# CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体空位缺陷光电性质的 第一性原理研究

李煜明,刘 洋\*

华北电力大学核科学与工程学院,北京

收稿日期: 2025年4月15日; 录用日期: 2025年4月27日; 发布日期: 2025年7月11日

#### 摘要

无铅铜基卤化物钙钛矿CsCu2I3晶体,以其高量子产率和快速衰变特性,在闪烁体材料领域崭露头角。其更快的光衰变和单向高效的电荷载流子传输,使其在X射线探测成像领域备受青睐,展现出巨大的应用潜力。为了揭示辐照缺陷对CsCu2I3闪烁体发光性能的影响及其物理机制,本研究采用第一性原理方法,重点计算了辐照引发的空位缺陷对CsCu2I3晶体电子结构和光学性质的影响。研究发现,Cs和Cu空位缺陷 会在材料带隙中引入浅层能级,这不仅拓展了晶体的发光路径,还提高了辐射复合速率;而I空位缺陷则 在带隙中形成深层能级,充当非辐射复合中心,从而抑制发光性能。此外,I空位缺陷的存在还增强了 CsCu2I3闪烁体对可见光的自吸收能力,导致传入光电倍增管的光信号减弱,进而影响闪烁体探测器的探 测效率。本研究揭示了CsCu2I3闪烁体在高能射线辐照下损伤的微观机理,为其在实际应用中的性能优化 和损伤防护提供了重要的理论依据。

#### 关键词

CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体,第一性原理,空位缺陷,光电性质

## First-Principles Study on the Optoelectronic Properties of Vacancy Defects in CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> Scintillators

#### Yuming Li, Yang Liu\*

School of Nuclear Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing

Received: Apr. 15<sup>th</sup>, 2025; accepted: Apr. 27<sup>th</sup>, 2025; published: Jul. 11<sup>th</sup>, 2025

\*通讯作者。

#### Abstract

Lead-free copper-based halide perovskite CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> crystals have emerged in the field of scintillator materials due to their high quantum yield and fast decay characteristics. Their faster luminescence decay and unidirectional efficient charge carrier transport make them highly favored in the field of X-ray detection and imaging, showing great application potential. To reveal the impact of irradiation defects on the luminescence properties of CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> scintillators and the underlying physical mechanisms, this study employs first-principles methods to focus on calculating the effects of irradiation-induced vacancy defects on the electronic structure and optical properties of CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> crystals. The findings indicate that Cs and Cu vacancy defects introduce shallow levels into the band gap of the material, which not only expands the luminescence pathways of the crystal but also significantly increases the radiative recombination rate. In contrast, I vacancy defects form deep levels in the band gap, acting as non-radiative recombination centers and thus suppressing luminescence performance. Moreover, the presence of I vacancy defects also enhances the self-absorption of visible light in CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> scintillators, weakening the light signals entering the photomultiplier tube and thereby affecting the detection efficiency of scintillator detectors. This study reveals the microscopic mechanisms of damage in CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> scintillators under high-energy radiation, providing important theoretical basis for the performance optimization and damage protection of CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> scintillators in practical applications.

#### **Keywords**

Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> Scintillator, First-Principles, Vacancy Defect, Photoelectric Properties

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ (i) (ii)

Open Access

## 1. 引言

近年来,核能应用领域不断拓展,辐射探测技术在科学研究和日常生活中发挥着越来越重要的作用 [1]。核辐射探测技术应用广泛,在核医学、核电站安全监测,环境放射性探测和空间粒子物理学等诸多 领域都展现出显著的应用价值[2]。根据核心材料和工作原理的不同,辐射探测器可以分为气体探测器、 闪烁体探测器和半导体探测器。在这些类型中,闪烁体探测器因其独特的性能优势成为应用最为广泛的 一类探测器,它可以将高能射线(如 X 射线和 y 射线)转化为紫外至红外波长的可见光。这些光信号经光 电倍增管(PMT)转换成电信号或脉冲信号,从而实现有效的射线检测。

