

文章编号: 1000-7032(2024)04-0568-11

零维金属卤化物($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 的发光性能及X射线成像

曹思骏¹, 王忆家¹, 安康², 唐孝生³, 赖俊安^{1*}, 冯鹏^{1,2*}, 何鹏^{1,2*}

(1. 重庆大学 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044;

2. 重庆大学 工业CT无损检测教育部工程研究中心, 重庆 400044;

3. 重庆邮电大学 光电工程学院, 重庆 400065)

摘要: 闪烁体发光材料广泛地应用于医疗诊断、工业安全和无损检测领域, 铜基($Cu(I)$)金属卤化物作为新一代高性能闪烁体发光材料受到了研究者的广泛关注。本文采用简单的反溶剂法制备了一种新型铜基闪烁体材料($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 ($C_{24}H_{20}P$ = 四苯基膦)。($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 在 414 nm 蓝光激发下显示出黄色宽带发光, 与典型硅基光敏传感器的最佳光谱响应范围一致, 同时具有 45.84% 的高光致发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)和 148 nm 的大斯托克斯位移。高 PLQY 和可忽略不计的自吸收使 ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 在 X 射线激发下表现出极佳的闪烁性能, 光产额为 ~21 000 photons/MeV, 检测限低至 0.869 μ Gy/s, 远低于射线测试标准 5.5 μ Gy/s。此外, ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 表现出极佳的热稳定性, 可耐 415 $^{\circ}C$ 的高温。由于 ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 优异的发光性能, 可以通过将其与聚二甲硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 混合制备基于 ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 的柔性薄膜用于 X 射线成像, 在射线探测与成像方面具有巨大的潜力。这项工作凸显了杂化铜基碘化物可作为非常理想的 X 射线闪烁体, 具有无毒、成本低、光产率高和热稳定性良好的多重优点, 为高性能 X 射线成像提供了新的可能。

关键词: Cu 基金属卤化物; 闪烁体; 柔性薄膜; X 射线成像

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240009

Luminescent Properties and X-ray Imaging Research of Zero Dimensional Metal halide ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2

CAO Sijun¹, WANG Yijia¹, AN Kang², TANG Xiaosheng³, LAI Junan^{1*}, FENG Peng^{1,2*}, HE Peng^{1,2*}

(1. The Key Lab of Optoelectronic Technology and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. ICT NDT Engineering Research Center, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. School of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunication, Chongqing 400065, China)

* Corresponding Authors, E-mail: 1032255638@qq.com; coe-fp@cqu.edu.cn; penghe@cqu.edu.cn

Abstract: Perovskite scintillator materials are widely used in the fields of medical CT, industrial safety and non-destructive testing. As a new generation of high-performance perovskite materials, copper-based (I) metal halides have received widespread attention from researchers. This paper uses a simple antisolvent method to prepare a new type of copper-based scintillator ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 ($C_{24}H_{20}P$ = tetraphenylphosphine). ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 displays broadband yellow luminescence with a high photoluminescence quantum yield (PLQY) of 45.84% and a large Stokes shift of 148 nm under blue light excitation at 414 nm. High PLQY and negligible self-absorption enable ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 to exhibit impressive scintillation performance under X-ray excitation, with a light yield of ~21 000 photons/MeV and a detection limit as low as 0.869 μ Gy/s, which is less than the medical radiation limit of 5.5 μ Gy/s. In addition, ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 exhibits extraordinary thermal stability and can withstand high temperatures up to 415 $^{\circ}C$. The excellent

收稿日期: 2024-01-07; 修订日期: 2024-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(62375032, 61975023); 重庆市自然科学基金(CSTB2023TIAD-KPX0017, CSTB2022NSCQ-MSX0360); 强场激光物理国家重点实验室(上海光学精密机械研究所)开放基金; 中国博士后科学基金(BX20230355)
Support by National Natural Science Foundation of China (62375032, 61975023); Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2023TIAD-KPX0017, CSTB2022NSCQ-MSX0360); The Open Fund of The State Key Laboratory of High Field Laser Physics (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics); China Postdoctoral Science Foundation (BX20230355)

luminescence properties ensure that ($C_{24}H_{20}P$) CuI_2 -based flexible films can be prepared by mixing it with polydimethylsiloxane (PDMS) for X-ray imaging, which has a great potential in the field of X-ray detection and imaging. This work highlights the multiple advantages of hybrid copper iodide halide as a highly desirable X-ray scintillator with low toxicity and cost, high light yields and good thermal stability, providing a promising solution for copper-based iodide scintillators in high-quality X-ray imaging.

