

文章编号: 1000-7032(2023)10-1705-16

有机-无机杂化铜(I)基卤化物闪烁体研究进展

张嘉倍, 王超, 肖家文*, 曲尧, 严铮洸

(北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124)

摘要: 近年来, 有机-无机杂化金属卤化物材料由于其优异的光电性质引起了研究人员的广泛关注。其中低维铜(I)基卤化物作为高效发光材料的代表, 在照明与显示、辐射探测等领域表现出良好的应用前景。有机无机杂化铜(I)基卤化物的组成和结构丰富多变, 给研究人员提供了巨大的研究空间。本文综述了有机-无机杂化铜(I)基卤化物作为发光材料的研究进展, 并以 $[\text{CuX}_n]$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 结构单元及其连接方式为依据, 对离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物进行了系统的分类, 总结了其组成-结构-性质之间的构效关系。讨论了有机-无机杂化铜(I)基卤化物的发光机制和光物理过程, 并重点归纳了用于X射线探测的有机-无机杂化铜(I)基卤化物闪烁体的最新进展。最后, 对这一新兴的研究领域做出了展望。

关键词: 有机-无机杂化铜(I)基卤化物; 低维结构; 发光材料; 闪烁体

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230108

Research Progress on Organic-inorganic Hybrid Cuprous Halide Scintillators

ZHANG Jiabei, WANG Chao, XIAO Jiawen*, QU Yao, YAN Zhengguang

(Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

* Corresponding Author, E-mail: xiaojw@bjut.edu.cn

Abstract: In recent years, organic-inorganic hybrid metal halide materials have attracted great attention due to their excellent luminescent properties. In particular, low-dimensional copper(I) based halides, as a representative of highly efficient luminescent materials, show great potential in scintillators for radiation detection. In this paper, the research of organic-inorganic hybrid copper(I) based halides as luminescent materials is reviewed. Based on the $[\text{CuX}_n]$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) structural unit and its connection modes, ionic organic-inorganic hybrid copper(I) based halides are systematically classified, and the relationship between their composition, structure, and properties is discussed. We focus on the photophysical process and luminescence mechanism of organic-inorganic hybrid copper(I) based halides. Finally, we summarize the latest progress in organic-inorganic hybrid copper(I) based halide scintillators for X-ray detection, and make a prospect for this novel research perspective.

Key words: organic-inorganic hybrid copper(I) based halides; low-dimensional structure; luminescent materials; scintillators

1 引 言

X射线探测器广泛应用于医学诊断、安防安检、无损检测、高能物理、深空探测等领域, 其主要

分为直接型和间接型两种模式^[1-3]。间接型X射线探测器由于其低成本和高探测效率的特点, 在医学影像领域占据主导地位。作为间接型X射线探测器的核心, 闪烁体可以将高能射线转换成低能

收稿日期: 2023-04-25; 修订日期: 2023-05-15

基金项目: 北京市自然科学基金(2222050); 国家自然科学基金(12174016)

Supported by Beijing Natural Science Foundation(2222050); National Natural Science Foundation of China(12174016)

光子(紫外、可见或红外光),这些低能光子通过传感器阵列(如光电倍增管、光子计数器、电荷耦合器件等)进行采集进而成像。性能优异的闪烁体是实现高质量X射线探测和成像的关键。在过去的几十年里,闪烁体和辐射探测技术发展迅猛,人们开发了各种高性能的商业化闪烁材料,例如CsI:Tl、LaBr₃:Ce、CdWO₄、Bi₄Ge₃O₁₂(BGO)等^[4-6]。但这些传统闪烁体材料的制备工艺复杂,通常要求高的真空条件和合成温度,成本高昂^[7],并且由于技术升级的需求带来了闪烁体性能指标的更高追求。所以,开发综合性能优异且制造成本低廉的闪烁体仍然具有重要的研究意义。

近年来,低成本、易加工的铅基卤化物钙钛矿CsPbBr₃纳米晶由于其具有高吸收系数、高光致发光量子产率(PLQYs)以及可调辐射发光(RL)波长等优点被认为是下一代X射线闪烁体的候选材料。然而,这种铅基卤化物钙钛矿存在较严重的自吸收效应(较小的Stokes位移)、较低的光输出(21 000 Photons/MeV)、较差的稳定性以及Pb毒性等缺点,导致其进一步的实际应用受限^[8-9]。

最近,关于无铅金属卤化物闪烁体的报道激增,包括双钙钛矿、银(I)、铜(I)、锡(II)、锰(II)等金属卤化物^[10-13]。不同于双钙钛矿和银基闪烁体的低光产额以及锡基闪烁体较差的环境稳定性,铜(I)基卤化物闪烁体具有良好的空气稳定性、较大的X射线衰减效率、高光产额,使其成为一类非常有前途的X射线闪烁材料^[14-18]。与全无机铜(I)基金属卤化物闪烁体相比,由于有机阳离子的种类非常丰富,导致杂化铜卤化物的组成和结构丰富多变。此外,由于晶格中包含大量的有机阳离子,杂化铜(I)卤化物的晶格与全无机体系相比更松散、柔软,激子-声子耦合更强,有利于增强自陷激子发射^[15]。有机-无机杂化铜(I)基卤化物具有优异的发光性能,但有关其闪烁性能的报道却较为零散,缺少系统性的梳理。本综述首先依据[CuX_n](X=Cl, Br, I)结构单元及其连接方式将有机-无机杂化铜(I)基卤化物进行了分类,进而系统地归纳总结了其组成-结构-性质之间的构效关系;然后,讨论了有机-无机杂化铜(I)基卤化物的光物理过程和发光机制,解释了其高效发光性能背后的原因;最后,概述了有机-无机杂化铜(I)基卤化物在X射线

成像和辐照探测这一研究方向的最新进展,并对其进行了总结与展望。

2 有机-无机杂化铜(I)基卤化物的分类

金属卤化物钙钛矿由于其低成本、可溶液加工、可调带隙和突出的光物理性质,在材料科学的许多研究领域引起了广泛关注^[19]。钙钛矿结构在分子水平上可分为三维(3D)、二维(2D)、一维(1D)和零维(0D)结构。传统3D结构的金属卤化物钙钛矿通式为ABX₃,其中A是一价阳离子,X是卤素离子(Cl⁻、Br⁻、I⁻)。在三维ABX₃钙钛矿中,BX₆八面体通过共顶点连接成三维周期性结构^[19]。2D钙钛矿具有层状结构,可通过沿3D结构的晶体学平面进行切割而形成。将2D钙钛矿进一步垂直于“薄片”切片,八面体仅沿一个轴保持连接,就形成了1D钙钛矿。0D钙钛矿是由1D进一步切割而成,由孤立的八面体或簇组成^[20]。钙钛矿材料根据A位离子的不同可分为有机无机杂化钙钛矿材料和全无机钙钛矿材料。

有机-无机杂化铜(I)基卤化物可看作是钙钛矿的衍生物,根据有机组分和无机组分之间化学键的性质分为三类。有机组分以胺或铵根离子为例,无机组分以Cu-I为例,如图1所示:第一类I型结构是构建于有机组分和无机组分之间的Cu—N配位键上,因此无机组分(CuI)和有机组分是保持电荷中性的。第二类II型结构是由阳离子有机配体和阴离子无机组分组成的结构,两者之间由离子键连接,没有直接的配位键。因此,II型结构又被称为离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物。第三类III型结构是第一类与第二类的结合产物,是指在无机组分和有机组分之间既存在配位键又存在离子键的结构,这种类型的结构也称为“多合一”(All in one)结构^[21]。最新的前沿研究表明,第二类离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物具有优异的发光性能,是一类潜在的闪烁体材料^[14-18]。因离子型杂化铜卤化物的化学键类型与卤化铅钙钛矿一致,二者的物理化学性质也表现出诸多相似之处,因此本文重点讨论离子型杂化铜卤化物。

离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物主体由[Cu_mX_{m+n}]ⁿ⁻(X=Cl, Br, I)阴离子骨架和有机阳离子通过静电力连接在一起,在结构上类似于杂化钙钛矿。[Cu_mX_{m+n}]ⁿ⁻的形成通常受反应动力学的控

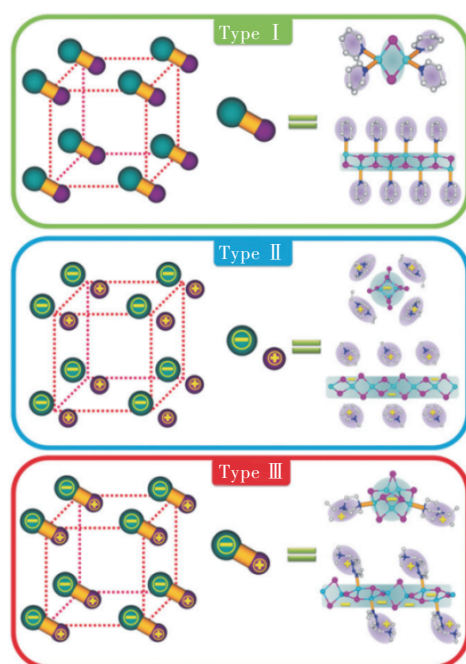


图 1 I 型、II 型和 III 型结构示意图。绿球:无机模块;紫球:有机配体;黄色柱:配位键^[21]。

Fig.1 Schematic diagram of Types I, II and III structures. Green ball: inorganic module. purple ball: organic ligand; yellow rod: coordinate bond^[21].

制,而有机阳离子作为结构模板和电荷平衡物质也起着重要的作用。有机阳离子的电荷、大小和形状在很大程度上影响了杂化材料的结构和光学性质。

对于离子型杂化铜(I)基卤化物,材料的结构源自线性 $[\text{CuX}_2]^-$ 阴离子、平面三角形 $[\text{CuX}_3]^{2-}$ 阴离子和四面体 $[\text{CuX}_4]^{3-}$ 阴离子的角/边/面共享模式。接下来我们以 $[\text{CuX}_n]$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)阴离子结构单元的连接方式为基础,对离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物进行了系统分类,并讨论了无机组分中铜离子(I)的配位数和有机阳离子之间的内在关系和影响因素。

2.1 $[\text{CuX}_2]^-$ 结构单元

$[\text{CuX}_2]^-$ 是最简单的结构单元,其结构示意图如图 2(a)所示,每个铜原子与两个卤素原子连接成键,形成线型配位结构。 $[\text{CuX}_2]^-$ 线型配位在非水溶剂中十分常见,在块体中仅与有效正电荷低且相对较大的阳离子结合时才会存在。自 1970 年首次报道了含有 $[\text{CuX}_2]^-$ 配位阴离子的化合物 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}(\text{CH})_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{CuCl}_2]$ 以来^[22],研究人员报道了诸多有关的结构。近年来报道的线型 $[\text{CuX}_2]^-$ 有机-无机杂化铜(I)基卤化物见表 1。

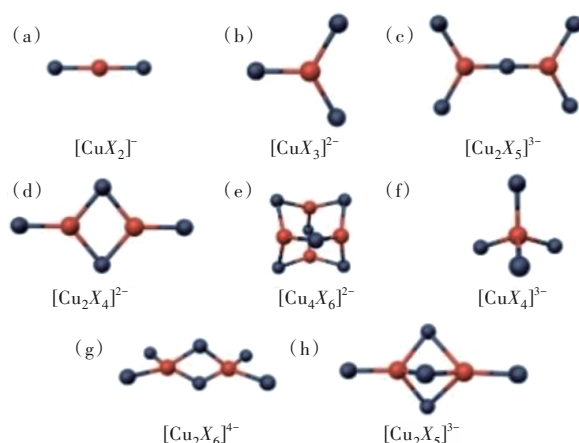


图 2 (a)~(h)离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物常见的 $[\text{CuX}_n]$ 阴离子骨架的例子。铜原子,橙色;卤素原子,深蓝色。

Fig.2 (a)~(h) Examples of common $[\text{CuX}_n]$ anion skeleton for ionic organic-inorganic hybrid cuprous halides. Cu, orange; X, dark blue.