闪烁体材料种类丰富多样,是闪烁体探测器的关键组成部分。其研发历史可以追溯到 1903 年 William Crookes 首次在实验中观察到高能 a 粒子吸收闪烁现象[3]。传统闪烁体大致可分为两类:无机闪烁体和 有机闪烁体,二者区别主要在于其化学成分和结构[4][5]。无机闪烁体由无机化合物构成,通常包含一种 或多种金属离子。典型的无机闪烁体有 NaI:Tl、CsI:Tl 和 Bi4Ge3O12(BGO) [6]-[8]。有机闪烁体是由有机 分子构成的闪烁体,他们通常由含有芳香环和一些功能基团的化合物组成。典型的有机闪烁体包括有机 晶体和塑料及液体闪烁体[9]。随着技术的发展,对闪烁体的要求也越来越高,包括大的有效原子序数、 更高的光输出、更快的衰减和更高的能量分辨率。传统的闪烁体材料越来越难以满足所有要求,因此开 发高性能的新型材料对于闪烁体探测技术的发展至关重要。

金属卤化物钙钛矿材料由于其大的有效原子质量、低成本的溶液制造工艺和优异的光电性能,因此 在 X 射线和 y 射线的直接和间接探测方面取得了一系列突破[10]-[12]。作为一种新发现的用于高能射线 检测的闪烁体,金属卤化物钙钛矿在溶液加工制造、可见光谱可调发光和快速衰减时间显示出比传统闪 烁体更强的优势。迄今为止,各类有机 - 无机和全无机金属卤化物钙钛矿已被广泛应用于闪烁体探测领 域[13]。然而,由于其低激子结合能,大多数有机 - 无机钙钛矿材料在室温下表现出较差的稳定性和较低 的光输出。相较之下,全无机钙钛矿被认为具有优异的环境稳定性,能够满足实际应用的需求。在全无 机钙钛矿闪烁体中,铜基卤化物因其丰富性、低成本和无毒性,而受到广泛关注。CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>是铜基钙钛矿 家族中一个相对稳定但研究较少的成员,其独特的物理和光学特性使其在高能射线探测领域展现出潜在 的应用价值。其具备一维结构,能够实现单向和高效的电荷载流子传输,从而降低非辐射复合现象,这 一特性使其在 X 射线成像领域具有独特的优势[14]。此外,CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>还表现出更快的光衰减特性,使其特 别适合计算机断层扫描(CT)的 X 射线成像[15]。近年来,在 X 射线探测成像领域,CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>的应用取得了 显著进展并展现出优异的性能。

作为高能辐射探测的闪烁体探测器, CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>钙钛矿闪烁体不可避免会面临辐照损伤的问题。在宏观 上,材料在受到辐照后通常会发生体积膨胀、表面起泡和机械性能脆化等行为的转变。从微观的角度来 看,在高能射线的辐照作用下,CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体中会产生各种辐射缺陷,如体缺陷和点缺陷。体缺陷主要 指晶界和错位,而点缺陷主要包括原子空位、原子间隙、原子反位替代等。这些缺陷对材料光电性质有 着重要的影响。不幸的是,到目前为止,关于辐照缺陷是如何影响CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体发光性能的理论计算研 究却相对匮乏。为了揭示辐照缺陷影响闪烁体发光性能的深层物理机制,本文采用第一性原理计算方法, 重点研究了Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>晶体在不同空位缺陷条件下的缺陷形成能、电子结构和光学性质。本研究结果表明, CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>中I 空位缺陷会在禁带中间引入深层缺陷能级,产生非辐射复合中心,降低闪烁体的发光性能。 此外I 空位缺陷还会提高闪烁体对可见光的吸收系数,增强了对发射光的自吸收能力,降低闪烁体探测 器的探测效率。这些发现为优化CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体提供了重要的理论依据。

#### 2. 计算模型与方法

#### 2.1. 模型构建

铜基卤化物钙钛矿闪烁体 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 属于正交晶系,所属空间群为 Cmcm。在 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 的晶胞结构中, Cs 离子占据八面体间隙位置,而[Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup>基团形成扭曲的八面体结构,整体呈现一维钙钛矿特征,如图 1 所示。本研究采用的是 1×1×2 的 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 的超胞模型,考虑了包括一个 Cs 位缺陷(V<sub>Cs</sub>)、一个 Cu 位 缺陷(V<sub>Cu</sub>)以及两个 I 位缺陷(V<sub>I1</sub>、V<sub>I2</sub>)在内的不同元素的空位缺陷,如图 2 所示。