Key words: Cu-based metal halide; perovskite; flexible film; X-ray imaging

1 引言

X射线闪烁体可将高能射线转化为低能量的紫外-可见光,从而进行间接成像,在医疗CT、公共安全检查和无损检测等领域起着重要作用^[1-6]。在过去的几十年里,X射线探测技术得到了飞速发展,各种高性能的商业化闪烁材料层出不穷,例如掺铊碘化铯($CsI:Tl$)、氧化铝钇晶体(Yttrium aluminum garnet, YAG)、钨酸镉($CdWO_4$)、掺铈钆铝石榴石(Cerium-doped gadolinium aluminum gallium garnet, GAGG:Ce)等^[7-9]。目前,这些传统闪烁体材料的制备工艺难度高,通常要求严格的真空环境和高合成温度,使成本大大增加,无法满足当今技术升级的需求。因此,开发综合性能优异且制造成本低廉的闪烁体具有重要的研究意义。

近年来,卤化物钙钛矿闪烁材料因其显著的光致发光量子产率(PLQY)和低成本溶液制备方法而备受关注。到目前为止,卤化铅钙钛矿材料如 $CsPbX_3$ ($X=I, Br, Cl$,或混合卤化物),由于其卓越的X射线吸收能力、较低的探测下限和较高的空间成像分辨率等优势,已被开发为高性能闪烁体^[10-13]。但因其显著的自吸收效应、铅毒性和较差的环境稳定性等严重问题,限制了这些钙钛矿材料的应用和商业化。最近,基于铜、银和锰的无铅金属卤化物被发现具有优异的闪烁性能,例如,特殊的光学性质、较低的重吸收以及高PLQY等^[14-19]。由于突出的光物理性质和成本优势,铜基卤化钙钛矿已成为发光功能材料极具吸引力的选择,尤其是含有高原子序数(Z)的铜碘衍生物表现出理想的发光特性^[20-25]。d10电子构型使其拥有不同的配位数/几何构型,并与卤化物的多种连接方式相关联,因此铜碘团簇家族呈现出巨大的结构多样性,从而使其具备独特的光物理性质^[26-29]。 $Cs_3Cu_2I_5$ 具有较大的斯托克斯偏移,这一特性不仅保证了充足的光输出,还提高了成像的

空间分辨率^[30]。 $Cs_3Cu_2I_5$ 的发射光谱峰值(445 nm)与典型硅基平板光传感器的量子效率峰值(~560 nm)不匹配,导致闪烁光子的收集效率低下^[31]。因此,光电二极管信号损失,导致X射线图像对比度降低和图像细节模糊,从而可能造成医疗误诊和潜在事故。理想的闪烁体材料不仅要有足够的光输出,还要与通常使用的光传感器有较高的光谱兼容性。 $CsCu_2I_3$ 含有高原子序数(Z)元素,其发射带与典型硅基光敏传感器的最佳光谱响应范围(540~620 nm)一致^[32]。遗憾的是,由于 $CsCu_2I_3$ 在水中的高溶解度以及易受热分解的性质,使其表现出较差的湿度稳定性和热稳定性^[33]。因此,全无机卤化铜的快速发展引发了对有机卤化铜对应物的广泛研究。Xu等展示了($Bmpip$) $_2Cu_2Br_4$ 和($C_{24}H_{20}P$) $CuBr_2$ 团簇闪烁体在辐射发光中的应用,它们分别具有48.2%和1.3%的PLQY、16 000 photons/MeV和8 200 photons/MeV的光产额、0.7 μ Cy/s和6.37 μ Cy/s的检测限,并且表现出了优异的环境稳定性和独特的光电特性^[34]。而($C_{24}H_{20}P$) $CuBr_2$ 的闪烁性能尚有很大的提升空间,因为它存在体积庞大的有机阳离子,且低维有机铜基卤化物具有高的激子结合能,能够有效阻止激发能传输和激子迁移,从而提高了激子的局域化水平并增强了自陷激子(Self-trapped excitons, STE)的辐射复合,使其能够实现更高的PLQY和更大的斯托克斯位移^[35]。因此,寻找高光谱匹配度、高稳定性、低成本以及低检测限的有机铜基碘化物闪烁体已成为X射线成像领域的热门研究方向。