表 1 近年来报道的 $[\text{CuX}_2]^-$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物

Tab. 1 $[\text{CuX}_2]^-$ type organic-inorganic hybrid copper (I) based halides reported in recent years

$[\text{CuX}_n]$	组成	维 度	空 间 群	参 考 文 献
$[\text{CuX}_2]^-$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}(\text{CH})_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^-[\text{CuCl}_2]$	0D	$P2_1/c$	[22]
	$\text{PPh}_4\text{CuBr}_2^+$	0D	$P2_1/c$	[15]
	$(\text{TBA})\text{CuCl}_2^+$	0D	$C2/c$	[14]
	$(\text{TBA})\text{CuBr}_2$	0D	$C2/c$	[14]
	$[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4][\text{CuBr}_2]$	0D	$P2/n$	[23]
	$[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4][\text{CuCl}_2]$	0D	$Pn/2/n$	[24]
	$[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{CuBr}_2]$	0D	$P2_1$	[25]
	$[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{CuBr}_2]$	0D	$P2_1/n$	[26]
	$[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{CuBr}_2]$	0D	$P2_1/c$	[27]
	$(\text{HL})[\text{CuBr}_2]^+$	0D	$P2_1/n$	[28]
	$[\text{Cs}(\text{DB24C8})][\text{CuBr}_2]^+$	/	/	[29]
	$[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{CCN}][\text{CuBr}_2]^+$	0D	$C2/c$	[30]
	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{CuBr}_2]$	0D	$P2_1/c$	[31]
	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{CuCl}_2]$	0D	$P2_1/c$	[31]
$[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3][\text{CuCl}_2]$	0D	$P2_1/m$	[32]	
$\text{K}(18\text{-crown-6})[\text{CuI}_2]$	0D	$P1$	[33]	
$[\text{PNP}][\text{CuCl}_2]^+$	0D	$P2_1/n$	[34]	

^{*} PPh_4 : Tetraphenylphosphonium; ^{*} TBA : $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$; ^{*} HL : 4-(Piperidyl)-1)-2-Phenylpyrido[2,3-a]anthraquinone-7,12; ^{*} DB24C8 : Dibenzo-24-crown-8; ^{*} NP : Triphenylphosphoranylidene ammonium.

2.2 $[\text{CuX}_3]^{2-}$ 结构单元

基于三配位铜(I)的配位阴离子单体是 $[\text{CuX}_3]^{2-}$,其结构示意图如图 2(b)所示,每个铜原

子与三个卤素原子成键,形成一个三角形平面配位结构。在晶体学上,第一个被表征的三配位铜(I)金属卤化物是 $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2[CuI_3]$ 。在阳离子的影响下, $[CuX_3]^{2-}$ 骨架会发生变化,如在 $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2[CuI_3]$ 中 $[CuI_3]^{2-}$ 不具有严格的三重对称性^[35],在 $[P(CH_3)_4]_2[CuBr_3]$ 中, $[CuBr_3]^{2-}$ 具有完美的 D_{3h} 对称性,而 $[P(CH_3)_4]_2[CuCl_3]$ 和 $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2[CuBr_3]$ 中的阴离子骨架都具有 C_{2v} 对称性^[36-37]。基于 $[CuX_3]^{2-}$ 单体,双核阴离子 $[Cu_2X_5]^{3-}$ 和 $[Cu_2X_4]^{2-}$ 是上述单体的常见衍生物。如图2(c)、(d)所示,前者是将两个平面三角形 $[CuX_3]^{2-}$ 单体通过一个共同的顶点连接起来,得到一个平面或折叠的 $[Cu_2X_5]^{3-}$ 配位二聚物阴离子,其报道并不普遍;后者是两个平面三角形 $[CuX_3]^{2-}$ 单体共边连接,这种类型的铜(I)基卤化物的阳离子会影响Cu—Cu之间的距离,从而影响材料的性能。根据文献调查,本文没有发现三核阴离子的存在。对于四核及以上的多核阴离子,由于结构多变,产物极具多样性,各类报道层出不穷,最常见的结构如图2(e)所示。近年来报道的 $[CuX_3]^{2-}$ 以及由其单体共顶点、共边链接的有机-无机杂化铜(I)基卤化物我们同样做了汇总,见表2。

表2 近年来报道的 $[CuX_3]^{2-}$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物

Tab. 2 $[CuX_3]^{2-}$ type organic-inorganic hybrid copper (I) based halides reported in recent years

$[CuX_n]$	组成	维 度	空 间 群	参 考 文 献
$[CuX_3]^{2-}$	$[P(CH_3)(C_6H_5)_3]_2[CuI_3]$	0D	$P2_1$	[35]
	$[P(CH_3)(C_6H_5)_3]_2[CuBr_3]$	0D	$P2_1$	[35]
	$[P(CH_3)_4]_2[CuBr_3]$	0D	$R23$	[36]
	$[P(CH_3)_4]_2[CuCl_3]$	0D	$P2_1/m$	[37]
	$[Co(cp)_2]_2[CuI_3]$	0D	$Pbca$	[38]
	$[(Me_3)DAB(Me_3)]_2[CuI_3]^*$	0D	$P2_1/c$	[39]
$[Cu_2X_5]^{3-}$	$[N(CH_3)_4]_3[Cu_2Br_5]$	0D	$C2/c$	[23]
	$[N(C_3H_7)_4]CuI_2$	0D	$P2_1/n$	[40]
	$(Bmpip)_2Cu_2Br_4^*$	0D	$Pbca$	[15]
	$[N(C_4H_9)_4]_2[Cu_2I_4]$	0D	$P2_1/n$	[41]
	$[N(CH_3CH_2)_4]_2[Cu_2Br_4]$	0D	$P2_1/c$	[23]
$[Cu_2X_4]^{2-}$	$[P(CH_3CH_2)_4]_2[Cu_2Br_4]$	0D	$P2_1/n$	[36]
	$[N(C_6H_5)(CH_3)_3]_2[Cu_2Br_4]$	0D	$P1$	[42]
	$C_9H_{20}NCuBrI$	0D	$Pbca$	[16]
	$[P(CH_3)(C_6H_5)_3]_2[Cu_2Br_4]$	0D	$C2/c$	[36]
	$[As(C_6H_5)_4]_2[Cu_2I_4]$	0D	$P2_1/c$	[43]
	$[N(C_3H_7)_4]_2[Cu_2I_4]$	0D	$P2_1/n$	[44]

表2(续)

$[CuX_n]$	组成	维 度	空 间 群	参 考 文 献
	$[PNP]_2[Cu_2Br_4]$	0D	$Pbca$	[34]
$[Cu_2X_4]^{2-}$	$[PNP]_2[Cu_2Br_2I_2]$	0D	$Pbca$	[34]
	$[PNP]_2[Cu_2ClI_3]$	0D	$Pbca$	[34]
$[Cu_4X_6]^{2-}$	$[P(C_4H_9)(C_6H_5)_3]_2[Cu_4Br_6]$	0D	$Pa3$	[27]
	$[N(C_3H_7)_4]_2[Cu_4Br_6]$	0D	$P4_2/n$	[23]
	$[N(C_4H_9)_3CH_3]_2[Cu_4Br_6]$	0D	$P1-$	[23]
	$(18-crown-6)_2Na_2(H_2O)_3Cu_4I_6$	0D	$P2_1/c$	[45]
	$(18-crown-6)_2Na_2(H_2O)_3Cu_4Br_6$	0D	$P1-$	[45]
	$K(18-crown-6)Cu_2Br_3$	0D	$I4/m$	[46]
	$[Ph_3PNPPh_3]_2[Cu_4Br_6]$	0D	$P1-$	[47]
多核	$[C_6H_{16}N_2]_3[Cu_4Br_6][Cu_2Br_6]$	0D	$P2_1,2_1$	[48]
	$[C_6H_{16}N_2]_3[Cu_4Cl_6][Cu_2Cl_6], H_2O$	0D	$P2_1,2_1$	[49]
	$[N(CH_3CH_2)_4]Cu_2I_3$	1D	$Pna2$	[50]
	$[(CH_3)_2NCHNCHN(CH_3)_2]Cu_2I_3$	1D	$C2/c$	[50]

*DAB: benzidine; *Bmpip: 1-butyl-1-methylpiperidinium; *PNP: Tri-phenylphosphoranylidene ammonium.