#### 2.2. 计算方法

本研究的理论计算是在基于密度泛函理论框架的 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)软件平 台上完成[16] [17]。在计算参数的设置方面,采用投影增强赝势(PAW)方法处理核电子与价电子间的相互 作用[18] [19],选取 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)形式的广义梯度近似(GGA)作为交换关联泛函[20]。为 确保模拟计算的精确度,平面波基组的截断能设置为 500 eV,经过测试验证该能量截断能够充分满足 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体材料的计算要求。在结构优化过程中,我们采用全原子弛豫策略,设置 Hellmann-Feynman 力的收敛阈值在 0.01 eV/Å,电子自洽迭代的能量收敛标准为 1.0 × 10<sup>-5</sup> 电子伏特。为准确描述布里渊区 积分,在几何优化和电子自洽计算中均采用 3 × 3 × 3 的 k 点网格进行采样,确保计算结果的精确性和可 靠性[21]。



Figure 1. The crystal structure diagram of CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 图 1. CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 的晶体结构示意图



Figure 2. The structure of defect system in  $C_sCu_2I_3$  scintillator: (a)  $V_{Cs}$ , (b)  $V_{Cu}$ , (c)  $V_{I1}$ , (d)  $V_{I2}$ , the red dashed circles indicate the positions of the vacancy defects

**图 2.** CsCu21<sub>3</sub> 闪烁体缺陷体系的晶胞结构模型: (a) V<sub>Cs</sub>、(b) V<sub>Cu</sub>、(c) V<sub>11</sub>、(d) V<sub>12</sub>,其中红色虚线的圆圈表示空位缺陷 的位置

## 3. 结果与讨论

#### 3.1. 缺陷形成能计算

在缺陷形成能的计算中,本文采取了一种混合算法,这一方法通过特殊的 k 点取样方法计算体系种能量,再利用  $\Gamma$  点计算方法精确处理缺陷能级。缺陷  $\alpha$  在电荷态 q 中的缺陷形成能  $E_f$ 的计算公式如下:

$$E_{f} = E_{\alpha} - E_{total} + \sum_{i} n_{i} \mu_{i} + q \left( E_{V} + E_{F} \right)$$

$$\tag{1}$$

式中  $E_{total}$  和  $E_{\alpha}$ 分别代表不含缺陷和含  $\alpha$  缺陷体系的总能量,  $n_i$  表示原子数量的变化( $n_i > 0$  表示原子移 除,  $n_i < 0$  表示原子添加),  $\mu_i$ 是相应元素的化学势。 $E_V$ 表征价带顶能级的位置,  $E_F$ 为相对于价带顶位置的费米能级,其数值可在带隙范围内变动。

在闪烁体的生长过程中,不可避免地会产生各种各样的缺陷。这些缺陷可能会重新分布光生载流子 改变其浓度分布,还可能会形成非辐射复合中心阻止电荷转移的过程。在热力学平衡状态下生长的 Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>晶体应该满足以下化学计量关系:

$$\Delta\mu_{\rm Cs} + 2\Delta\mu_{\rm Cu} + 3\Delta\mu_{\rm I} = \Delta H f \left( \rm CsCu_2 I_3 \right) = -4.1 \, eV \tag{2}$$

其中 Δμ<sub>Cs</sub>、Δμ<sub>Cu</sub>和 Δμ<sub>I</sub>被定义为从对应元素的相态转变到生长环境中所引起的化学势的变化。ΔHf(CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>) 表示每化学式单位 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>的形成焓。为了避免 Cs 和 Cu 的生成以及 I<sub>2</sub>的损失,应对 Cs、Cu 和 I 元素的 化学势进行相应的限制。

$$\Delta\mu_{\rm Cs} < 0, \Delta\mu_{\rm Cu} < 0, \Delta\mu_{\rm I} < 0 \tag{3}$$

为避免出现其它相互竞争的二元和三元化合物,如 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、CsI、CsI<sub>3</sub>、CsI<sub>4</sub>、CuI 和 CuI<sub>4</sub>,必须仔 细考虑这些化合物的形成条件。相应的化学势和焓变应满足以下条件,以确保目标化合物能够优先生长。

$$Cs_3Cu_2I_5: 3\Delta\mu_{Cs} + 2\Delta\mu_{Cu} + 5\Delta\mu_I < -10.7 \text{ eV}$$
 (4)

