

零维有机-无机杂化碘化亚铜闪烁晶体的制备及其 X 射线探测性能

李 雯, 徐婷婷, 李 云 云, 吴 云 涛

(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: 低维有机-无机杂化铜卤化物由于拥有高荧光量子效率、高稳定性和可低成本溶液法制备等优点, 近年来在光电和辐射探测等领域展现出巨大应用潜力。本工作通过溶液蒸发法成功制备了零维结构(TPA)CuI₂ (TPA=四丙基铵, C₁₂H₂₈N⁺)闪烁体单晶, 并对其光学和 X 射线闪烁探测性能进行了研究。(TPA)CuI₂ 晶体具有高热稳定性和空气稳定性, 在紫外激发下, 晶体展现出具有 291 nm 半高全宽的超宽带白光发射, 荧光量子效率为 62%; 在 X 射线激发下表现出强辐照发光、低余辉、低检测限, 是一种新型高性能 X 射线探测闪烁体。

关键词: X 射线闪烁体; 有机-无机杂化; 卤化亚铜; 溶液法

中图分类号: O734 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1390-06

网络出版时间: 2023-05-15



Preparation and X-ray Detection Performance of Zero Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Cuprous (I) Iodide Scintillation Crystal

LI Wen, XU Tingting, LI Yunyun, WU Yuntao

(Artificial Crystals Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

Abstract: In recent years, low dimensional organic-inorganic hybrid copper(I) halides have a great potential in the fields of photoelectric and radiation detection applications due to their high fluorescence quantum efficiency, excellent stability, and low-cost processing feasibility. We prepared a zero dimensional (0D) (TPA)CuI₂ (TPA=tetrapropylammonium, C₁₂H₂₈N⁺) single crystal scintillator by a simple solution evaporation method, and investigate its optical and scintillation properties. (TPA)CuI₂ crystal has a high thermal stability and an air stability. Under UV excitation, it exhibits an ultra-broadband white light emission with a full width at half-maximum (FWHM) of 291 nm and a photoluminescence quantum yield (PLQY) of 62%. Under X-ray excitation, it has an intense radioluminescence, a low afterglow and a decent detection limit, which can be regarded as a novel X-ray scintillator.

Keywords: X-ray scintillators; organic-inorganic hybrid; copper(I) halides; solution method

X 射线探测和成像技术在医学检查、安全检测、空间探测和工业检查等领域有着广泛应用。目前, 将高能 X 射线转换为紫外/可见光子的间接型闪烁体正在主导 X 射线探测器市场^[1-2]。传统的 X 射线闪烁体大多利用稀土离子发光, 如 CsI:Tl 晶体/薄膜^[3]、GdOS:Tb 陶瓷^[4]等, 具有很高的光产额, 但存在对有毒或稀土元素的依赖、复杂的制备工艺和

长余辉等问题。近年来, 金属卤化物钙钛矿材料凭借可低成本溶液法制备、高稳定性和优异的光学性能, 在辐射探测研究领域引起了广泛关注^[5-6]。具有强 X 射线吸收能力、高荧光量子效率和快响应时间的铅基卤化物^[7-8]被视为新一代的辐射探测材料, 但由于其毒性、自吸收、低光产额以及稳定性问题限制了其在 X 射线探测领域的广泛应用。

收稿日期: 2022-11-30。 修订日期: 2023-01-04。

基金项目: 国家自然科学基金(12005288, 11975303); 上海市科委项目(21TS1400100, 20ZR1473900, 20511107400); 中科院国际合作研究项目(121631KYSB20210017); 中科院稳定支持基础研究领域青年团队计划(YSBR-024); 国家重点研发计划(2022YFB3503600)。

第一作者: 李 雯(1996—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 李 云 云(1993—), 女, 博士, 副研究员。

吴云涛(1984—), 男, 研究员。

Received date: 2022-11-30. Revised date: 2023-01-04.

First author: LI Wen (1996-), female, Master Candidate.

E-mail: liwenLW1996@163.com

Correspondent author: LI Yunyun (1993-), female, Ph.D., Associate Professor.
WU Yuntao (1984-), male, Professor.