2.3 $[CuX_4]^{3-}$ 结构单元

四配位的化合物是有机-无机杂化铜(I)基卤化物中最常见的。四面体 $[CuX_4]^{3-}$ 阴离子可以通过顶点、边和面的共享构成丰富的结构,如图2(f)~(h)所示。单核 $[CuX_4]^{3-}$ 四面体化合物晶体的合成和结构表征于2001年首次被报道,即化合物 $(C_5H_7N_3Br)_3CuBr_4$ ^[51]。以 $[CuX_4]^{3-}$ 四面体为单体,双核阴离子是其最常见的衍生物,其中图2(g)是 $[CuX_4]^{3-}$ 配位四面体共边连接,图2(h)是 $[CuX_4]^{3-}$ 配位四面体共面连接,其化合物通常均为零维结构。近年来报道的 $[CuX_4]^{3-}$ 以及由其单体共棱、共面链接的有机-无机杂化铜(I)基卤化物我们也做了如下汇总,见表3。

表3 近年来报道的 $[CuX_4]^{3-}$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物

Tab. 3 $[CuX_4]^{3-}$ type organic-inorganic hybrid copper (I) based halides reported in recent years

$[CuX_n]$	组成	维 度	空 间 群	参 考 文 献
$[CuX_4]^{3-}$	$(C_5H_7N_3Br)_3CuBr_4$	0D	$P2_1/c$	[51]
$[Cu_2X_5]^{3-}$	$(Gua)_3Cu_2I_5^*$	0D	$Fdd2$	[52]
	$(MA)_4Cu_2Br_6$	0D	$P1$	[53]
	$(C_8H_{24}N_4)Cu_2Cl_6 \cdot 4H_2O$	0D	$C2/c$	[54]
$[Cu_2X_6]^{4-}$	$(C_8H_{24}N_4)Cu_2Br_6 \cdot 4H_2O$	0D	$P1-$	[54]
	$(C_{10}H_{28}N_4)Cu_2Cl_6 \cdot C_8H_{20}N_4$	0D	$P21/n$	[54]
	$(C_{10}H_{28}N_4)Cu_2Br_6 \cdot C_8H_{20}N_4$	0D	$P21/n$	[54]

表 3(续)

[CuX _n]	组成	维度	空间群	参考文献
	(C ₁₀ H ₂₈ N ₄)Cu ₂ I ₆ C ₈ H ₂₀ N ₄	0D	P21/n	[54]
	(1,3-dppH ₂) ₂ Cu ₂ I ₈ ·H ₂ O	0D	C2/c	[55]
	(C ₈ H ₁₄ N ₂) ₂ Cu ₂ Br ₆	0D	P2 ₁ /c	[56]
	(MEDA) ₂ Cu ₂ Br ₆ [*]	0D	P2 ₁ /n	[57]
	[C ₆ H ₁₆ N ₂] ₃ [Cu ₄ Br ₆][Cu ₂ Br ₆]	0D	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	[48]
	[C ₆ H ₁₆ N ₂] ₃ [Cu ₄ Cl ₆][Cu ₂ Cl ₆]·H ₂ O	0D	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	[49]
	(AEP) ₂ Cu ₂ I ₆ ·2I·2H ₂ O [*]	0D	P2 ₁ /c	[17]
[Cu ₃ X ₆] ³⁻	[Co(ep) ₂] ₃ [Cu ₃ I ₆]	0D	P2 ₁ /m	[58]
	[N(CH ₃) ₄] ₃ [Cu ₃ Br ₇]	0D	P1-	[59]
	[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₆ [Cu ₃ I ₁₁]I	0D	P6 ₃ /m	[60]
	[C(CH ₃) ₃ NH ₃] ₃ Cu ₃ I ₉	0D	P4bm	[61]
	[Cu ₄ I ₆][Cu ₃ I ₁₃]K ₇ (12-crown-4) ₆	0D	P4-	[62]
	[Co(NH ₃) ₆] ₄ [Cu ₃ Cl ₁₆]Cl	0D	Fd3	[63]
	[P(C ₆ H ₅) ₄][Cu ₃ I ₄]	1D	Ccca	[64]
	[C ₈ H ₂₃ N ₄][Cu ₃ I ₆]	1D	P21/c	[54]
	(MV)Cu ₂ Br ₄ [*]	1D	P2 ₁ /n	[65]
多核	(MV)Cu ₂ I ₄	1D	P4 ₂ /mnm	[65]
	[(Me)-Py]CuI ₂ [*]	1D	Cmca	[66]
	[(Me) ₂ -DABCO]Cu ₂ I ₄	1D	P21/n	[66]
	[Me-MePy]Cu ₂ I ₃	1D	Pnma	[66]
	[H ₂ DABCO]Cu ₂ X ₅ (X = I, Br)	1D	Pnma	[66]
	[(Me) ₂ -2,2-bipy]Cu ₃ I ₅	1D	P21/n	[67]
	[(Me) ₂ -2,2-bipy] ₂ Cu ₇ Br ₉ I ₂	1D	P1-	[67]
	[C(CH ₃) ₃ NH ₃] ₂ Cu ₂ I ₄ ·H ₂ O	2D	C2/c	[61]

*1,3-dppH₂: protonated 1,3-di(pyridin-4-yl) propane; *Gua: guanidine; *MEDA: N-methylethylenediammonium; *AEP: N-aminoethylpiperazinium; *MV: methyl viologen; *Py: pyridine; *DABCO: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane.

2.4 组成与结构的关系

有机-无机杂化铜(I)基卤化物的结构多样性

主要归因于以下三个原因:(1)阴离子骨架的可变性:这种可变性源于铜(I)和卤化物离子不稳定的配位数和几何结构^[68]。铜(I)的配位数常见为2,3和4,对应于线型、三角型和四面体模式的典型配位几何结构。此外,卤化物阴离子具有很强的配位能力,与Cu(I)连接时可以作为末端或桥联基团。(2)有机阳离子外壳协同性:在有机-无机杂化铜(I)基卤化物中,有机组分与金属簇之间的静电吸引、有机阳离子之间的相互作用等使结构更加复杂。(3)动力学可调性:结晶过程中的动力学效应不容忽视。有机-无机杂化铜(I)基卤化物结晶的过程中缔合/离解平衡可能导致不同结果。由于溶解度以及外界温度等因素的变化,缓慢的结晶过程可能会产生不同的产物^[68]。因此,影响有机-无机杂化铜(I)基卤化物结构的主要因素不仅与铜(I)配位阴离子的多样性有关,还与有机阳离子、卤素的类型、前驱体进料比和合成条件的选择等其他因素息息相关。

对有机-无机杂化铜(I)基卤化物的系统研究表明,[CuX_n]⁻阴离子的构型取决于阳离子对卤化物配体的稀释程度^[69]。即具有良好屏蔽电荷效果的大体积阳离子更倾向于形成具有低配位数的离散阴离子,而尺寸较小的阳离子有利于形成四配位的阴离子骨架。在前人的研究中也得到了许多实例的佐证,例如,中国科学院大连化学物理研究所冯亮等研究了Cu(I)的配位数与四烷基铵阳离子链长之间的关系^[23]。如图3所示,化合物(1)、(2)、(3-1)、(3-2)、(4)和(5)中Cu(I)的配位数分别为3,3,3,2,2和3,化合物随着四烷基铵阳离子链长的增加,阴离子[CuBr_n]⁻中Cu(I)的配位数从3

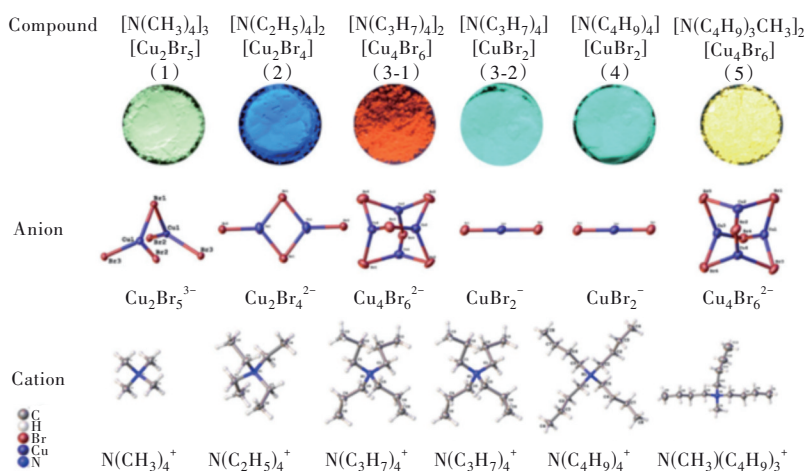


图3 Cu(I)的配位数与四烷基铵阳离子链长的关系^[23]

Fig.3 The relationship between the coordination number of Cu(I) and the chain length of tetraalkylammonium cations^[23]

减少到 2。

总之,研究人员对于有机-无机杂化铜(I)基卤化物的组成、结构与性能之间关系的认识依旧不充分,未来需要更多的实例与数据来支撑相应规律的总结与归纳,从而使人们能够理性设计所需要的材料。

3 发光机理

性能优异的闪烁体材料通常需要具有高发光效率、高 X 射线吸收能力、优异的稳定性和环境友好性。有机-无机杂化铜(I)基卤化物由于其具有

高光致发光量子产率和可忽略的自吸收而被认为是一类有潜力的 X 射线闪烁体^[14-18]。基于 $[\text{CuX}_n]$ 配位阴离子骨架的种类以及连接方式(表 4),我们发现 0D 材料往往具有较高的 PLQY;虽然 1D 材料具有较低的 PLQY,但是 1D 材料的荧光衰减寿命较短,有可能在快速闪烁体领域发挥作用。此外,不同结构单元组成的化合物其发光峰位置存在一定的规律,如 $[\text{CuX}_2]$ 型材料更可能具有蓝绿光发射, $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ 型材料可能具有双发射带, $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ 型材料往往具有不对称的发射峰,这些现象与有机-无机杂化铜(I)基卤化物的光物理过程密切相关。

表 4 有机-无机杂化铜(I)基卤化物的光致发光性质

Tab. 4 Photoluminescence properties of organic-inorganic hybrid cuprous halides

$[\text{CuX}_n]$	组成	PL 峰/nm	PLQY/%	参考文献
$[\text{CuX}_2]^-$	$\text{PPh}_4\text{CuBr}_2$	538	1.30	[15]
	$(\text{TBA})\text{CuCl}_2$	510	92.8	[14]
	$(\text{TBA})\text{CuBr}_2$	498	80.5	[14]
	$[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4][\text{CuBr}_2]$	507	83	[23]
	$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{CuBr}_2]$	504	97	[23]
$[\text{Cu}_2\text{X}_5]^{3-}$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{Cu}_2\text{Br}_5]$	542	91	[23]
	$[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{CuI}_2$ (1)	483, 633	84.4	[40]
$[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$	$(\text{Bmpip})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$	620	48.2	[15]
	$(\text{TBA})\text{Cu}_2\text{I}_4$	473, 699	72.5	[70]
	$[\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$	476	91	[23]
	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCuBrI}$	464, 630	99.5	[16]
	$[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (2)	483, 637	91.9	[77]
$[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$	$[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$	664	96	[23]
	$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$	623	2	[23]
	$(18\text{-crown-}6)_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}_4\text{I}_6$	536	91.8	[45]
	$(18\text{-crown-}6)_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}_4\text{Br}_6$	628	87.5	[45]
	$\text{K}(18\text{-crown-}6)\text{Cu}_2\text{Br}_3$	668	53	[46]
$[\text{Cu}_2\text{X}_5]^{3-}$	$(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$	481	96	[52]
	$(\text{MA})_4\text{Cu}_2\text{Br}_6$	524	93	[53]
$[\text{Cu}_2\text{X}_6]^{4-}$	$(\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{Cu}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	510	98.6	[54]
	$(\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{Cu}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	563	85.1	[54]
	$(\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4)\text{Cu}_2\text{Cl}_6\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4$	508	90.7	[54]
	$(\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4)\text{Cu}_2\text{Br}_6\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4$	462	80.9	[54]
	$(\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4)\text{Cu}_2\text{I}_6\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4$	452	67.5	[54]
	$(1,3\text{-dppH}_2)_2\text{Cu}_4\text{I}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	625	12.6	[55]
	$(\text{AEP})_2\text{Cu}_2\text{I}_6 \cdot 2\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	495	97.2	[17]
其他	$[\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_4][\text{Cu}_3\text{I}_6]$	521	15.5	[54]
	$[(\text{Me})\text{-Py}]\text{CuI}_2$	355	3.39	[66]
	$[(\text{Me})_2\text{-DABCO}]\text{Cu}_2\text{I}_4$	365	3.10	[66]
	$[\text{Me-MePy}]\text{Cu}_2\text{I}_3$	330	3.95	[66]
	$[\text{H}_2\text{DABCO}]\text{Cu}_3\text{I}_5$	370	4.24	[66]
	$[\text{H}_2\text{DABCO}]\text{Cu}_3\text{Br}_5$	318	4.53	[66]
	$[\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_3]_2\text{Cu}_2\text{I}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	520	59.4	[61]

