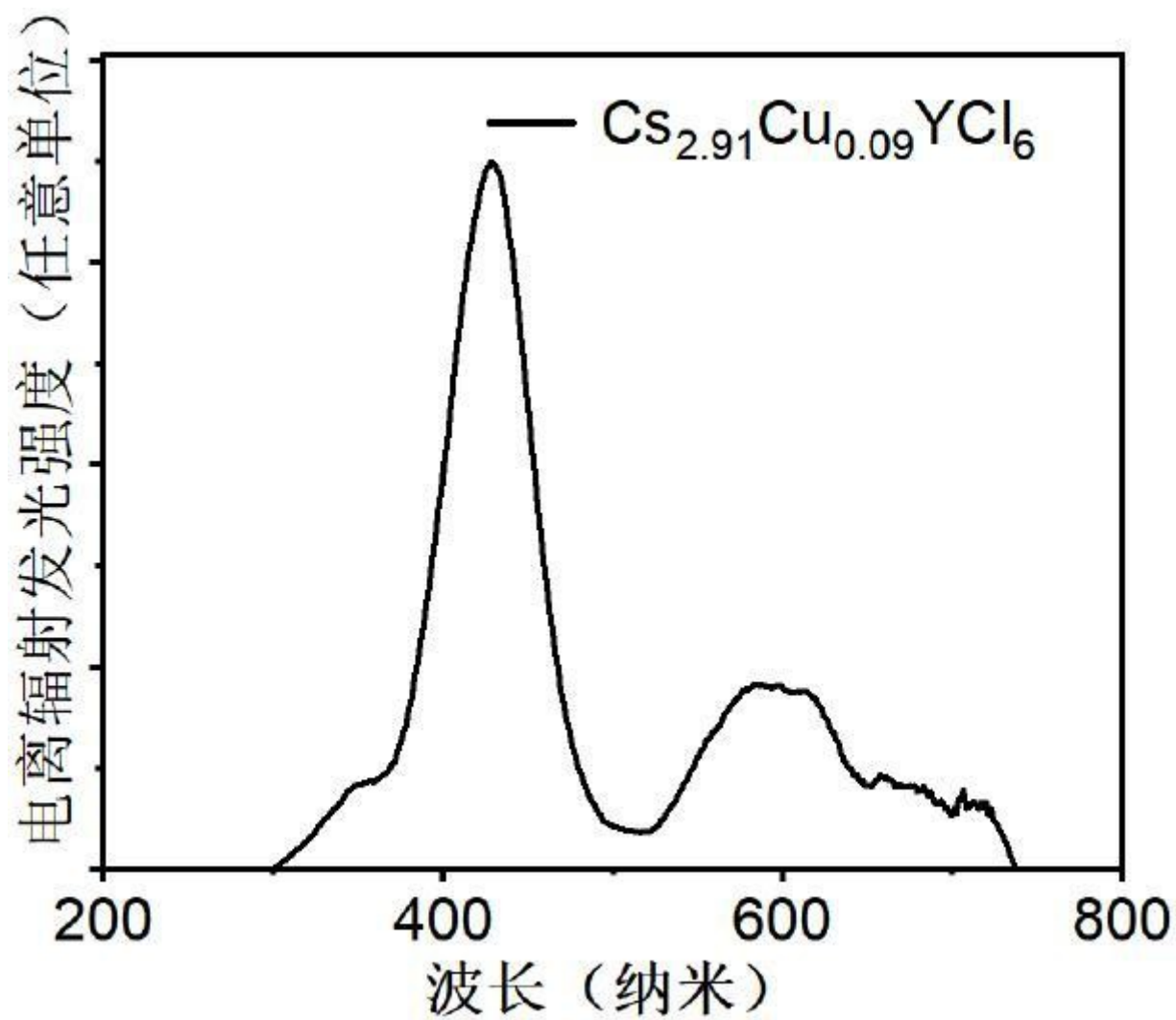


图 1