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

有机-无机杂化金属卤化物具有结构多样性, 将 Pb^{2+} 替换成其他无毒金属离子, 结合对有机阳离子结构调控, 通过化学组装可以合成出分子水平上不同维度的有机-无机杂化无铅金属卤化物。随着结构维度的降低, 大位阻有机阳离子的存在使晶格中无机阴离子多面体的电子更为局域, 形成更强的量子限域效应^[9-11], 从而使得低维结构有机-无机杂化金属卤化物则表现出更高的发光效率, 如零维(0D)X 射线闪烁体 $(\text{Bmpip})_2\text{SnBr}_4$ ^[12]、 $(\text{PPN})_2\text{SbCl}_5$ ^[13] 和 $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$ ^[14]。低维有机-无机杂化铜(I)基卤化物由于高荧光量子效率、高稳定性、制备简单等优点, 在光电领域受到越来越多的研究^[15-17], 但对于其 X 射线探测性能的研究则较少。最近报道的零维(TBA) CuX_2 (X=Cl 和 Br)有机卤化铜单晶具有明亮的辐照发光, 制备的柔性屏对平面和非平面物体都实现了清晰的 X 射线成像^[18]。

尽管如此, 相较于碘化物, 溴化物和氯化物的 X 射线的吸收能力较弱。因此, 本工作研制了有机-无机铜基碘化物闪烁晶体, 并研究其光学和闪烁性能。通过缓慢溶液蒸发法成功合成了 0D(TPA) CuI_2 (TPA=四丙基铵, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}^+$)棒状单晶, 具有覆盖整个可见光范围的超宽带发射和 62%的(PLQY)。在 X 射线激发下, (TPA) CuI_2 表现出强的辐照发光, 低余辉和 $130 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 的低检测限, 是一种有潜力的 X 射线闪烁体。

1 实验

1.1 样品制备

高纯的碘化亚铜(CuI , 99.999%, 质量分数)从 Alfa 获得; 四丙基碘化铵(TPAI, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NI}$, 98%); N,N-二甲基甲酰胺(DMF, >99.5%)和甲基叔丁基醚(MTBE, 99%); 次磷酸(H_3PO_2 , 50%)。以上所有药品未经进一步纯化。

在充满 N_2 的手套箱中, 将 0.190 5 g CuI 和 0.369 4 g TPAI 混合并溶解于 2 mL 的 DMF 中, 滴加少量的次磷酸以防止 Cu^+ 氧化。将混合溶液在 50 °C 搅拌 2 h 使 CuI 和 TPAI 溶解并充分反应, 形成澄清前驱体溶液。然后用 0.25 μm 聚四氟乙烯过滤头过滤, 将过滤后的前驱体溶液注入新的敞口玻璃瓶中, 置于 50 °C 恒温加热平台加热, 使溶液缓慢蒸发, 3 d 后生长出棒状晶体。用适量 MTBE 洗涤 3 次, 干燥后获得最终晶体产物。

1.2 样品表征

用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析产

物的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。用 Thermo Fisher ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪分析产物的组成元素价态, 测试条件: Al 靶, 光斑尺寸为 500 μm , 能量步长为 0.5 eV。用 Netzsch STA449F3 型热分析质谱仪在氮气气氛下研究产物的热质量损失过程, 升温速率为 10 K/min。用 Horiba Fluoro-Max+型荧光光谱仪测试产物的荧光发射(PL)、激发光谱(PLE)和三维荧光激发-发射光谱, 激发光源为氙灯。用配备积分球的 Edinburgh Instruments FLS 980 光谱仪测试产物的光致发光衰减动力学和 PLQY, 激发光源为氙灯。用 JF-10 型便携式诊断 X 射线机并利用光纤将数据导入到 Fluoro-Max+型荧光光谱仪进行收集来测试产物的稳态 X 射线激发发射光谱(XEL), 测试条件: W 靶, 管电压 50 keV, 管电流 0.5 mA。利用 Fluoro-Max+型荧光光谱仪的动力学模式表征样品在稳态 X 射线辐照下的余辉性能。用 X 射线管激发并将光传输到 PMT 和数字荧光示波器的光纤来测试产物的闪烁衰减, 测试条件: W 靶, 管电压 370 kV, 脉冲宽度 10 ns, PMT 的上升时间 2 ns。用 JSP-TN350-SMT 硅光电倍增管测量不同电压下样品的 X 射线响应, 通过 Keysight 示波器收集数据来获得产物的最低检测限。