有机-无机杂化铜(I)基卤化物的发光机理主要有两种。第一种是自陷激子发射(Self-trapped exciton emission, STE 发射)。由于有机阳离子与无机阴离子团簇之间以非共价键(离子键)相连以及杂化体系大的晶格常数,导致了杂化金属卤化物体系具有软晶格特性。软晶格是相对于传统的共价型半导体晶体而言(如 Si, GaAs 等),其原子位移能较低,具有更大的机械可塑性^[71]。软晶格特性使得材料被光激发后,容易产生晶格的局部变形,激子被所产生的晶格畸变俘获在晶格内,即产生自陷激子^[72]。当激子弛豫回到基态时,它会以光的形式释放能量,其一般具有宽的发射峰和大的斯托克斯位移^[69-74]。第二种类似于四核碘化亚铜团簇 Cu_4I_4 的发光机制,它有几个电荷转移过程,包括卤素离子到配体电荷转移(XLCT)、金属到配体电荷转移(MLCT)、配体到金属电荷转移(LMCT)、卤素到金属电荷转移(XMCT)和团簇中心跃迁(CC)^[75]。本节根据 $[\text{CuX}_n]$ 阴离子骨架的连接模式讨论了有机-无机铜(I)基卤化物的光学性能,综述了有特点的 $[\text{CuX}_n]$ 阴离子骨架的发光机理,并对其异同点以及内部关系做了总结与讨论。

3.1 $[\text{CuX}_2]^-$ 型材料发光

$[\text{CuX}_2]^-$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物材料

往往具有蓝绿光发射,同时具有宽发射峰、大斯托克斯位移和长寿命等特点。根据文献调研,大多数 $[\text{CuX}_2]^-$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物的发光机理可以归结为 STE 发射。

以经典的 $[\text{CuX}_2]^-$ 型 (TBA) CuX_2 (TBA: 四丁基铵, $X = \text{Cl}, \text{Br}$) 单晶为例^[14]。如图 4(a) 所示,其单晶的 PL 发射位置在 500 nm 左右,展现出一个跨越 400~600 nm 的宽峰以及超过 200 nm 的大斯托克斯位移;两种单晶均拥有微秒级的长寿命,甚至 (TBA) CuBr_2 单晶的 PL 寿命可达 232 μs ,这与 STE 发射的特征十分吻合。态密度计算表明,其价带顶主要由 Cu 3d 轨道构成,同时也与部分卤素的 p 轨道混合,这导致另一个几乎完全平坦的能带;对于导带底,能带结构表现为更分散,除了 Cu 和卤素的 s 轨道之外,还有很大一部分由有机成分构成(图 4(c)、(d))。从上述结果中可以明显看出,电子态是高度局域化的,电子耦合可以忽略不计。孤立的 $[\text{CuX}_2]^-$ 被量子限域,可以通过捕获激子而充当有效的辐射复合中心,这使得材料能够显示单个 $[\text{CuX}_2]^-$ 配位阴离子的本征特性。

温度依赖的光致发光光谱和相应的积分发光强度、发光峰位置和半高宽(FWHM)如图 4(e)、(f) 所示,随着温度升高,发光峰位置几乎保持不

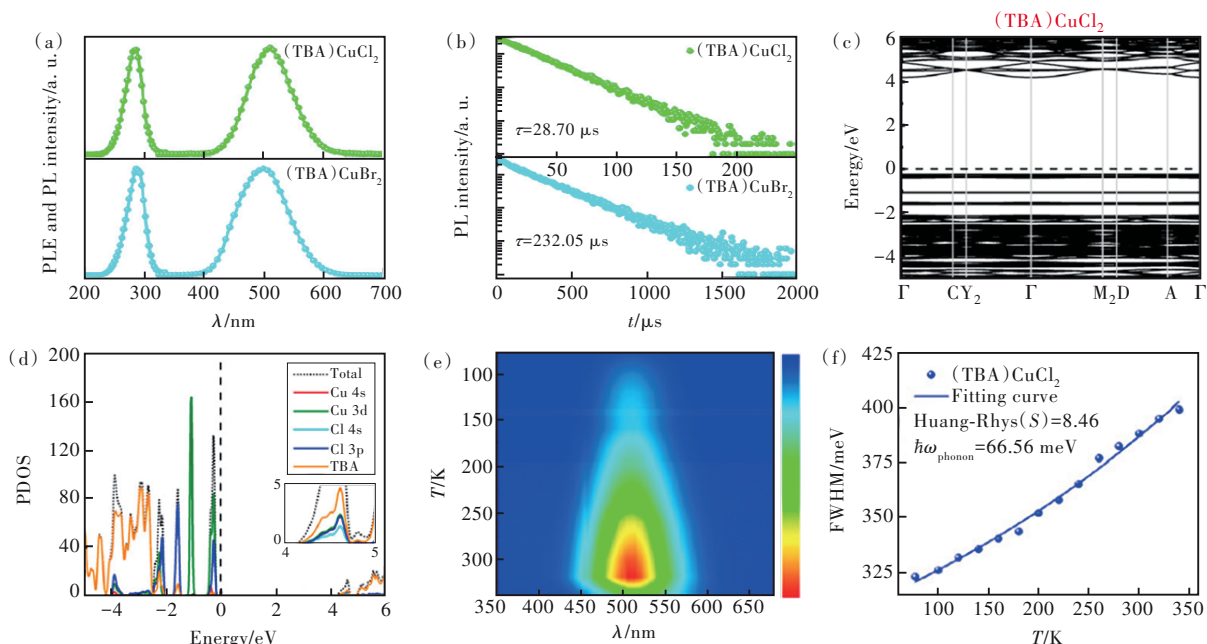


图 4 (TBA) CuX_2 单晶的激发(左)和发射(右)光谱(a)、以及时间分辨 PL 光谱(b)^[14]; (TBA) CuCl_2 的电子能带结构(c)、投影态密度(PDOS)图(d)、温度依赖的 PL 伪彩色光谱(e)和 FWHM 图(f)^[14]。

Fig.4 Excitation(left) and emission(right) spectra(a), and time-resolved PL spectra(b) of (TBA) CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) SCs^[14]. Electronic band structures(c), projected density of states (PDOS) (d), pseudo-color map spectra of TDPL (e) and FWHM (f) as a function of temperature of (TBA) CuCl_2 ^[14].

变,光致发光强度和 FWHM 逐渐增加;由图 4(e)可知,当温度超过 320 K 时,光致发光强度显著降低,这种现象在其他 $[\text{CuX}_2]$ 型材料中也被观察到。这是由于温度的升高会促进晶格变形,提高激子的活化能,从而产生强的 STE 发射;当超过临界温度时,会产生热猝灭现象,能量会由于热导致的晶格振动以非辐射复合的形式而耗散掉,从而导致发光强度下降。这种发光特性的 Cu(I) 基材料往往拥有一个较大的黄昆因子和激子结合能(图 4(f)),这些数据佐证了 STE 发射机理。同样的发光特性在其他 $[\text{CuX}_2]$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物体系中也观察到,例如, $0\text{D}-(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCu-Cl}_2$ 等^[76]。

总体来说, $[\text{CuX}_2]$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物通常具有大斯托克斯位移的蓝绿色宽发射峰,由于多为 0D 结构,具有软晶格特性,其发光机理多数被归为 STE 发射。

3.2 $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ 型材料发光

$[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物的发光性质也极具特点, PL 光谱大致分为单发射峰

和双发射峰两类。对于单发射带的光物理性质研究,我们发现其与上述 $[\text{CuX}_2]$ 型基发光材料有所类似,其发光机理可以解释为单 STE 发射。相比之下,双发射带的发光机制则更加复杂,即使是同一种材料,研究人员也有不同的理论来解释其发光。例如,对于具有优异双带白光发射性能的 $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{CuI}_2$ (图 5(a)) 体系,华中科技大学张建兵等认为 $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ 二聚体在垂直和水平方向上都是不对称的。因此,这两个发射中心分别位于两个不对称的三角平面 $[\text{CuI}_3]^{2-}$ 单元中^[40]。STE 在两个发射中心的复合产生双波段发射,具体过程如图 5(c) 所示。而中国科学院大学王建平等则认为 $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{CuI}_2$ 的双发射峰是由多个 STE 叠加而成。如图 5(d) 所示,当单个 $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$ 和 $[\text{CuI}_2]^-$ 团簇结合在一起时,可以形成 STE1 态(极化子态)^[77]。因此,相邻的 STE1 具有强相互作用,从而形成 STE 对,即 STE2(双极态)。STE2 易于在高温或高激发下形成,也可以通过磁性离子之间的自旋-自旋耦合形成,所以,材料在室温条件下显示出双带发射。

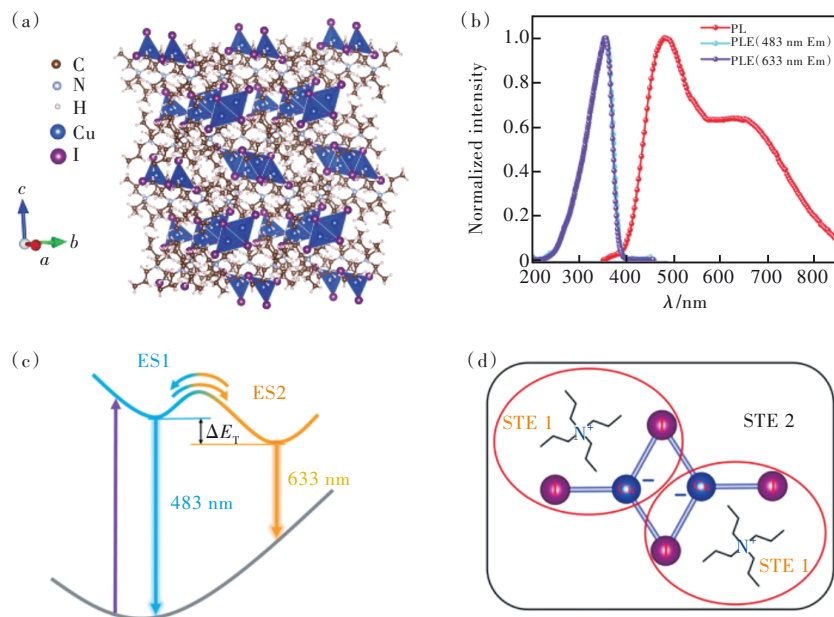


图 5 $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{CuI}_2$ 的晶体结构(a)、激发和发射光谱(b)和光物理过程(c)^[40]; (d) $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{CuI}_2$ 另一种可能的发光机制^[77]。

Fig.5 The crystal structure(a), excitation and emission spectra(b) and photophysical process(c) of $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{CuI}_2$ ^[40]. (d) Another possible photophysical process of $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{CuI}_2$ ^[77].