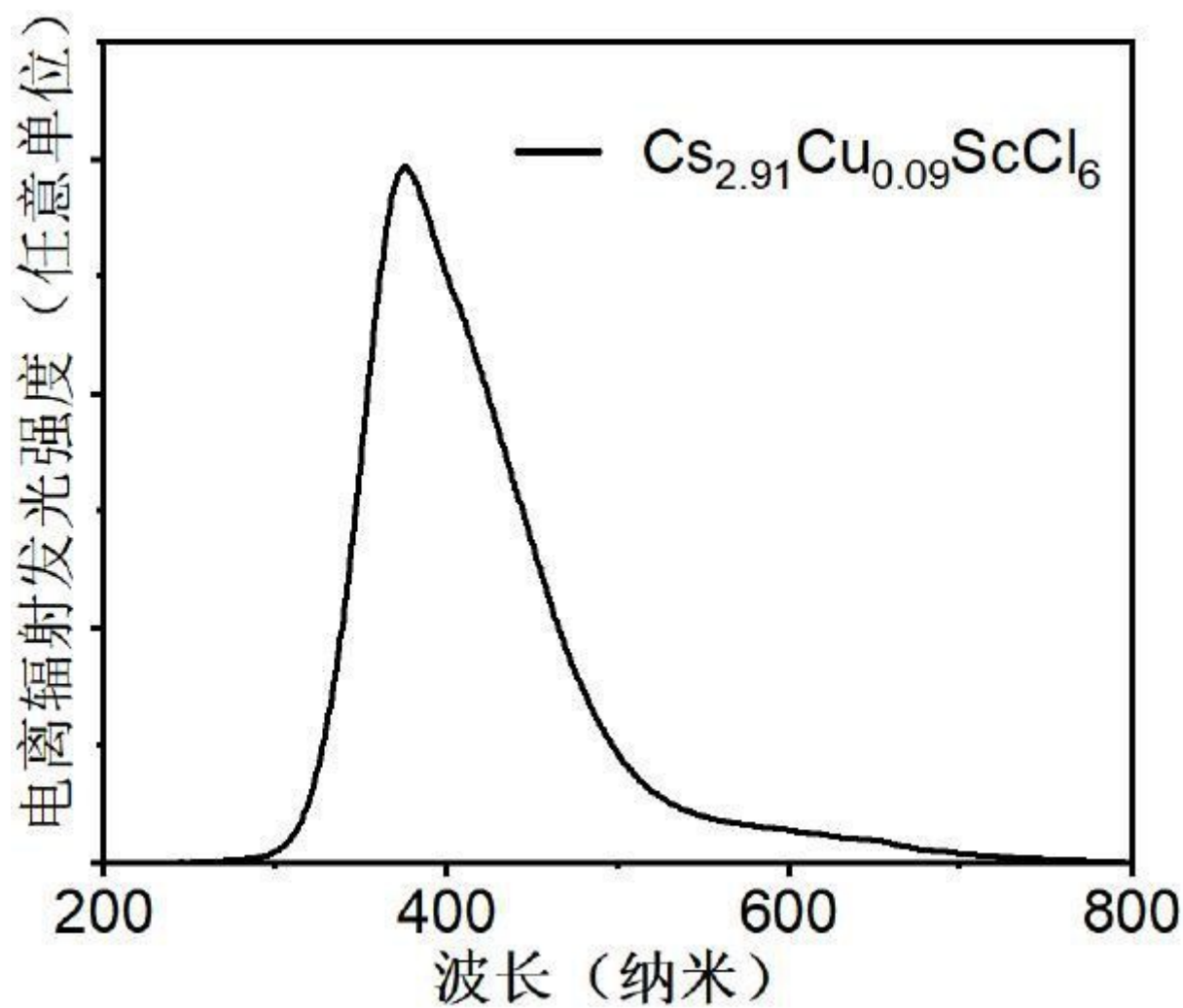


图 2