 $CsI: \Delta\mu_{Cs} + \Delta\mu_{I} < -3.17 \text{ eV}$ (5)

$$\operatorname{CsI}_3: \Delta\mu_{\operatorname{Cs}} + 3\Delta\mu_{\operatorname{I}} < -3.66 \text{ eV}$$
(6)

$$CsI_4: \Delta\mu_{Cs} + 4\Delta\mu_{I} < -3.8 \text{ eV}$$
(7)

$$CuI: \Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_{I} < -0.41 \text{ eV}$$
(8)

 $\operatorname{CuI}_4: \Delta\mu_{\operatorname{Cu}} + 4\Delta\mu_{\operatorname{I}} < 0.27 \text{ eV}$ (9)

满足方程式(3)至方程式(9)的 Cu 和 I 元素的化学势显示在图 3 中的绿色线段,表明 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 的合成条 件相当严格,需要对化学计量比进行精确的调控,以防止其他相的竞争形成。在这一可行的化学势范围 内,我们选择了两个具有代表性的点 A 和 C,以研究 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 的空位缺陷。点 A 代表富铜贫碘条件(Δ $\mu$ cs = -2.87 eV,  $\Delta\mu$ cu = -0 eV,  $\Delta\mu$ I = -0.41 eV),而点 C 代表贫铜富碘的条件( $\Delta\mu$ cs = -3.12 eV,  $\Delta\mu$ cu = -0.22 eV,  $\Delta\mu$ I = -0.18 eV)。





每个缺陷电荷态的形成能与费米能级的函数关系如图 4 所示,其中线段的斜率表示缺陷的电荷态, 而纽结则指示跃迁能级。费米能级在不同电荷态之间的结合位置,反映了带隙中热力学跃迁能级的分布。 从图中可以观察到,所有的空位缺陷的形成能受生长条件和费米能级的影响。

通过对比分析,我们观察到某些缺陷类型,如 V<sub>Cs</sub>和 V<sub>Cu</sub>,这些缺陷在化学势的 A 点和 C 点均表现 出较低的形成能,表明它们在这些条件下是占主导地位。在比较富铜贫碘与富碘贫铜两种合成环境下的 缺陷形成能时,我们观察到显著的差异。在富碘贫铜的条件下,I 空位缺陷的形成能显著升高,而 Cs 和 Cu 空位缺陷的形成能则相应降低。这一趋势表明,在富碘贫铜的条件下,I 空位缺陷的形成受到抑制, 而 Cs 和 Cu 空位缺陷的形成则相对促进。相反,在富铜贫碘的条件下,Cs 和 Cu 空位缺陷的形成被抑制, 而 I 空位缺陷的形成得到增强。因此,通过精细调控 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体的合成环境,我们能够有效地调控缺 陷的形成,这对于优化材料的性能具有重要意义。



**Figure 4.** The relationship between the formation of different charge states of vacancy defects in CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> and the Fermi energy level, with the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) set at 0.00 and 1.83 eV, respectively. Only the charge states with the lowest formation energies for each defect are presented

**图** 4. CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 中空位缺陷不同电荷态的形成与费米能级的关系,VBM 和 CBM 分别被设置为 0.00 和 1.83 eV,每个缺陷只给出了形成能最低的电荷态

#### 3.2. 电子结构分析

固体能带理论为理解凝聚态物质的物理性质提供了关键的理论基础。固体是由大量相互作用的粒子 构成的多粒子体系,其微观结构的变化难以通过直接求解原子核与电子简单体系的薛定谔方程计算。针 对晶体的多体问题,能带理论采用单电子近似方法,将复杂的多体问题简化为容易处理的单电子问题。 该理论通过构建周期性势场中的电子本征态,成功实现了对晶体电子结构的有效计算。这种简化的理论 模型不仅可以降低计算的复杂程度,还能更好的解释材料的导电性、光学特性等物理性质。

为深入研究 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 中空位缺陷对发光性能的影响,本文基于缺陷形成能的计算结果,选取了形成能 较低的 Cs、Cu 和 I 三种空位缺陷系统进行电子结构的计算分析。图 5 展示了初始体系和在这三种不同空 位缺陷体系下 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体的能带结构。晶体材料的物理性质主要取决于费米能级附近的电子态分布, 因此本研究特别关注-2 eV-4 eV 这一能量区间。理论计算结果表明,Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 闪烁体的导带底(CBM)和 价带顶(VBM)均处于布里渊区的 Γ 点处,展现出典型的直接带隙特征。通过模拟计算得到的 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 的原 胞带隙宽度为 1.83 eV,与实验测得的值[22] (3.5 eV)相差较大,这主要源于 PBE 近似的影响,PBE 泛函 会低估了禁带宽度,在本研究中,我们主要定性分析空位缺陷对于本征 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>的影响,着重考虑相对变 化而非绝对值,所以带隙的低估并不会影响我们的结论。计算采用 PBE 泛函,其结果与文献报道的数据 [23] (约 1.7 eV)表现出良好的一致性。