综上所述, STE 发光机理仍是 $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物材料目前较合理的解释,且由于宽的发射带,尤其是双峰发射,该类材料在白光发射领域也极具应用潜力^[78]。但也存在

例外,对于近 100% PLQY 的高效 $0\text{D}(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 闪烁体单晶的发光机理,夏志国等则是通过数个不同的电荷转移过程来解释不同温度下材料发光性能的差异^[18]。总而言之, $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ 型有机-无机杂化铜

(I)基卤化物是一种极具应用潜力的白光发射材料,在闪烁体领域也表现出极大的应用前景。

3.3 $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ 型材料发光

$[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物的光学性质具有一定的规律性特征,以 $\text{K}(\text{18-crown-6})\text{Cu}_2\text{Br}_3$ 为例,我们发现其发光颜色不同于常见的蓝绿色而是橙红色,PL 峰不具有高斯对称性^[46]。 $(\text{18-crown-6})_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}_4\text{I}_6$ 还可在不同的激发下出现第二个发射峰^[79],如图 6(a)、(b)所示。这类材料的发光机制通常用电荷转移来解释。其发光特性与经典的 Cu_4I_4 立方烷团簇结构

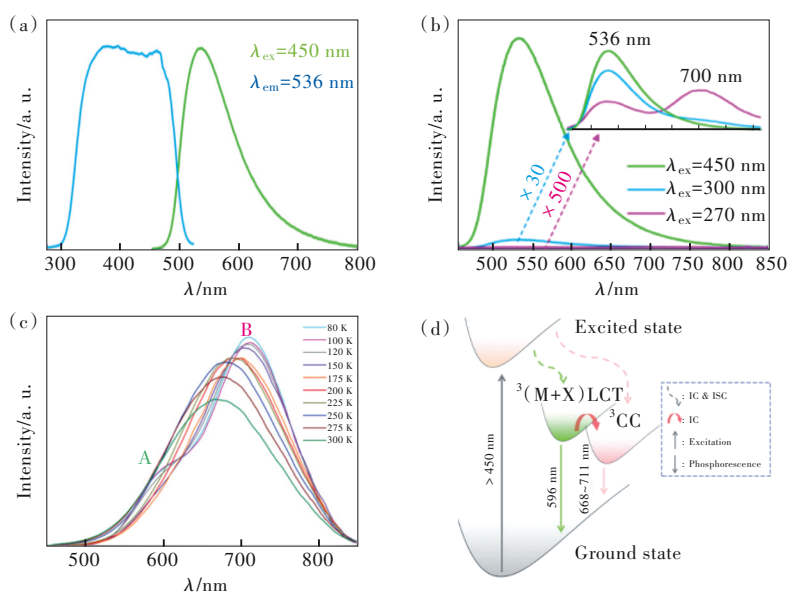


图 6 $(\text{18-crown-6})_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}_4\text{I}_6$ 的激发和发射光谱(a)、以及激发波长相关 PL 光谱(b)^[79]; $\text{K}(\text{18-crown-6})\text{Cu}_2\text{Br}_3$ 的温度依赖的 PL 光谱(c)和光物理过程示意图(d)^[46]。

Fig.6 Excitation and emission spectra(a), and time-resolved PL decay spectra(b) of $(\text{18-crown-6})_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}_4\text{I}_6$ ^[79]. Temperature-dependent PL spectra(c), and schematic illustration of photophysical process(d) of $\text{K}(\text{18-crown-6})\text{Cu}_2\text{Br}_3$ ^[46].

如图 6(c)所示,温度依赖的光致发光光谱表明, $\text{K}(\text{18-crown-6})\text{Cu}_2\text{Br}_3$ 随着温度的降低,其光致发光的位置几乎不变,而光致发光的强度增加并出现弱的肩峰。该测试结果符合 Cu_4I_4 立方烷的发光特性,其发光机理如图 6(d)所示。当然,仍然可见将 $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ 型卤化物的发光机理归因于 STE 发射的报道,例如,南开大学杜亚平等认为 $[\text{KC}_2]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ 材料高效的发光性能来源于 STE 发射^[80]。总之,对于 $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ 型材料发光机理的研究仍需要继续深入。值得一提的是, $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ 型材料在闪烁领域受到了广泛的关注,例如, Mohammed 等报道了 $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ 型卤化物纳米晶在高分辨率 X 射线成像方面的潜在应用^[81]。

类似,通常具有以下三个特征:(1)发射光谱具有两个发射带,称为高能带和低能带,它们的相对强度随温度变化而急剧变化^[79]。(2)低能带发射通常归因于 CC 激发态,与有机阳离子的性质无关。一般来说,激发的 Cu—Cu 键具有成键特征,温度越低,它们之间的距离越短,CC 激发态越稳定^[45]。(3)高能带发射通常归因于 MLCT 激发态,它的一个突出特点是发射峰位置在很宽的温度范围内保持不变^[45-55]。电荷转移发光机理恰好可以合理地解释 $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ 型有机-无机杂化铜(I)基卤化物的光学性质以及光物理过程。

3.4 其他类型

离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物的阴离子结构单元多种多样,除上述总结的一部分具有代表性的体系外,其他具有不同 $[\text{Cu}_n\text{X}_n]$ 阴离子骨架的杂化铜(I)基卤化物的光致发光性质可能没有显著的规律性。如 $[\text{Cu}_2\text{X}_6]^{4-}$ 阴离子骨架的材料均为单发射带,其发射峰位置分布在 450~625 nm 范围内,如 $(\text{MA})_4\text{Cu}_2\text{Br}_6$ 的发光峰位置为 524 nm, $(\text{1,3-dppH}_2)_2\text{Cu}_4\text{I}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的发光峰位置为 625 nm, $(\text{AEP})_2\text{Cu}_2\text{I}_6 \cdot 2\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的发光峰位置为 495 nm^[17,53,55]。不同材料的发光机理也存在不同的解释, $(\text{MA})_4\text{Cu}_2\text{Br}_6$ 和 $(\text{AEP})_2\text{Cu}_2\text{I}_6 \cdot 2\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的发光机理归为 STE 发射, $(\text{1,3-dppH}_2)_2\text{Cu}_4\text{I}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的发光机理归为电荷转移发射。这种情况可能归因于阳离子

子的结构多样性与 $[\text{CuX}_n]$ 阴离子骨架对环境的敏感性,阴离子骨架的连接模式与材料光物理过程的关系还需进一步深入的研究。

在某些化合物中,STE发射和电荷转移发射的区别并不明显。例如, $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶符合STE发射的特征,但其也符合电荷转移激发和CC跃迁的特征。例如,随着温度的升高,PL峰位略有变化,PL强度降低,出现弱肩峰等^[52]。这种情况的出现表明,不同的发光机理对杂化铜(I)基卤化物解释存在交集。但目前为止,难以通过一种或者几种发光机理去完美地诠释,对于有机-无机杂化卤化铜的发光机理的认知还有待进一步研究。

4 闪烁性能以及稳定性

X射线探测器将X射线转换成可测量的电信号从而实现X射线的探测。根据X射线转化为电信号过程的不同,X射线探测器可以分为直接型和间接型探测器。直接X射线探测器直接收集X射线与半导体相互作用产生的电子-空穴对的信号。间接型X射线探测器通过闪烁体材料吸收X射线并转化为低能光子,再被光电探测器转换成电信号。间接X射线探测器以其响应时间快、低成本、易于与薄膜晶体管(TFT)和金属氧化物半导体集成的优点成为市场上X射线探测和成像设备的主流产品^[82]。

闪烁体是间接X射线探测器中的核心材料,理想的闪烁体通常要求材料满足以下要求^[9]:(1)发光效率高,光产额高,高能粒子的能量能有效地转化为光能;(2)有效原子序数大,密度高,对X射线吸收能力强;(3)发光衰减寿命短,余辉短;(4)

能量响应线性关系好,能量分辨率高。目前已经商业化的闪烁体很难同时满足以上要求,因此,在实际应用中,应根据具体需求针对性地筛选出最合适的闪烁体。以医学影像的需求为例,在乳房X射线摄影中,探测器面积通常为 $18\text{ cm} \times 24\text{ cm}$ 或 $24\text{ cm} \times 30\text{ cm}$,需要 0.1 mm 的分辨率来观察微钙化灶^[83]。在牙科领域,需要使用约 $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 或 $3\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 、分辨率在 $20\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的探测器进行口腔内放射照相^[83]。对于动态成像,需要一种响应速度足够的系统,要求探测器屏幕直径在 $23\sim 40\text{ cm}$ 范围,以高达 30 帧/s 的帧速率提供 $1\text{ k} \times 1\text{ k}$ 像素的图像^[83]。可以看出乳房X线摄影需要探测器面积较大,但分辨率要求较低;与之相反,牙科领域需要探测器面积较小,但分辨率要求较高;而对于动态成像,则需要探测器响应速度快、面积大、分辨率高。

有机-无机杂化铜(I)基卤化物是一类具有优异发光性能的材料。从表5可以看出,这类材料具有较高的光产额和较大的斯托克斯位移,可以有效地消除自吸收效应。其次是有机-无机杂化铜(I)基卤化物结构多样,成分包含无机和有机组分,使得其兼备无机铜卤化物发光性能优异和有机阳离子丰富多样的优点,极具闪烁应用潜力。然而,目前关于铜(I)基卤化物闪烁体的报道多数为全无机体系,有机-无机杂化铜(I)基卤化物在闪烁体中的应用还较少,但所报道材料的闪烁性能却毫不逊色。例如,湖北文理学院王松及其合作者报道了一种0D有机-无机杂化铜(I)基卤化物 $(\text{TBA})\text{CuX}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$),其具有较高的光产额: $(\text{TBA})\text{CuBr}_2 \sim 24\,134\text{ Photons/MeV}$ 、 $(\text{TBA})\text{CuCl}_2 \sim 23\,373\text{ Photons/MeV}$ ^[14],优于大多数有机卤化铅钙钛矿闪