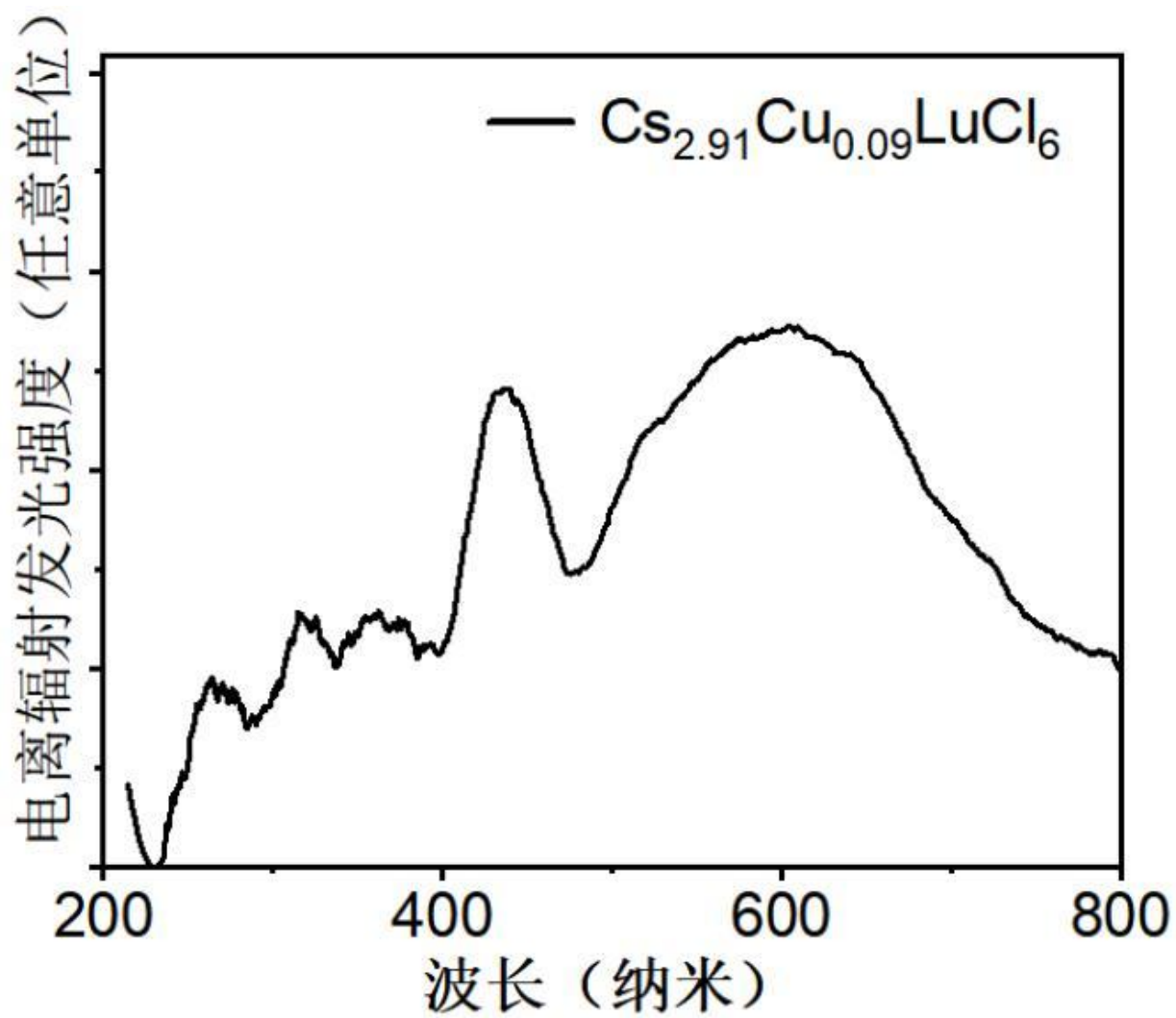


图 3