2 结果与讨论

2.1 基本物理性能

图 1 为(TPA) CuI_2 单晶制备示意图以及 PXRD 谱和模拟的 SCXRD 谱。由图 1a 可见, 通过缓慢溶液蒸发法, 成功制备出(TPA) CuI_2 棒状单晶, (TPA) CuI_2 单晶在日光灯下呈微透的白色, 在 365 nm 紫外灯激发下表现出明亮的白光发射。根据报道^[19], (TPA) CuI_2 具有 $P2_1/n$ 空间群的单斜晶系, 晶胞参数 $a=9.031 6(10) \text{ \AA}$, $b=12.713 1(10) \text{ \AA}$, $c=16.154 3(2) \text{ \AA}$, 孤立的 $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ 二聚体周期性地嵌入有机阳离子 TPA^+ 的基质中, 形成分子水平上的 0D 结构。由图 1b 可见, 研磨(TPA) CuI_2 单晶粉末的 PXRD 与已知的单晶 X 射线衍射(SCXRD)模拟结果^[19]一致, 且未出现多余的杂峰, 表明合成了纯(TPA) CuI_2 物相。由图 2a 还可以看出, 在(TBA) CuX_2 晶体中存在 C、N、Cu 和 I 元素, 图 2b 中高分辨 $\text{Cu } 2p$ 光谱在结合能为 932.6 eV ($2p_{3/2}$)和 952.3 eV ($2p_{1/2}$)处呈现出 1 个双峰, 相差 19.7 eV, 这是 Cu^+ 的特征^[20]。此外, 在 943.0 eV 处没有观测到谱峰, 这进一步排除了在(TPA) CuI_2 单晶中 Cu^{2+} 的存在^[21]。图 2c 中高分辨 I 3d 光谱在

619.3 eV ($3d_{5/2}$)和 630.8 eV ($3d_{3/2}$)处显示 2 个峰值, 间隔为 11.5 eV, 这与 Γ 一致^[22]。由图 2d 可见, (TPA)CuI₂ 晶体在 200 °C 以后开始分解, 表明晶体具

有高的热稳定性。在 64% 的相对湿度下, (TPA)CuI₂ 晶体的质量在 8 h 内几乎没有变化(见图 2e), 表明该晶体具有较好的空气稳定性。

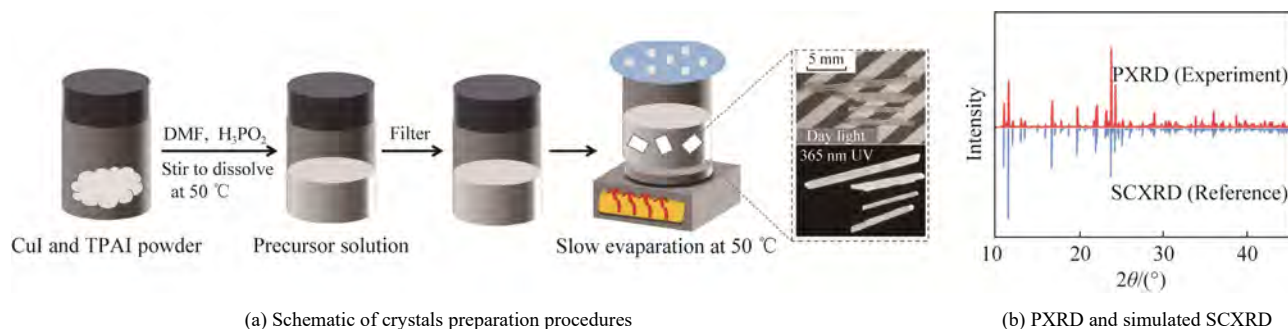


图 1 (TPA)CuI₂ 单晶制备示意图以及 PXRD 和模拟的 SCXRD 谱^[19]

Fig. 1 Schematic of (TPA)CuI₂ crystals preparation procedures, PXRD pattern and simulated SCXRD pattern^[19]