表 5 有机-无机杂化铜(I)基卤化物的闪烁体性能表现

Tab. 5 Performance of organic-inorganic hybrid cuprous halides as scintillators

组成	斯托克斯位 移/nm	光产额/ (photons· MeV ⁻¹)	发光寿命/ μs	辐照稳定性	参考文献
$(\text{TBA})\text{CuCl}_2$	224	23 373	28.70	/	[14]
$(\text{TBA})\text{CuBr}_2$	209	24 134	232.05	/	[14]
$(\text{Bmpip})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$	300	16 000	0.056 (²⁴¹ Am激发)	80 keV的X射线照射20 min后,RL强度几乎不变	[15]
$\text{PPh}_4\text{CuBr}_2$	253	5 000	0.058 (²⁴¹ Am激发)	80 keV的X射线照射20 min后,RL强度几乎不变	[15]
$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCuBrI}$	115	25 000	2.23	$10.4\text{ Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 的X射线照射30 min后,RL强度维持初始值的95%	[16]
$(\text{AEP})_2\text{Cu}_2\text{I}_6 \cdot 2\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	145	55 650	3.18	/	[17]
$(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$	128	91 300	56	$96.09\text{ }\mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 的X射线照6 h后,RL强度维持初始值的80%左右	[18]

闪烁体,例如甲基卤化铅铵(MAPbX₃)钙钛矿晶体(1 000 Photons/MeV)和溴化苯乙胺铅((PEA)₂-PbBr₄)(7 600 Photons/MeV)。中国科学院上海硅酸盐研究所吴云涛研究员课题组成功制备了(Bmpip)₂Cu₂Br₄和PPh₄CuBr₂单晶,特别是(Bmpip)₂-Cu₂Br₄单晶,其表现出48.2%的高PLQY和16 000 Photons/MeV的高光产额以及710 nGy_{air}/s的低检测限^[15]。除此之外,(Bmpip)₂Cu₂Br₄和PPh₄CuBr₂还

具有几十纳秒的快衰减时间,是一种潜在的快速闪烁体。深圳大学王瑀等制备了一种基于铵的有机-无机溴碘化亚铜(I)闪烁体C₉H₂₀NCuBrI(BMPCBI),其显示出高的X射线响应,同时表现出99.5%的高光致发光量子产率以及25 000 Photons/MeV的光产额^[16]。该卤化物不仅仅具有优异的发光性能,同时具有灵敏X射线响应,其检测限低至40.4 nGy/s(图7)。

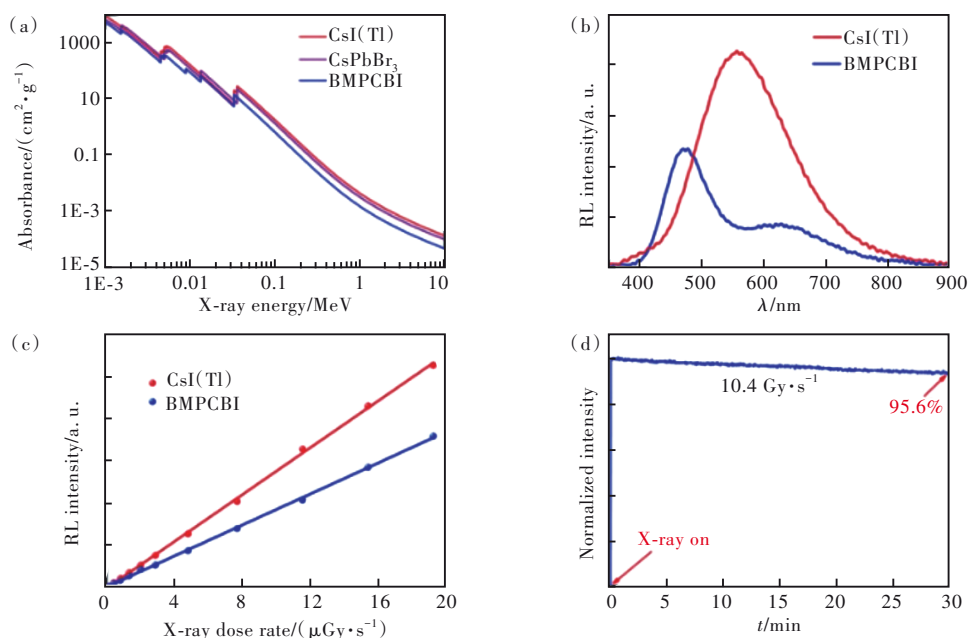


图7 (a)CsI(Tl)、CsPbBr₃和BMPCBI的吸收系数;(b)BMPCBI和CsI(Tl)在相同剂量率下的RL强度;(c)BMPCBI和CsI(Tl)的RL强度与X射线剂量率之间的线性关系;(d)BMPCBI的RL强度在X射线照射下的衰减曲线^[16]。

Fig.7 (a) Absorbance coefficients of CsI(Tl), CsPbBr₃ and BMPCBI. (b) RL intensity of BMPCBI and CsI(Tl) with the same dose rate. (c) Linear relationship between the dose rate and RL intensity of BMPCBI and CsI(Tl). (d) Decay curves of RL intensity under X-ray irradiation^[16].

高光产额是保证后续成像质量的关键,有机-无机杂化铜(I)基卤化物闪烁体的光产额也非常突出。中山大学匡代彬课题组报道了二聚的Cu(I)卤化物水合单晶(AEP)₂Cu₂I₆·2I·2H₂O,其具有55 650 Photons/MeV的高光产额,比标准的BGO闪烁体高5.25倍^[17];夏志国课题组报道的0D(C₈H₂₀N)₂Cu₂Br₄透明单晶则具有99.7%的极高PLQY以及91 300 Photons/MeV的光产额。由此可以看出有机-无机杂化铜(I)基卤化物具有极高的X射线响应^[18]。将这些高光产额的杂化铜(I)基卤化物制作成闪烁屏并进行X射线成像测试,如图8所示,其X射线成像结果均具有良好的成像衬度和分辨率。以上研究结果表明,有机无机杂化铜(I)基卤化物闪烁体在X射线成像方面具有应用潜力。

作为闪烁材料,稳定性是其走向实际应用过程中必须要考虑的关键问题之一。一般而言,亚铜离子容易被空气中的氧气氧化,但是其进入晶格后的稳定性会得到极大提升,尤其是铜(I)碘化合物,由于Cu²⁺与碘离子之间存在氧化还原反应,从而能保护Cu⁺不被氧化^[84]。相比之下,亚铜氯化物和溴化物稳定性会差一些。大多数有机无机杂化铜(I)基卤化物具有0D或1D结构,孤立的铜卤化物阴离子簇周期性地嵌入有机阳离子阵列中,有机阳离子的疏水性和惰性一定程度可提高铜(I)基卤化物的空气稳定性。此外,由于其为离子型化合物,熔点也相对较高,因此具有较好的热稳定性。例如,上述所介绍的(AEP)₂Cu₂I₆·2I·2H₂O单晶在暴露于紫外光下6 h后没有显示出明显的分解,不仅如此,(AEP)₂Cu₂I₆·2I·2H₂O@PMMA

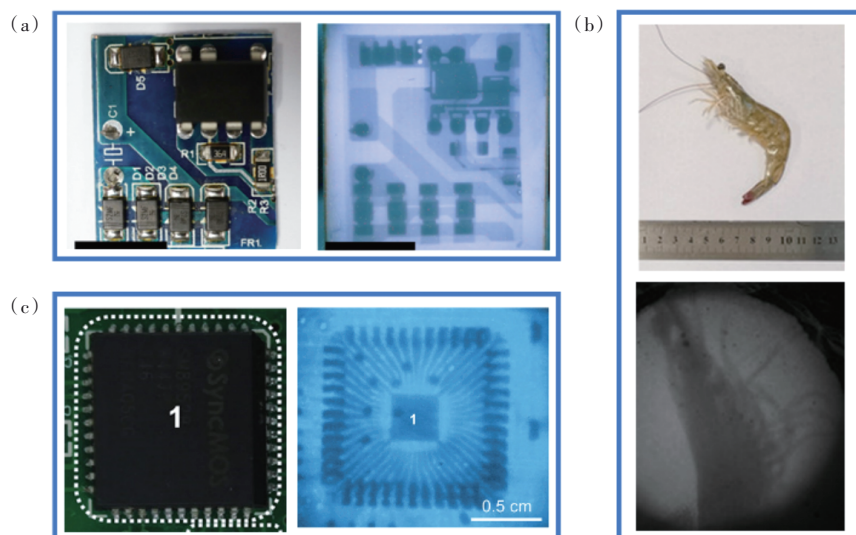


图8 用于X射线成像的物体以及对应获得的X射线图像。(a)BMPCBI^[16]; (b)(AEP)₂Cu₂I₆·2I·2H₂O^[17]; (c)(C₈H₂₀N)₂Cu₂Br₄^[18]。

Fig.8 Objects used for X-ray imaging and corresponding X-ray images obtained. (a)BMPCBI^[16]. (b)(AEP)₂Cu₂I₆·2I·2H₂O^[17]. (c)(C₈H₂₀N)₂Cu₂Br₄^[18].