通过对空位缺陷体系的能带结构的分析,发现在 V<sub>Cs</sub>和 V<sub>Cu</sub>体系中,费米能级向下移动进入价带内 部,带隙值分别提升至 2.01 eV、2.05 eV。并且这两种缺陷会在 VBM 附近引入浅层缺陷能级,这些浅层 能级能够拓宽热弛豫和辐射复合的路径,增强闪烁体的发光特性。在 V<sub>I</sub>体系中,能带整体向低能量方向 偏移,禁带宽度增至 2.07 eV,同时在费米能级附近产生了新的能级,该能级距离 VBM 和 CBM 较远, 通常被称为深层缺陷能级。与浅缺陷能级不同,由 I 空位产生的深缺陷能级可以"捕获"电子 - 空穴对, 否则这些电子 - 空穴对将被发光中心有效捕获。这种消耗导致载流子从深缺陷能级逃逸的时间延长,从 而影响发光中心的复合过程和发光寿命。此外,深缺陷能级可以作为非辐射复合中心,导致在这些中心 大量捕获电子和空穴,从而降低载流子传输到辐射中心的效率,并最终导致闪烁体的发光性能和 PLQY 降低。浅缺陷能级和深缺陷能级还会分别增加载流子的散射和复合概率,显著改变载流子在闪烁体材料 中的输运行为,进而延长闪烁体的响应时间。因此需要调控浅缺陷能级和深缺陷能级的分布,平衡载流 子输运速度和发光性能。



**Figure 5.** The band structure of CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>: (a) initial system; (b) V<sub>Cs</sub>; (c) V<sub>Cu</sub>; (d) V<sub>I</sub>. The red lines indicate the positions of the defect levels 图 5. CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>的能带结构: (a) 初始体系; (b) V<sub>Cs</sub>; (c) V<sub>Cu</sub>; (d) V<sub>I</sub>。红线表示缺陷能级位置

## 3.3. 态密度分析

通过投影态密度(PDOS)分析,我们能够更加深入研究 Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Is 闪烁体 VBM 和 CBM 的轨道组成特征。研究结果显示表明,VBM 主要是由 Cu 的 4d 轨道和 I 的 5p 轨道构成的,而 CBM 的电子态主要来源于 Cu 的 4s 轨道和 I 的 5p 轨道的贡献。Cs 元素的电子态在整个价带和导带边缘区域的分布密度均较低,仅在-9 eV 价带内部存在峰值,这一现象表明 Cs+在材料的本征发光过程中主要起结构支撑作用,而不直接参与辐射复合过程的电子跃迁。图 6 展示了三种空位缺陷体系的 PDOS。在 Cs 和 Cu 空位缺陷体系的态密度分布中,态密度总体向右偏移,VBM 穿过费米能级,因此被视为 P 型缺陷,主要由 Cu 的 4d 轨道及 I 的 5p 轨道贡献。在 I 空位缺陷体系中,态密度整体向低能量方向移动,并在费米能级附近引入

深层缺陷态,因此被视为N型缺陷。这种深能级缺陷态的形成可以归因于空位缺陷附近 I 阴离子与 Cu 阳离子的重新杂化,主要来源于 I 的 5p 轨道和 Cu 的 4s 和 3d 轨道的相互作用,这种杂化模式与 CBM 的轨道组成具有高度的一致性。



**Figure 6.** The projected density of states of CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>: (a) initial system; (b) V<sub>Cs</sub>; (c) V<sub>Cu</sub>; (d) V<sub>I</sub> 图 6. CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>的分波态密度: (a) 初始体系; (b) V<sub>Cs</sub>; (c) V<sub>Cu</sub>; (d) V<sub>I</sub>

#### 3.4. 光学性质

此评估闪烁体材料优劣的关键参数包括较高的发光率、较低的光吸收系数和折射率等。为了建立固体电子结构与带间微观物理跃迁过程中的理论联系,我们引入了介电函数这一概念。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{10}$$