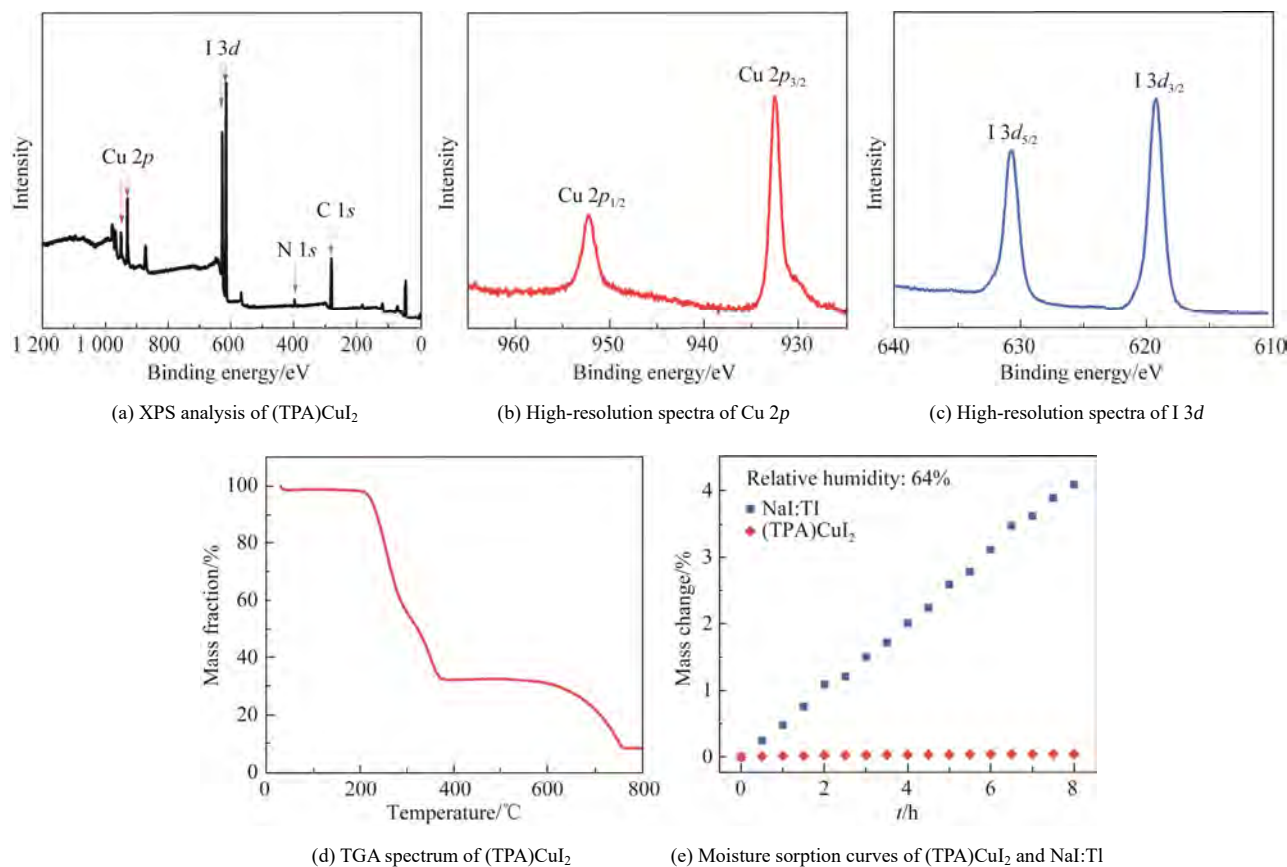


图 2 (TPA)CuI₂ 单晶的 XPS 分析、Cu 2p 和 I 3d 的高分辨率光谱、TGA 谱以及 NaI:Tl 晶体相比的吸湿性曲线

Fig. 2 XPS analysis and the high-resolution spectra of Cu 2p and I 3d, TGA spectrum and the moisture sorption curves of (TPA)CuI₂ and NaI:Tl