薄膜在水中浸泡3 d,仅只有一小部分粉末在PMMA薄膜表面上分解,且没有发生大幅度的发光强度降低^[17]。再例如,在室温条件下,C₉H₂₀NCuBrI单晶在空气中暴露6个月后,其RL发射强度几乎没有衰减;对于辐照稳定性,C₉H₂₀NCuBrI单晶在X射线照射30 min后,其RL发光强度依然能维持初始值的95%^[16]。另外,高光产额的(C₈H₂₀N)₂Cu₂Br₄也在连续X射线照射、高能UV照射和在室温条件下显示出较高的稳定性^[18]。这些研究证明有机-无机杂化铜(I)基卤化物具有优异的稳定性。

相比于现有的无机闪烁体,有机无机杂化铜(I)卤化物闪烁体的稳定性整体上不如氧化物闪烁体,但是其湿度稳定性要高于商业化卤化物闪烁体(如NaI,LaBr₃:Ce等)。现有的有机闪烁体主要存在辐照稳定性差、氧气猝灭等问题^[85-86],而现今的杂化铜卤化物均表现出较好的辐照稳定性。当然,杂化铜(I)卤化物的稳定性依然需要更系统、更全面的评估。

5 总结与展望

本文综述了离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物的研究进展,根据[CuX_n](X=Cl, Br, I)配位阴离子骨架以及其连接方式为依据对离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物进行了分类,并介绍了这类材料最常见的两种发光机制。离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物具有接近100%的PLQY

和大的斯托克斯位移,可有效地消除自吸收效应;同时,该类化合物具有优异的稳定性,是一类极具潜力的闪烁体材料,拥有较高的光输出和灵敏的X射线响应。

尽管离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物闪烁体的研究取得了可喜的进展,但诸多问题还有待进一步深入研究。首先,离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物发光机理的研究还很缺乏,具体的光物理过程还不够清楚;其次,杂化铜(I)基卤化物的结构对性能有很大的影响,但是材料组成、结构和性能之间的关系还很不清楚,没有确立清楚的构效关系,尤其是CuX₄四面体扭曲程度对发光性能的影响,可能是一个有意思的研究方向;最后,离子型有机-无机杂化铜(I)基卤化物在其他高能射线探测领域的研究很少,材料中有机部分的高氢含量对于中子探测和成像领域,我们预测应该十分具有优势。未来还需要通过更多的组分调控、超快光谱手段和闪烁特性测试来对有机-无机杂化铜(I)基卤化物进行更深入的构效关系研究与发光机制研究。对于闪烁领域,还需更多杂化铜(I)基卤化物新体系的开发以及更加细致的研究,以评估其实际应用的前景。

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.20230108>.

参 考 文 献:

- [1] SHAO W Y, WANG X, ZHANG Z Z, *et al.* Highly efficient and flexible scintillation screen based on manganese (II) activated 2D perovskite for planar and nonplanar high-resolution X-ray imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(6): 2102282-1-9.
- [2] ZHAO J J, ZHAO L, DENG Y H, *et al.* Perovskite-filled membranes for flexible and large-area direct-conversion X-ray detector arrays [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(10): 612-617.
- [3] HEO J H, SHIN D H, PARK J K, *et al.* High-performance next-generation perovskite nanocrystal scintillator for nondestructive X-ray imaging [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(40): 1801743-1-6.
- [4] NIKL M, YOSHIKAWA A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(4): 463-481.
- [5] DUJARDIN C, AUFRAY E, BOURRET-COURCHESNE E, *et al.* Needs, trends, and advances in inorganic scintillators [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2018, 65(8): 1977-1997.
- [6] YAO M N, JIANG J Z, XIN D Y, *et al.* High-temperature stable FAPbBr₃ single crystals for sensitive X-ray and visible light detection toward space [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(9): 3947-3955.
- [7] XU H P, LIANG W Q, ZHANG Z Z, *et al.* 2D perovskite Mn²⁺-doped Cs₂CdBr₂Cl₂ scintillator for low-dose high-resolution X-ray imaging [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35: 2300136.
- [8] WEI H T, HUANG J S. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1066-1-12.
- [9] WU H D, GE Y S, NIU G D, *et al.* Metal halide perovskites for X-ray detection and imaging [J]. *Matter*, 2021, 4(1): 144-163.
- [10] CAO J T, GUO Z, ZHU S, *et al.* Preparation of lead-free two-dimensional-layered (C₈H₁₇NH₃)₂SnBr₄ perovskite scintillators and their application in X-ray imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(17): 19797-19804.
- [11] ZHOU Y C, ZHOU Q, NIU X W, *et al.* Compositional engineering of doped zero-dimensional zinc halide blue emitters for efficient X-ray scintillation [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(12): 2987-2996.
- [12] ZHOU J E, AN K, HE P, *et al.* Solution-processed lead-free perovskite nanocrystal scintillators for high-resolution X-ray CT imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(11): 2002144-1-8.
- [13] HAN K, SAKHATSKYI K, JIN J C, *et al.* Seed-crystal-induced cold sintering toward metal halide transparent ceramic scintillators [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(17): 2110420-1-8.
- [14] LIAN L Y, 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.
- [15] XU T T, LI Y Y, NIKL M, *et al.* Lead-free zero-dimensional organic-copper(I) halides as stable and sensitive X-ray scintillators [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(12): 14157-14164.
- [16] MAO P, TANG Y A, WANG B H, *et al.* Organic-inorganic hybrid cuprous halide scintillators for flexible X-ray imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(19): 22295-22301.
- [17] 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): 2200724-1-9.
- [18] SU B B, JIN J C, HAN K, *et al.* Ceramic wafer scintillation screen by utilizing near-unity blue-emitting lead-free metal halide (C₈H₂₀N)₂Cu₂Br₄ [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(5): 2210735-1-10.
- [19] 苏彬彬, 夏志国. 新兴零维金属卤化物的光致发光与应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 733-754.
SU B B, XIA Z G. Research progresses of photoluminescence and application for emerging zero-dimensional metal halides luminescence materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 733-754. (in Chinese)
- [20] 杨洁, 皮明雨, 张丁可, 等. 低维钙钛矿光电探测器研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 755-773.
YANG J, PI M Y, ZHANG D K, *et al.* Recent progress on low-dimensional perovskite photodetectors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 755-773. (in Chinese)
- [21] LIU W, FANG Y, LI J. Copper iodide based hybrid phosphors for energy-efficient general lighting technologies [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(8): 1705593-1-24.
- [22] NEWTON G, CAUGHMAN H D, TAYLOR R C. Synthesis and solid-state crystal structure of [2-(Diphenylphosphinoyl)-

- Ethyl] Diethylammonium Dichlorocuprate (I), containing a discrete CuCl_2^- anion [J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, (3): 258-264.
- [23] CHEN S Q, GAO J M, CHANG J Y, *et al.* Family of highly luminescent pure ionic copper(I) bromide based hybrid materials [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(19): 17513-17520.
- [24] ANDERSSON S, JAGNER S. Crystal structure of tetrapropylammonium dichlorocuprate (I); comparison of anionic configurations in halocuprates (I) crystallizing with symmetrical tetraalkylammonium and related cations [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1986, 40: 52-57.
- [25] ANDERSSON S, JAGNER S. Crystal structure of ethyltriphenylphosphonium dibromocuprate (I), $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^- [\text{CuBr}_2]$ [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1985, 39: 515-521.
- [26] ANDERSSON S, JAGNER S. Crystal structure of propyltriphenylphosphonium dibromocuprate (I), $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^- [\text{CuBr}_2]$ [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1985, 39(8): 577-581.
- [27] ANDERSSON S, JAGNER S. Anionic configurations and ligand concentrations in butyltriphenylphosphonium dibromocuprate (I) and bis(butyltriphenylphosphonium) hexa- μ -bromo-tetrahedro-tetracuprate (I) [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1986, 40: 210-217.
- [28] KOVALCHUKOVA O V, STASH A I, STRASHNOVA S B, *et al.* Interaction of copper(II) halides with 4-(piperidyl-1)-2-phenylpyrido[2, 3-*a*]anthraquinone-7, 12 (L) in acidic media: Crystal structure and spectral characteristics of (HL)₂- $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ and (HL) $[\text{CuBr}_2]$ [J]. *Crystallogr. Rep.*, 2008, 53(3): 451-454.
- [29] HU M C, WANG X H, JIANG Y C, *et al.* A three-dimensional supramolecular complex $[\text{Cs}(\text{DB24C8})] [\text{CuBr}_2]$ based on C—H $\cdots\pi$ and Cs \cdots Br weak interactions [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, 11(1): 85-88.
- [30] CHITSAZ S, NEUMÜLLER B, DEHNICKE K. Synthesen und kristallstrukturen von $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{CCN} - \text{MnBr}_3]$, $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{CCN} - \text{CoBr}_3]$ und $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{CCN}]^+ [\text{CuBr}_2]^-$ [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, 625(3): 503-506.
- [31] ANDERSSON S, JAGNER S. Crystal structures of tetraphenylarsonium dichlorocuprate (I), tetraphenylphosphonium dichlorocuprate (I) and tetraphenylphosphonium dibromocuprate (I) [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1985, 39: 297-305.
- [32] ANDERSSON S, JAGNER S. Crystal structure of phenyltrimethylammonium dichlorocuprate (I), $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3] [\text{CuCl}_2]$ [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1985, 39: 799-812.
- [33] RATH N P, HOLT E M. Synthesis and structural characterization of CuI_2^- [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, (4): 311-312.
- [34] BOWMAKER G A, BRUCE M I, SKELTON B W, *et al.* Structural and spectroscopic studies of halocuprate (I) and haloargentate (I) complexes $[\text{M}_2\text{X}_n\text{X}'_{4-n}]^{2-}$ [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, 633(7): 1024-1030.
- [35] BOWMAKER G A, CLARK G R, ROGERS D A, *et al.* Structural and spectroscopic characterization of complexes containing the mononuclear trihalogenometalates $[\text{CuI}_3]^{2-}$, $[\text{CuBr}_3]^{2-}$, and $[\text{AgI}_3]^{2-}$. Crystal structure of $[\text{PMePh}_3]_2 [\text{CuI}_3]$ [J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984(1): 37-45.
- [36] ANDERSSON S, JAGNER S. Coordination of copper (I) in bis(tetramethylphosphonium) tribromocuprate (I) and bis(tetraethylphosphonium) di- μ -bromo-dibromodicuprate (I); comparison of anionic configurations in bromocuprates (I) crystallizing with symmetrical tetraalkylammonium and related cations [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1987, 41(4): 230-236.
- [37] ANDERSSON S, JAGNER S. Coordination of copper (I) in two novel chlorocuprate (I) anions; structures of tetramethylphosphonium catena- μ -chloro- μ_3 -chloro- $[\mu$ -chloro-dicuprate (I)] and bis(tetramethylphosphonium) trichlorocuprate (I) [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1988, 42: 691-697.
- [38] HARTL H, BRÜDGAM I. Synthese und strukturuntersuchungen von iodocupraten (I) x. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]_2 [\text{CuI}_3]$ und $[\text{Co}(\text{cp})_2]_2 [\text{Cu}_2\text{I}_6] = 1/9 \{ [\text{Co}(\text{C}(\text{cp})_2)_9 [\text{Cu}_6\text{I}_{11}] \infty^2 [(\text{Cu}_6\text{I}_8)_2] \} [I]$ /synthesen and structure analyses of iodocuprates (I) X. $[\text{Co}(\text{cp})_2]_2 [\text{CuI}_3]$ and $[\text{Co}(\text{cp})_2]_2 [\text{Cu}_2\text{I}_6] = 1/9 \{ [\text{Co}(\text{cp})_2]_9 [\text{Cu}_6\text{I}_{11}] \infty^2 [(\text{Cu}_6\text{I}_8)_2] \} [I]$ [J]. *Z. Naturforsch.*, 1989, 44(8): 936-941.
- [39] LI Y H, ZHENG R, FU Z H, *et al.* Crystal structure and optical properties of in situ synthesized organic-inorganic hybrid metal halides [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2022, 139: 109339-1-7.
- [40] LIAN L Y, WANG S, DING H Y, *et al.* Single-component white-light emitters with excellent color rendering indexes and high photoluminescence quantum efficiencies [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(1): 2101640-1-8.
- [41] ASPLUND M, JAGNER S, NILSSON M. The crystal structure of bis(tetrabutylammonium) di- μ -iodo-diiododicuprate (I), $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2 [\text{Cu}_2\text{I}_4]$ [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1982, 36: 751-755.
- [42] ANDERSSON S, JAGNER S. Crystal structure of bis(phenyltrimethylammonium) di- μ -bromo-dibromodicuprate (I)