式中  $\varepsilon_1(\omega)$ 为实部,  $\varepsilon_2(\omega)$ 为虚部。其中  $\varepsilon_2(\omega)$ 表示从占据态和未占据态之间的动量矩阵元素计算得到的虚部,其大小取决于电子在能带之间的跃迁:

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{4\pi^{2}e^{2}}{m\omega^{2}} \sum_{ij} \int \langle i | m | j \rangle^{2} f_{i}(1 - f_{i}) \delta(E_{j,k} - E_{i,k} - \omega) d^{3}k$$
(11)

式中, e 代表电子的电荷, m 代表自由电子的质量,  $\omega$  代表入射光子的频率,  $\langle i | m | j \rangle$  中 m 表示偶极矩阵,  $i \pi j \beta$  分别代表初态和末态,  $f_i$ 表示波函数矢量 k 的第 i 个态的费米分布函数。

根据 Kramers-Kronig 色散关系及直接跃迁的概率,可以推导出  $\varepsilon_1(\omega)$ 的表达式:

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2}{\pi} p \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega^2} d\omega$$
(12)

根据频率相关的介电函数,光学吸收系数 α(ω)由下式计算:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\left[-\varepsilon_1(\omega) \pm \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}\right]}$$
(13)

DOI: 10.12677/nst.2025.133016

图 7 展示了初始 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 晶体与三种空位缺陷体系(V<sub>Cs</sub>、V<sub>Cu</sub> 和 V<sub>1</sub>)的介电函数示意图。当入射光能量 接近零时,介电函数实部纵坐标上的值反映了静介电常数。由图 7(a)可知,初始体系与缺陷体系(V<sub>Cs</sub>、V<sub>Cu</sub> 和 V<sub>1</sub>)的静介电常数分别为 4.55、8.55、10.87 和 4.69。所有缺陷体系的静介电常数均高于初始体系,这表 明缺陷的存在增强了晶体的极化程度。其中,含 Cu 空位缺陷的 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>表现出最大的静介电常数,表明 该体系具有最强的电荷束缚能力和最大的极化能力,从而使材料的光生电场变大,促进其内部光激发载 流子的迁移,缩短探测响应时间。图 7(b)为初始体系和缺陷体系的介电函数虚部,该参数直接反映了材 料中电偶极子的能量损失过程,涉及电子的带间跃迁。计算结果表明,初始 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 的吸收边约在 0.89 eV,首个吸收峰约在 1.85 eV,这与 CBM 和 VBM 之间的电子跃迁相关。I 空位缺陷体系在低能区显示出 新的峰值,分别在 1.23 eV 和 1.72 eV 附近,这归因于碘空位缺陷内深层杂质电子跃迁至导带。Cs 和 Cu 缺陷体系在可见光区域内未显现新的峰值,但在红外区(约 0.1 eV)及 1.5 eV 附近出现了新的吸收峰,且 可见光范围内吸收强度略有降低,这主要是 Cs 和 Cu 空位缺陷引起的浅层杂质能级间的跃迁所致。



Figure 7. The dielectric function of the CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> primitive and defect system: (a) the real part and (b) the imaginary part 图 7. CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 初始体系和缺陷体系的介电函数: (a) 实部和(b) 虚部



Figure 8. The variation of the absorption coefficient of  $CsCu_2I_3$  scintillators in the primitive system and defect system with (a) photon energy and (b) wavelength