2.2 荧光激发下的发光性能

图 3 为(TPA)CuI₂ 单晶的 PL 和 PLE 光谱、三维荧光光谱、荧光衰减曲线和 PLQY 谱。由图 3a 可见, (TPA)CuI₂ 单晶展现出宽带发光特性, 覆盖从 400 nm 到 750 nm 的整个可见光谱范围。在紫外激发下,

(TPA)CuI₂ 具有 2 个发射峰, 分别位于 483 nm 和 634 nm 处, 并且半峰宽可达到约 291 nm。此外, 483 nm 和 634 nm 处发射峰所对应的 Stokes 位移分别为 175 nm (1.45 eV)和 326 nm (2.07 eV), 这与文献[18–19]报道的有机–无机杂化铜(I)基闪烁晶体相当, 都具有大的

Stokes 位移, 如(TBA)CuCl₂ (1.90 eV)和(TBA)CuBr₂ (1.80 eV)^[18]。由图 3b 可见, 在 240~400 nm 范围内的不同激发波长下都具有相似的发射特征, 这证实了(TPA)CuI₂ 中的 2 个发光峰来源于同 1 种激发。由图 3c 可见。基于单指数函数拟合, 2 个发光峰的衰减时间分别为 4.1 μs ($\lambda_{em}=483$ nm)和 6.3 μs ($\lambda_{em}=634$ nm)。由图 3d 可见, 在 308 nm 紫外激发下, (TPA)CuI₂ 还表现出高 PLQY, 可达到 62.1%, 已优于报道的一

些有机-无机杂化卤化物, 如(C₁₆H₃₆N)CuI₂ (PLQY: 54.3%)^[22]和(C₅H₆N)₂MnBr₄ (PLQY: 59.4%)^[23]。由于(TPA)CuI₂ 的 0D 分子结构, 柔软的有机骨架会导致更容易的结构畸变和强的量子限域效应, 这有助于形成高效的自陷激子(STEs)发射^[24]。因此, 对于(TPA)CuI₂ 晶体, 其高发光量子效率的宽带白光发射与单个[Cu₂I₄]²⁻二聚体中 STEs 的辐射复合相关^[19, 25]。