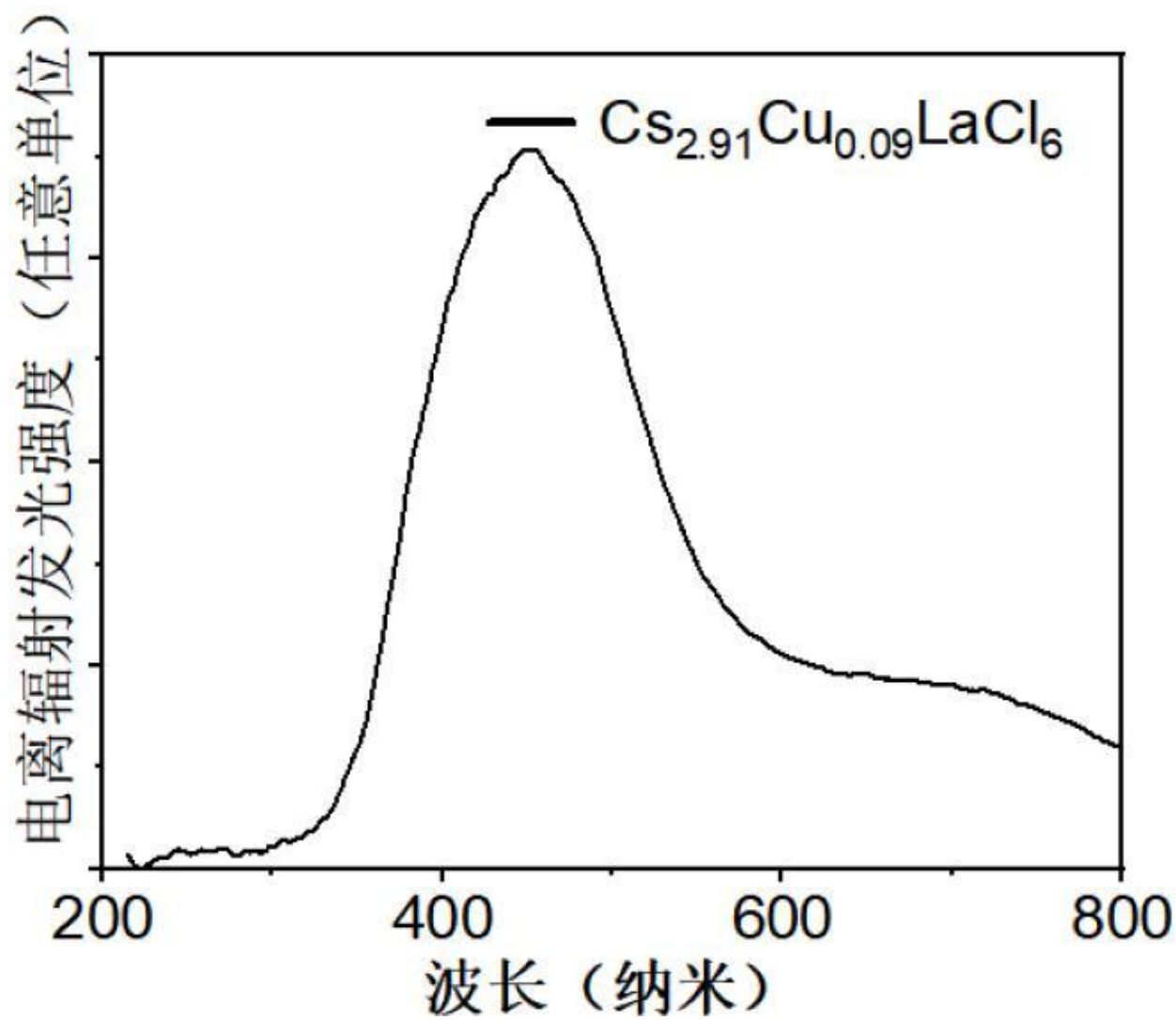


图 4