图 8. CsCu2I3 闪烁体在初始体系和缺陷体系中吸收系数随(a) 光子能量和(b) 波长的变化关系曲线

图 8 揭示了初始及缺陷 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体的光学吸收系数。图 8(a)数据表明,各缺陷体系的吸收带边缘 均出现了红移现象,这与缺陷能级的形成和能带图中带隙增大的趋势相一致。由于光电倍增管的最佳工 作波段位于可见光范围(380~740 nm),我们特别关注空位缺陷对 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体在该波段内光吸收系数的 影响。结果显示,含有 Cs 空位缺陷的 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体在 425~730 nm 波段的光吸收能力低于本征 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体。含有 Cu 空位缺陷的 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体在 410~730 nm 波段的光吸收能力同样低于不含缺陷的 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体。这表明 Cs 和 Cu 缺陷的存在显著降低了 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体对可见光的光吸收。与之相反,含 I 空位 缺陷的 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体在可见光范围内的光吸收能力强于本征 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体,这表明 I 缺陷提升了闪烁 体材料对可见光的吸收能力。这一现象可能是由于 Cu 的 4s、4p 轨道及 I 的 5p 轨道之间的相互作用产生 了深层缺陷能级,提高了电子跃迁效率并降低了所需能量,导致激发态电子数量增加,增强了对可见光 的吸收能力。考虑到 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体在高能射线激发下主要发射黄色光,发射波段在 540~580 nm 之间, 自发形成的 Cs 和 Cu 空位缺陷会降低 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>闪烁体对发射光的自吸收,从而减少了向光电倍增管传输 过程中的光损耗,这或许能够提高闪烁体探测器的探测效率。

#### 4. 总结

本研究通过采用第一性原理计算方法,深入探讨了辐照损伤对 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体探测性能的影响。从微观角度系统地分析了无铅铜基卤化物钙钛矿 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 中所有空位缺陷的性质,包括晶体结构、光电性质和缺陷容限,以及缺陷形成能。计算结果表明,Cs和Cu的空位缺陷是 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 中占主导地位的缺陷类型, 且可以通过调控 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体的合成环境,有效地控制相关缺陷的形成。I 空位缺陷在带隙中引入了一 个深能级缺陷态,这阻碍了载流子在发光中心的复合过程,降低了发光寿命。同时,这些缺陷产生了非 辐射复合中心,导致电子和空穴通过非辐射方式(如热释放)复合,而非通过辐射(即发光)方式,从而降低 了 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体材料的发光效率和性能。与 I 空位缺陷不同,Cs和Cu空位缺陷引入的浅缺陷能级可以 拓宽发光路径,并增加受热弛豫和辐射复合的速率,这对于提高闪烁体的探测效率至关重要。为避免吸 收光谱与发射光谱重叠,并提高光电倍增管在可见光范围内的探测效率,降低闪烁体在可见光范围内的 光学吸收系数是必要的。I 缺陷的存在提高了 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体在可见光范围内的光吸收系数,而Cs和Cu 缺陷的存在则略微降低了对可见光的光学吸收。综上所述,通过抑制 I 缺陷的形成和适当促进 Cs和Cu 缺陷的形成,可以有效提高 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体探测器的发光性能。这种策略还可以减少闪烁体内部发射光的 自吸收,从而可能提高其探测效率。因此,碘化和退火处理以及金属元素掺杂有望改善材料的性能及其 在光电器件中的应用表现。本研究不仅为理解 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 闪烁体在辐照环境下的行为提供了理论基础,也为 设计和优化高性能闪烁体材料提供了重要的指导。

#### 基金项目

本研究得到了国家重点研发计划项目(2022YFB1902700)、装备预研教育部联合基金项目(8091B042203)、国家自然科学基金项目(11875129)、强脉冲辐射环境模拟与效应国家重点实验室基金(SKLIPR1810)、等离子体物理全国重点实验室基金(6142A04240203)、核物理与核技术国家重点实验室开放课题(NPT2023KFY06)、中国铀业有限公司 - 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室联合创新基金(2022NRE-LH-02)、中央高校基本科研业务费(2023JG001)等支持。

### 参考文献

- Weber, M.J. (2004) Scintillation: Mechanisms and New Crystals. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 527, 9-14. https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.03.009
- [2] 梁红伟,廖传武,夏晓川,等. 第三代半导体辐射探测器研究进展[J]. 科技导报, 2021, 39(14): 69-82.
- [3] 顾以藩. 无机闪烁晶体及其在高能物理与核物理中的应用[J]. 物理, 1987, 16(7): 426-431.
- [4] Xia, M., Niu, G., Liu, L., Gao, R., Jin, T., Wan, P., et al. (2022) Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Scintillators for Mixed Field Radiation Detection. InfoMat, 4, e12325. <u>https://doi.org/10.1002/inf2.12325</u>
- [5] Haposan, T., Arramel, A., Maulida, P.Y.D., Hartati, S., Afkauni, A.A., Mahyuddin, M.H., et al. (2024) All-Inorganic Copper-Halide Perovskites for Large-Stokes Shift and Ten-Nanosecond-Emission Scintillators. Journal of Materials