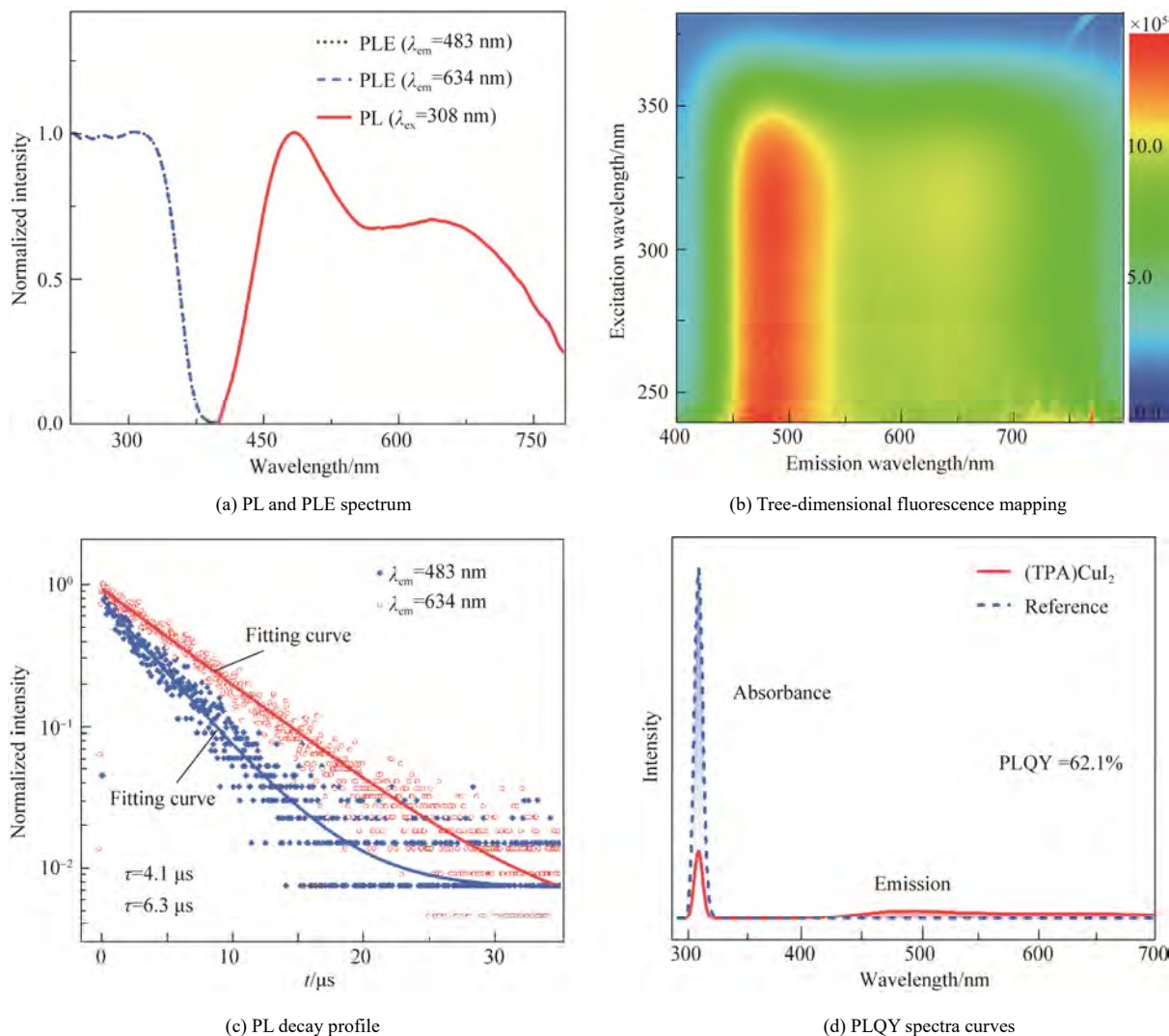


图 3 (TPA)CuI₂ 单晶的 PL 和 PLE 光谱、三维荧光光谱、荧光衰减曲线和 PLQY 谱

Fig. 3 PL and PLE spectra, three-dimensional fluorescence mapping, PL decay profile, and PLQY spectra of (TPA)CuI₂ single crystal

2.3 X 射线激发下的闪烁性能

图 4 为(TPA)CuI₂ 在 X 射线激发下的辐照发射光谱、闪烁衰减曲线、余辉曲线、信噪比随剂量率的变化曲线。由图 4a 可见, 室温下(TPA)CuI₂ 晶体在 X 射线下表现出双发射峰, 分别位于 490 nm 和 625 nm。这与荧光激发下的发射特性相似。由图 4b 可见。衰减时间具有 2 个发光分量, 分别为快分量

2.0 μs (7%)和慢分量 5.7 μs (93%)。由图 4c 可见, (TPA)CuI₂ 的余辉信号明显低于 CsI:TI 晶体, 并与 BGO 晶体相当, X 射线探测检测限是评价闪烁体的重要性能指标, 该数值对应的是信噪比等于 3 时的 X 射线辐照剂量^[26]。由图 4d 可见, (TPA)CuI₂ 的检测限为 130 nGy_{air}·s⁻¹, 比医疗 X 射线诊断所需的剂量率 5.5 μGy_{air}·s⁻¹ 低约 43 倍。