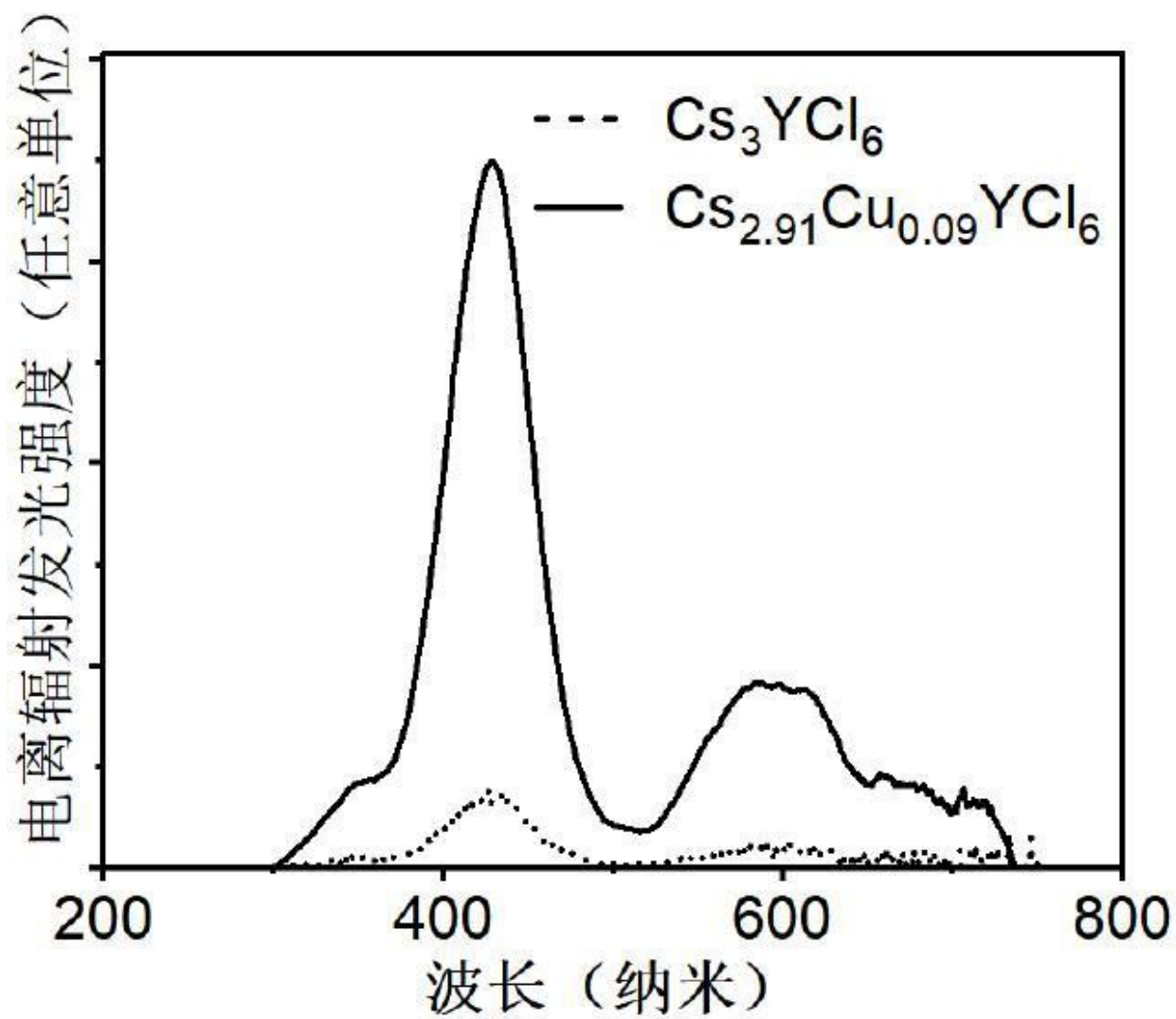


图 5