Chemistry C, 12, 2398-2409. https://doi.org/10.1039/d3tc03977c

- [6] 王京康, 王承二, 孙希磊, 等. Li 掺杂浓度对 Nal: Tl, Li 晶体光学和闪烁性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(9): 1582-1588.
- [7] 郭丽娜, 蒋璧有, 陈平, 等. CsI:Tl 余辉产生和抑制机理的第一性原理研究[J]. 固体电子学研究与进展, 2023, 43(5): 386-391.
- [8] 任国浩, 吴云涛. 若干典型闪烁晶体中的结构缺陷与掺杂效应[J]. 矿物学报, 2024, 44(5): 689-701.
- Birks, J.B. (1951) Scintillations from Organic Crystals: Specific Fluorescence and Relative Response to Different Radiations. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 64, 874-877. <u>https://doi.org/10.1088/0370-1298/64/10/303</u>
- [10] Geng, X., Chen, Y., Li, Y., Ren, J., Dun, G., Qin, K., et al. (2023) Lead-Free Halide Perovskites for Direct X-Ray Detectors. Advanced Science, 10, Article 2300256. <u>https://doi.org/10.1002/advs.202300256</u>
- [11] Zhao, X., Zhao, Z., Chai, Y., Ding, Y., Li, X., Yan, Z., et al. (2023) Macroscopic Piezoelectricity of Halide Perovskite Single Crystals and Their Highly Sensitive Self-Powered X-Ray Detectors. ACS Applied Materials & Interfaces, 15, 48375-48381. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.3c10183</u>
- [12] Hu, H., Niu, G., Zheng, Z., Xu, L., Liu, L. and Tang, J. (2022) Perovskite Semiconductors for Ionizing Radiation Detection. *EcoMat*, 4, e12258. <u>https://doi.org/10.1002/eom2.12258</u>
- [13] Zhou, Y., Chen, J., Bakr, O.M. and Mohammed, O.F. (2021) Metal Halide Perovskites for X-Ray Imaging Scintillators and Detectors. ACS Energy Letters, 6, 739-768. <u>https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02430</u>
- [14] Wang, B., Yang, X., Li, R., Qaid, S.M.H., Cai, W., Xiao, H., et al. (2023) One-Dimensional Cscu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> Single-Crystal X-Ray Detectors. ACS Energy Letters, 8, 4406-4413. <u>https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c01581</u>
- [15] Ran, P., Chen, X., Chen, Z., Su, Y., Hui, J., Yang, L., *et al.* (2023) Metal Halide Cscu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> Flexible Scintillator with High Photodiode Spectral Compatibility for X-Ray Cone Beam Computed Tomography (CBCT) Imaging. *Laser & Photonics Reviews*, **18**, Article 2300743. <u>https://doi.org/10.1002/lpor.202300743</u>
- [16] Sin'ko, G.V. and Smirnov, N.A. (2002) *Ab initio* Calculations of Elastic Constants and Thermodynamic Properties of BCC, FCC, and HCP Al Crystals under Pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 6989-7005. <u>https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/29/301</u>
- [17] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient Iterative Schemes for *Ab initio*total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, 54, 11169-11186. <u>https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169</u>
- [18] Blöchl, P.E. (1994) Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, 50, 17953-17979. <u>https://doi.org/10.1103/physrevb.50.17953</u>
- [19] Kresse, G. and Joubert, D. (1999) From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **59**, 1758-1775. <u>https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758</u>
- [20] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868. <u>https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865</u>
- [21] Wang, V., Xu, N., Liu, J., Tang, G. and Geng, W. (2021) VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-Throughput Computing and Analysis Using VASP Code. *Computer Physics Communications*, 267, Article 108033. <u>https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033</u>
- [22] Li, Z., Zuo, C., Liu, X., Ma, Z., Shi, Z. and Fang, X. (2021) Room-Temperature Crystallization of Ultralong (≈3.5 Mm) CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> Microbelt to Suppress Carrier Recombination for High-Performance UV Heterojunction Photodetector. Advanced Optical Materials, 10, Article 2102315. <u>https://doi.org/10.1002/adom.202102315</u>
- [23] Khan, M., Zahidur Rahaman, M. and Lokman Ali, M. (2024) High-Throughput Screening of Inorganic Lead-Free Halide Perovskites CsCu<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) for Optoelectronics Applications. *Materials Science and Engineering: B*, 299, Article 116928. <u>https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116928</u>