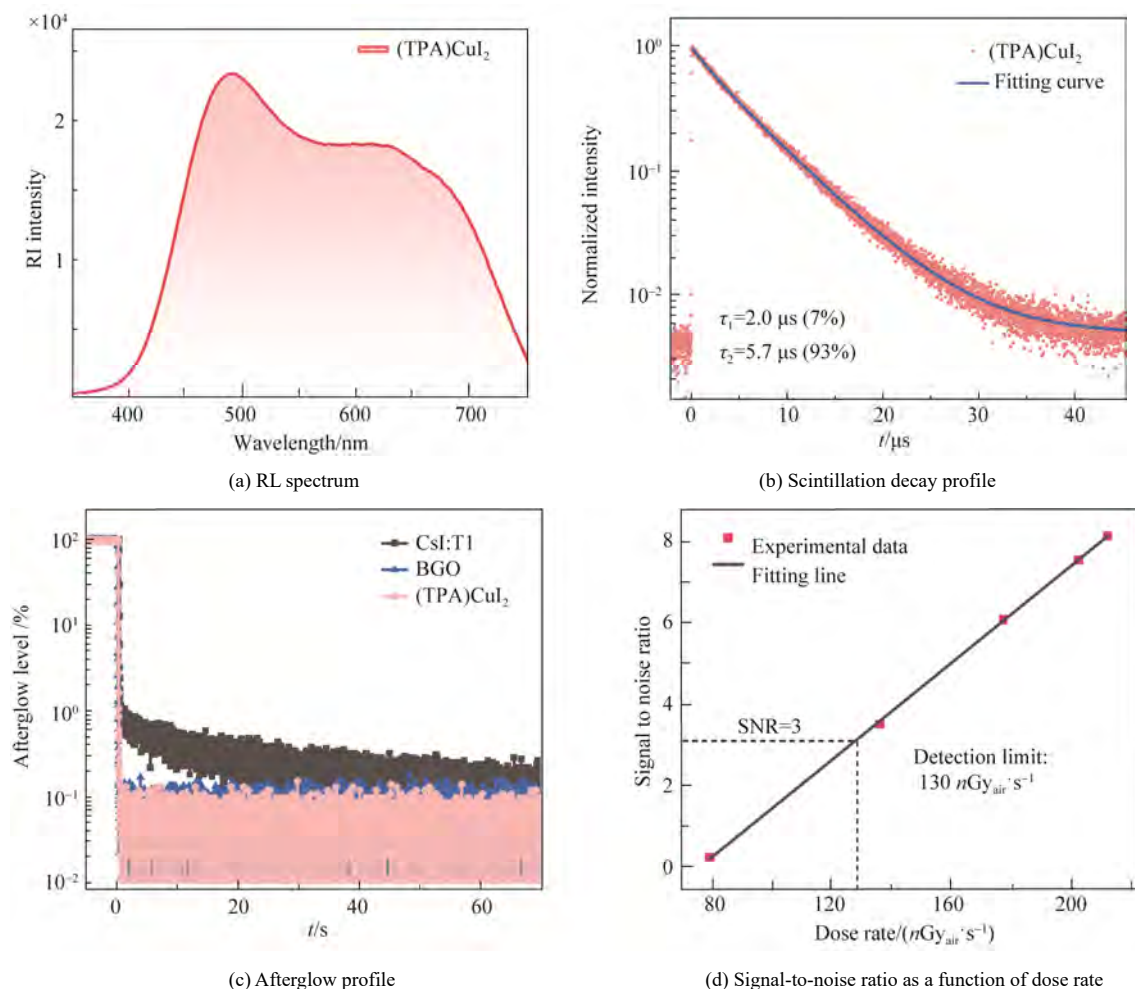


图 4 (TPA)CuI₂ 在 X 射线激发下的辐照发射光谱、闪烁衰减曲线、余辉曲线、信噪比随剂量率变化曲线

Fig. 4 RL spectrum, scintillation decay profile, afterglow profiles, and the signal-to-noise ratio as a function of dose rate of (TPA)CuI₂ under X-ray excitation

3 结论

本工作通过缓慢溶液蒸发法成功合成了零维结构(TPA)CuI₂单晶。该晶体具有高热稳定性和高空气稳定性。其发光覆盖整个可见光范围,展现出高荧光量子效率的超宽带白光发射。在 X 射线激发下,(TPA)CuI₂单晶表现出强辐照发光、与商用 BGO 闪烁体相当的低余辉和 130 nGy_{air}·s⁻¹的低检测限,是一种潜在的高性能 X 射线探测闪烁晶体。

参考文献:

- [1] LU L, SUN M, LU Q, et al. High energy X-ray radiation sensitive scintillating materials for medical imaging, cancer diagnosis and therapy[J]. Nano Energy, 2021, 79: 1–52.
- [2] WANG B, YANG X, CHEN S, et al. Flexible perovskite scintillators and detectors for X-ray detection[J]. iScience, 2022, 25(12): 1–26.
- [3] NAGARKAR V V, TIPNIS S V, GUPTA T K, et al. High speed X-ray imaging camera using a structured CsI(Tl) scintillator[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 1999, 46(3): 232–236.
- [4] CHA B K, KIM J Y, KIM T J, et al. Fabrication and imaging characterization of high sensitive CsI(Tl) and Gd₂O₂S(Tb) scintillator screens for X-ray imaging detectors[J]. Radiat Meas, 2010, 45(3–6): 742–745.
- [5] LIU F, WU R, ZENG Y, et al. Halide perovskites and perovskite related materials for particle radiation detection[J]. Nanoscale, 2022, 14(18): 6743–6760.
- [6] PAN W, WEI H, YANG B. Development of halide perovskite single crystal for radiation detection applications[J]. Front Chem, 2020, 8: 1–23.
- [7] GAO L, YAN Q. Recent advances in lead halide perovskites for radiation detectors[J]. Solar RRL, 2020, 4(2): 1–12.
- [8] WEI H, HUANG J. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1–12.
- [9] LIN H, ZHOU C, TIAN Y, et al. Low-dimensional organometal halide perovskites[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(1): 54–62.
- [10] HAN Y, YUE S, CUI B. Low-dimensional metal halide perovskite crystal materials: structure strategies and luminescence applications[J]. Adv Sci, 2021, 8(15): 1–21.
- [11] ZHOU C, XU L, LEE S, et al. Recent advances in luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids[J]. Adv Opt Mater, 2021, 9(18): 1–17.

- [12] MORAD V, SHYNKARENKO Y, YAKUNIN S, et al. Disphenoidal zero-dimensional lead, tin, and germanium halides: highly emissive singlet and triplet self-trapped excitons and X-ray scintillation[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(25): 9764–9768.
- [13] HE Q, ZHOU C, XU L, et al. Highly stable organic antimony halide crystals for X-ray scintillation[J]. *ACS Mater Lett*, 2020, 2(6): 633–638.
- [14] XU L J, LIN X, HE Q, et al. Highly efficient eco-friendly X-ray scintillators based on an organic manganese halide[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–7.
- [15] WEI J H, YU Y W, LUO J B, et al. Bright cyan-emissive copper(I)-halide single crystals for multi-functional applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10(16): 1–9.
- [16] CHEN S, GAO J, CHANG J, et al. Family of highly luminescent pure ionic copper(I) bromide based hybrid materials[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(19): 17513–17520.
- [17] LIU X, YUAN F, ZHU C, et al. Near-unity blue luminance from lead-free copper halides for light-emitting diodes[J]. *Nano Energy*, 2022, 91: 1–9.
- [18] LIAN L, WANG X, ZHANG P, et al. Highly luminescent zero-dimensional organic copper halides for X-ray scintillation[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(29): 6919–6926.
- [19] LIAN L, WANG S, DING H, et al. Single-component white-light emitters with excellent color rendering indexes and high photoluminescence quantum efficiencies[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10(1): 1–8.
- [20] PENG H, YAO S, GUO Y, et al. Highly efficient self-trapped exciton emission of a $(\text{MA})_4\text{Cu}_2\text{Br}_6$ single crystal[J]. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11(12): 4703–4710.
- [21] PENG H, WANG X, TIAN Y, et al. Highly efficient cool-white photoluminescence of $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals: formation and optical properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(11): 13443–13451.
- [22] LIAN L, ZHANG P, LIANG G, et al. Efficient dual-band white-light emission with high color rendering from zero-dimensional organic copper iodide[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(19): 22749–22756.
- [23] LI C, WU D, WANG Q, et al. Lead-free scintillators based on pyridine manganese halide for X-ray imaging[J]. *J Lumin*, 2022, 250: 1–8.
- [24] HAN Y, CHENG X, CUI B B. Factors influencing self-trapped exciton emission of low-dimensional metal halides[J]. *Mater Adv*, 2022, 1: 525–553.
- [25] PENG H, XIAO Y, TIAN Y, et al. Dual self-trapped exciton emission of $(\text{TBA})_2\text{Cu}_2\text{I}_4$: Optical properties and high anti-water stability[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(44): 16014–16021.
- [26] HAN K, JIN J, SU B, et al. Promoting single channel photon emission in copper(I) halide clusters for X-Ray detection[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10(20): 1–8.