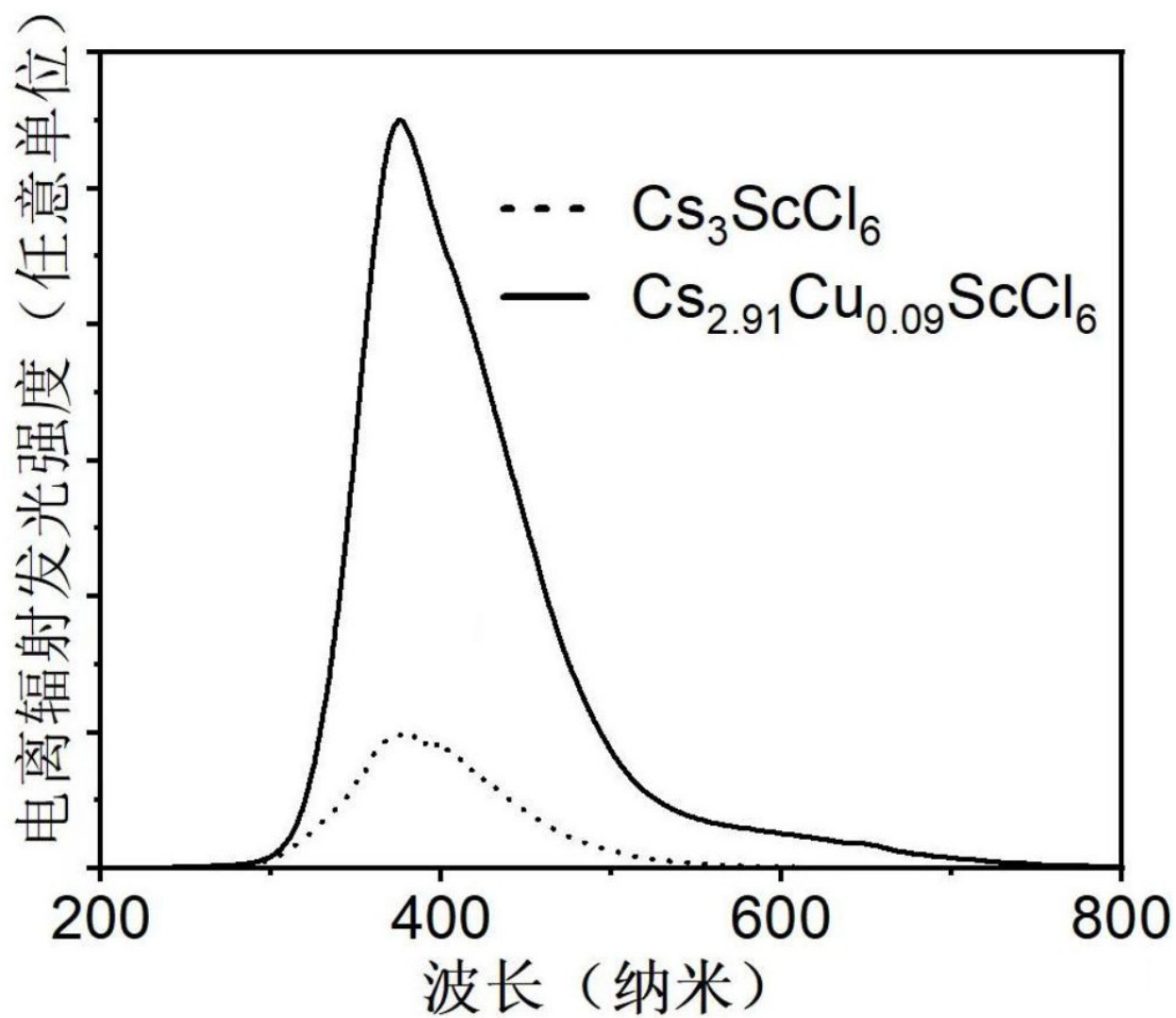


图 6