- [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1985, 39: 423-428.
- [43] ASPLUND M, JAGNER S. Crystal structure of bis(tetraphenylarsonium) di- μ -iododiodocuprate(I), $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{-}[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1984, 38: 297-301.
- [44] ASPLUND M, JAGNER S. Crystal structure of bis(tetrapropylammonium) di- μ -iodo-diiodocuprate(I), $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2\text{-}[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ [J]. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 1984, 38: 411-421.
- [45] CHEN M S, YE C Y, DAI C Q, *et al.* Highly luminescent copper(I) halide phosphors encapsulated in fumed silica for anti-counterfeiting and color-converting applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(13): 2200278-1-12.
- [46] LIU X, LI Y, ZHOU L, *et al.* Coupling intracomound charge transfer and cluster-centered excited states in Cu(I) halide hybrids for efficient white light emission [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(21): 2200944-1-8.
- [47] HASSELGREN C, JAGNER S. Halocuprates(I) crystallising with the $\text{Ph}_3\text{PNPPPh}_3^+$ cation: preparation and structural characterisation of $(\text{Ph}_3\text{PNPPPh}_3)_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ and $(\text{Ph}_3\text{PNPPPh}_3)[\text{CuBrCl}]$ [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 336: 137-141.
- [48] GAUTIER R, LATOUCHE C, PARIS M, *et al.* Thermochromic luminescent materials and multi-emission bands in d^{10} clusters [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 45537-1-6.
- [49] LATOUCHE C, GAUTIER R, GÉNOIS R, *et al.* Structural and spectroscopic investigations of two $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) clusters: A joint theoretical and experimental work [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2018, 122(19): 4628-4634.
- [50] HARTL H, MAHDJOUR-HASSAN-ABADI F. Preparation and structure of iodocuprates(I) with tetrahedral face-to-face coupling [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1981, 20(9): 772-773.
- [51] LIU S H, CHEN J D, LIOU L S, *et al.* Synthesis and crystal structures of $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{Br})_3\text{CuBr}_4$ and $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3)\text{CuBr}_2$: an isolated tetrahedral CuBr_4^{3-} anion [J]. *Inorg. Chem.*, 2001, 40(25): 6499-6501.
- [52] PENG H, WANG X 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.
- [53] PENG H, YAO S F, GUO Y C, *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.
- [54] LIU X Y, LI Y Y, LIANG T Y, *et al.* One-center and two-center self-trapped excitons in zero-dimensional hybrid copper halides: Tricolor luminescence with high quantum yields [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(5): 1373-1381.
- [55] SU B B, JIN J C, PENG Y H, *et al.* Zero-dimensional organic copper(I) iodide hybrid with high anti-water stability for blue-light-excitable solid-state lighting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(12): 2102619-1-10.
- [56] HADDAD S, WILLETT R D. Dimeric Cu(I) bromide species consisting of two edge-shared tetrahedra: crystal structure of $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{Cu}_2\text{Br}_6$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2001, 40(4): 809-811.
- [57] WILLETT R D. Crystal structure of bis(*n*-methylethylenediammonium) hexabromodocuprate(I) [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2004, 357(5): 1579-1582.
- [58] HARTL H. $[\{\text{Co}(\text{Cp})_2\}\{\text{CuI}_2\}]_n$ ($n=3, 4$), cobaltocenium iodocuprates(I) with unusual anion structures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1987, 26(9): 927-928.
- [59] ANDERSSON S, JAGNER S. Crystal structure of bis(methyltributylammonium) penta- μ -bromo-di- μ_5 -bromo-pentacuprate(I), a compound containing a discrete $[\text{Cu}_5\text{Br}_7]^{2-}$ aggregate [J]. *J. Cryst. Spect. Res.*, 1988, 18(5): 591-600.
- [60] MAHDJOUR-HASSAN-ABADI F, HARTL H, FUCHS J. $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5\ominus}$ a polyanion with trigonal-prismatic arrangement of six metal atoms [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1984, 23(7): 514-515.
- [61] FANG S F, ZHOU B, LI H X, *et al.* Highly reversible moisture-induced bright self-trapped exciton emissions in a copper-based organic-inorganic hybrid metal halide [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(15): 2200605-1-10.
- [62] RATH N P, HOLT E M. Copper(I) iodide complexes of novel structure: $[\text{Cu}_4\text{I}_6][\text{Cu}_8\text{I}_{13}]\text{K}_7(12\text{-Crown-4})_6$, $[\text{Cu}_4\text{I}_6]\text{K}_2(15\text{-Crown-5})_2$, and $[\text{Cu}_3\text{I}_4]\text{K}(\text{Dibenzo-24-Crown-8})$ [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, (10): 665-667.
- [63] MURRAY-RUST P. The crystal structure of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4\text{Cu}_5\text{Cl}_{17}$: a twinned cubic crystal [J]. *Acta Cryst. B*, 1973, B29: 2559-2566.
- [64] HARTL H, MAHDJOUR-HASSAN-ABADI F. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_\infty^+[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ -The first compound with a helical chain of face-sharing tetrahedra as a structural element [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, 33(18): 1841-1842.
- [65] WEN R, MA X J, ZHANG K, *et al.* One-dimensional perovskite-like Cu(I)-halides with ideal bandgap based on quantum-well structure [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(22): 8521-8528.
- [66] YUE C Y, LIN N, GAO L, *et al.* Organic cation directed one-dimensional cuprous halide compounds: Syntheses, crystal structures and photoluminescence properties [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(27): 10151-10159.

- [67] YUE Y D, SUN C, ZHANG W F, *et al.* Syntheses, crystal structures and visible light driven photocatalytic properties of organic-inorganic hybrid cuprous halides [J]. *J. Solid State Chem.*, 2020, 285: 121212-1-6.
- [68] PENG R, LI M, LI D. Copper(I) halides: a versatile family in coordination chemistry and crystal engineering [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254(1): 1-18.
- [69] JAGNER S, HELGESSON G. On the coordination number of the metal in crystalline halogenocuprates(I) and halogenoargentates(I) [J]. *Adv. Inorg. Chem.*, 1991, 37: 1-45.
- [70] PENG H, XIAO Y H, TIAN Y, *et al.* Dual self-trapped exciton emission of (TBA)₂Cu₂I₄: optical properties and high anti-water stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(44): 16014-16021.
- [71] TAN J B, LI D L, ZHU J Q, *et al.* Self-trapped excitons in soft semiconductors [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(44): 16394-16414.
- [72] THOUIN F, VALVERDE-CHÁVEZ D A, QUARTI C, *et al.* Phonon coherences reveal the polaronic character of excitons in two-dimensional lead halide perovskites [J]. *Nat. Mater.*, 2019, 18(4): 349-356.
- [73] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites [J]. *Accounts Chem. Res.*, 2018, 51(3): 619-627.
- [74] LI J Z, WANG H Z, LI D H. Self-trapped excitons in two-dimensional perovskites [J]. *Front. Optoelectron.*, 2020, 13(3): 225-234.
- [75] VITALE M, RYU C K, PALKE W E, *et al.* *Ab initio* studies of the Copper(I) tetramers Cu₄X₄L₄ (X = I, Br, Cl). effects of cluster structure and of halide on photophysical properties [J]. *Inorg. Chem.*, 1994, 33(3): 561-566.
- [76] PENG H, WANG X X, TIAN Y, *et al.* Water-stable zero-dimensional (C₄H₉)₄NCuCl₂ single crystal with highly efficient broadband green emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(28): 6639-6647.
- [77] PENG H, TIAN Y, WANG X X, *et al.* Pure white emission with 91.9% photoluminescence quantum yield of [(C₃H₇)₄N]₂Cu₂I₄ out of polaronic states and ultra-high color rendering index [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(10): 12395-12403.
- [78] LIAN L Y, ZHANG P, LIANG G J, *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.
- [79] HUANG J L, SU B B, SONG E H, *et al.* Ultra-broad-band-excitable Cu(I)-based organometallic halide with near-unity emission for light-emitting diode applications [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(12): 4382-4389.
- [80] LI S, XU J, LI Z G, *et al.* One-dimensional lead-free halide with near-unity greenish-yellow light emission [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(15): 6525-6531.
- [81] HE T Y, ZHOU Y, YUAN P, *et al.* Copper iodide inks for high-resolution X-ray imaging screens [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(3): 1362-1370.
- [82] 宗佳, 李维俊, 刘璐璐, 等. 杂化X射线探测器的优势与进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 496-507.
ZONG J, LI W J, LIU L L, *et al.* Advances and progress of hybrid X-ray detectors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 496-507.
- [83] VAN EIJK C W E. Inorganic scintillators in medical imaging [J]. *Phys. Med. Biol.*, 2002, 47(8): R85-R106.
- [84] NIU X W, XIAO J W, LOU B B, *et al.* Highly efficient blue emissive copper halide Cs₅Cu₃Cl₆I₂ scintillators for X-ray detection and imaging [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(20): 30788-30796.
- [85] MCCORMACK O, GIACOMELLI L, CROCI G, *et al.* Characterization and operational stability of EJ276 plastic scintillator-based detector for neutron spectroscopy [J]. *J. Instrum.*, 2021, 16(10): P10002-1-18.
- [86] JANDA J, JÁNSKÝ J, MAZÁNKOVÁ V, *et al.* The long-term stability of liquid organic scintillators used for gamma-neutron separation [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2022, 69(4): 768-776.



张嘉倍(1998-),女,陕西榆林人,硕士研究生,2020年于北京化工大学获得学士学位,主要从事新型卤化物闪烁体的制备与性能表征相关研究。
Email: zjb18811639808@163.com



肖家文(1988-),男,江西吉安人,博士,校聘教授,2015年于北京大学获得博士学位,主要从事卤化物闪烁体及X射线成像方面的研究。
Email: xiaojw@bjut.edu.cn