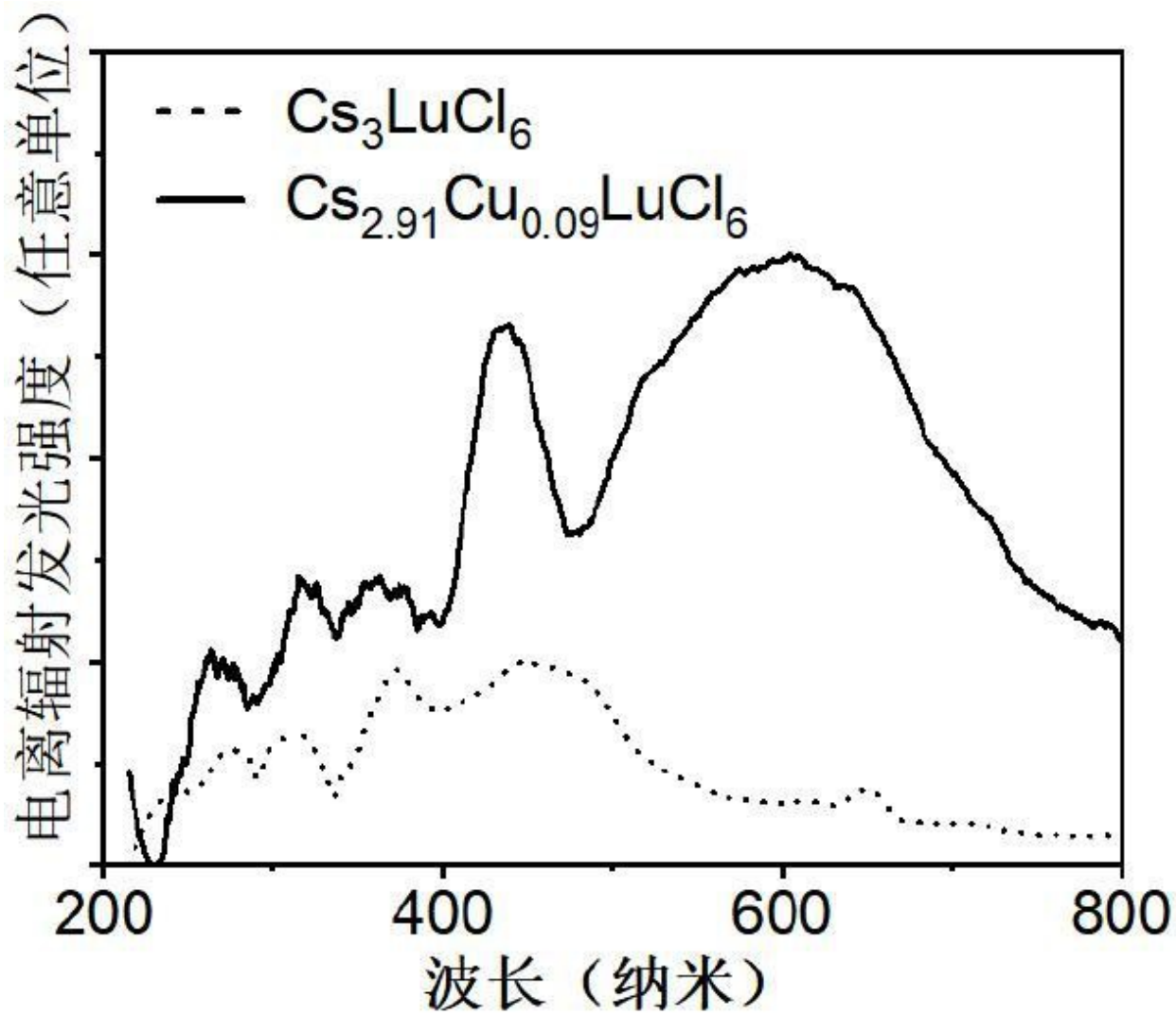


图 7

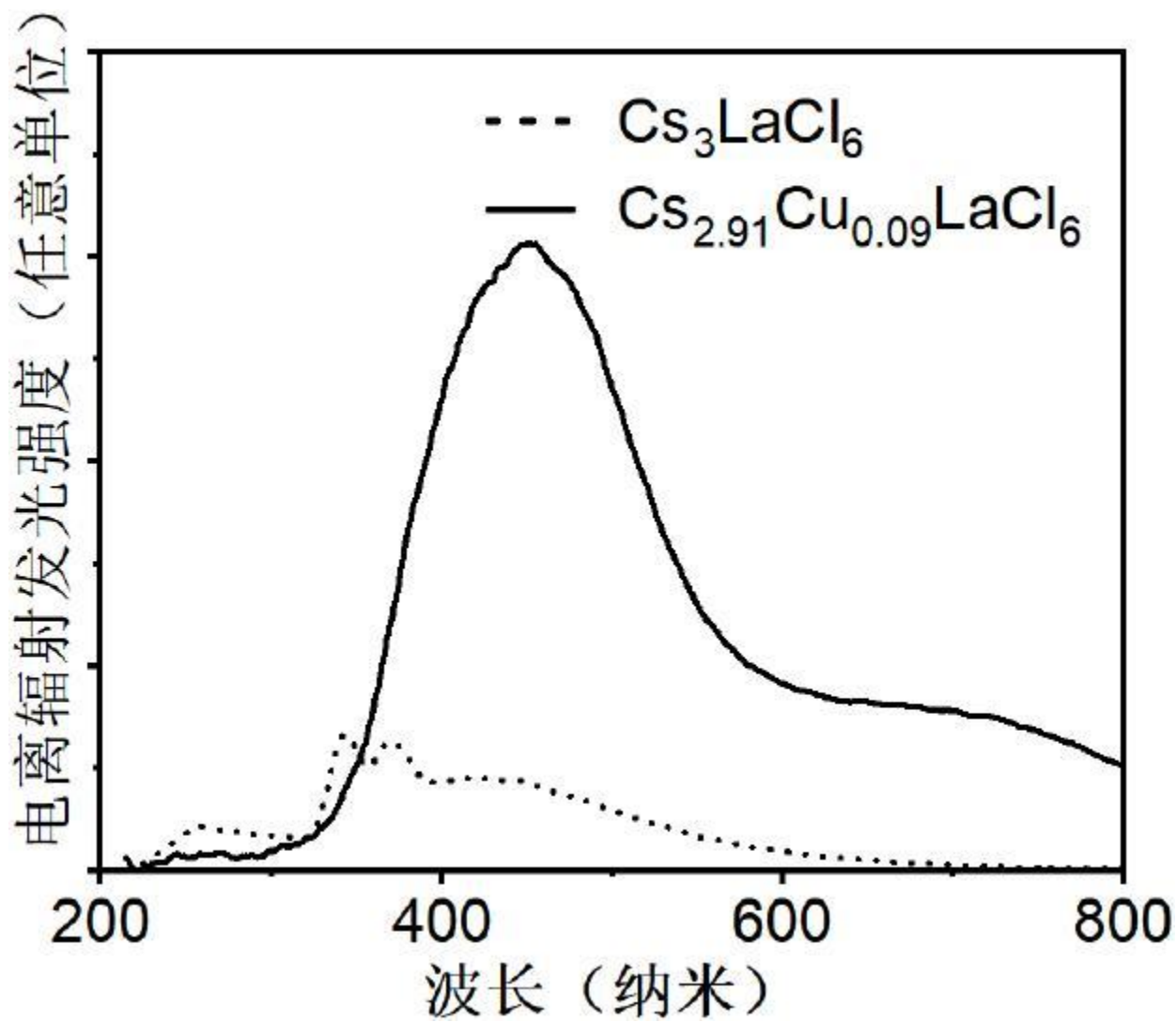


图 8