本文研究了基于铜碘团簇的零维($C_{24}H_{20}P$)- CuI_2 闪烁体,该闪烁体可以利用低廉的商业原料并通过简便的反溶剂法制备。(C₂₄H₂₀P)CuI₂在蓝光激发下呈现亮黄色宽带发射,发光峰位在562 nm处且半高全宽为140 nm,激发峰位在414 nm处,PLQY为45.84%。(C₂₄H₂₀P)CuI₂含有高 Z 元素碘(I),其发射带正好与典型硅基光敏传感器的最佳光谱响应范围一致。(C₂₄H₂₀P)CuI₂闪烁体具有良

好的闪烁性能、较高的光产额($\sim 21\ 000$ photons/MeV)和优异的热稳定性。在 X 射线激发下, 辐射发射峰位约在 562 nm, 说明光致发光和辐射发光来源于同一发光中心; 检测限为 $0.869\ \mu\text{Gy/s}$, 远小于射线测试标准的 $5.5\ \mu\text{Gy/s}$ 。最后, 我们将其与聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合制成了高分辨率的柔性闪烁屏, 并进行了成像测试, 获得了清晰的 X 射线图像, 成像空间分辨率为 $5.278\ \text{lp/mm}$ 。因此零维铜基碘化物闪烁体可应用于高质量 X 射线成像。

2 实 验

2.1 化学药品

碘化亚铜(CuI, 99%)、四苯基碘化磷($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{IP}$, 97%)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)、二甲基亚砜(DMSO, 99%)、乙醚($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 99.5%)均购自阿拉丁生化科技股份有限公司(中国上海), 三辛基磷($\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{P}$, 90%)购自 Adamas 高端试剂。

2.2 Cu(I) 金属卤化物($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$) CuI_2 的合成

我们采用反溶剂方法制备了($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$) CuI_2 单晶和粉末样品。具体实验步骤如下: 按化学计量比称取 $1.0\ \text{mmol}$ $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{IP}$ 和 $1.0\ \text{mmol}$ CuI, 将其加入到 $25\ \text{mL}$ 容量的小瓶中, 随后加入 $50\ \mu\text{L}$ 三辛基磷(防止亚铜离子氧化); 然后, 加入 $1.5\ \text{mL}$ DMF 和 $1\ \text{mL}$ DMSO 溶液并在 $75\ ^\circ\text{C}$ 温度下磁力搅拌至透明溶液; 最后, 将前驱液转移至装有乙醚的密封罐中密封 $48\ \text{h}$, 利用乙醚的高挥发性和对目标晶体的低溶解度使晶体凝集沉降分离析出, 析出的晶体用乙醚洗涤, 放入 $45\ ^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中烘干, 用于表征分析。

2.3 性能表征方法

单晶结构数据通过单晶 X 射线衍射仪(Bruker D8 Quest)测定, 该衍射仪配备有(Charge-coupled Device, CCD)图像传感器、石墨单色器和 Mo K α 辐射源($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$), 温度为 $100\ \text{K}$ 。通过扫描电子显微镜(SEM, 日立 Regulus 8100)进行晶体形态观察。粉末 X 射线衍射(Powder X-ray diffraction, PXRD)分析在 Rigaku X 射线衍射仪(SmartLab)上进行, 采用铜 X 射线管标准辐射, 电压为 $40\ \text{kV}$, 电流为 $40\ \text{mA}$, 并使用了 X'Celerator RTM 检测器。利用 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)进行光电子能谱表征, 仪器型号为 Thermo Fisher Scientific K-Alpha。 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 的稳态光致发光(Photolumi-

nescence, PL)光谱、激发光谱(Photoluminescence excitation, PLE)和荧光寿命由爱丁堡仪器公司的 FLS1000 型荧光光谱仪在室温下获得。在岛津 3600 型 UV-Vis-近红外光谱仪上测量了单晶的室温吸收光谱。采用 FLS1000 荧光光谱仪搭载积分球测试 PLQY。热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)使用 DSC3+和 TGA2 Mettler Toledo 仪器进行。在 $100\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气流量下, 以 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率将样品从室温加热到 $800\ ^\circ\text{C}$ 。使用 CD-130BX/ μCT 三维 CT 分析仪, 配备 X 射线源(滨松 L10321, Au 靶, 最大功率输出 $100\ \text{W}$), 获得辐射发光(Radioluminescence, RL)谱, 根据 Hamamatsu R928 光电倍增管的校正文件对 RL 的光谱强度和波长进行校正, 在一系列辐射剂量下对 RL 强度进行线性拟合, 在信噪比为 3 的条件下得到检测限。使用铈掺杂镧铝石榴石(Cerium-doped lutetium aluminum garnet, LuAG(Ce))作为参照物, 已知其光产额为 $25\ 000\ \text{photons/MeV}$ 。然后, 通过以下公式:

$$Y_{\text{sample}} = Y_{\text{LuAG(Ce)}} \times \frac{\int I_{\text{sample}}(\lambda) d\lambda}{\int I_{\text{LuAG(Ce)}}(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

比较两个样品的校正响应幅度来估计光产额。其中, Y 为 LuAG(Ce) 或待测样品的光产额(Light yield), I 为样品或参照物的辐射发光强度($I = I_{\text{measured}}/\eta_{\text{XAE}}$, I_{measured} 为实验测量得到的辐射发光强度, η_{XAE} 为样品和参照物各自的 X 射线衰减效率(X-ray attenuation efficiency)), λ 为波长。X 射线图像采集采用数字电荷耦合器件(CCD, 型号 KAF16803)。空间分辨率通过 ISO(International Organization for Standardization) 19232 标准线对卡获得可分辨线对的灰度数据, 计算其调制深度(Modulation depth, dip), 最后拟合曲线进行对比分析得到。

2.4 基于($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$) CuI_2 单晶的薄膜制备

首先将固化剂和聚二甲基硅氧烷(PDMS)以 1:10 的比例调制并放入烧杯中, 取 $1\ \text{mmol}$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$) CuI_2 单晶研磨成细微粉末, 倒入调制好的 PDMS 混合均匀, 将混合液体平铺在平整塑料片上并在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下恒温加热, 约 $20\ \text{min}$ 后得到 ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$) CuI_2 柔性薄膜。

2.5 密度泛函理论计算

基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)对($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$) CuI_2 材料的能带结构、电子态密度图和形成能利用 Vienna Ab-initio Simulation

Package (VASP)软件进行计算^[36-37],电子与离子间的相互作用采用缀加投影波(Projected augmented wave, PAW)的方法描述;交换相关能使用广义梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)中的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)赝势进行描述^[38-39]。采用化合物的原胞结构进行计算,对晶体结构进行弛豫,直至原子残余力小于0.3 eV/nm,两步间的体系能量变化小于 10^{-5} eV。布里渊区采用 $2 \times 2 \times 1$ k点网格。

3 结果与讨论

3.1 结构

本文采用常温反溶剂法合成了($C_{24}H_{20}P$)CuI₂

单晶,避免了传统闪烁体合成温度高和生产成本高的缺点。 $(C_{24}H_{20}P)CuI_2$ 化合物属于单斜晶系,通式为 $(PR_4)MX_2$,其中R为苯基,M为铜,X为碘。晶胞参数 $a = 1.460\ 65(6)$ nm, $b = 0.776\ 69(4)$ nm, $c = 2.072\ 6(1)$ nm, $\beta = 102.171(2)^\circ$ 。有关晶体学数据可见表1,更详细的结构信息可参照剑桥晶体学数据中心(The Cambridge Structural Database, CCDC 1138238)的数据。图1(a)给出了b轴方向所呈现的($C_{24}H_{20}P$)CuI₂晶体结构示意图,图1(b)、(c)分别给出了 $C_{24}H_{20}P^+$ 和 $[Cu_2I_4]^{2-}$ 的结构示意图。从图中可以看出,一个P离子连接4个苯环构成有机部分,两个Cu⁺离子和4个I⁻离子配

表1 ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂单晶的主要晶体学数据

Tab. 1 Main crystallographic data of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂

Formula weight	Temperature/K	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(^\circ)$	$\beta/(^\circ)$
656.71	293.30	1.460 65(6)	0.776 69(4)	2.072 6(1)	90	102.171(2)
$\gamma/(^\circ)$	Radiation	wR_2 (reflections)	Crystal system	Space group	$\rho_{calc}/(g \cdot cm^{-3})$	Volume/nm ³
90	MoK α ($\lambda = 0.071\ 073$ nm)	0.104 3	Monoclinic	$P\ 2_1/n$	1.898	2.298 46(19)

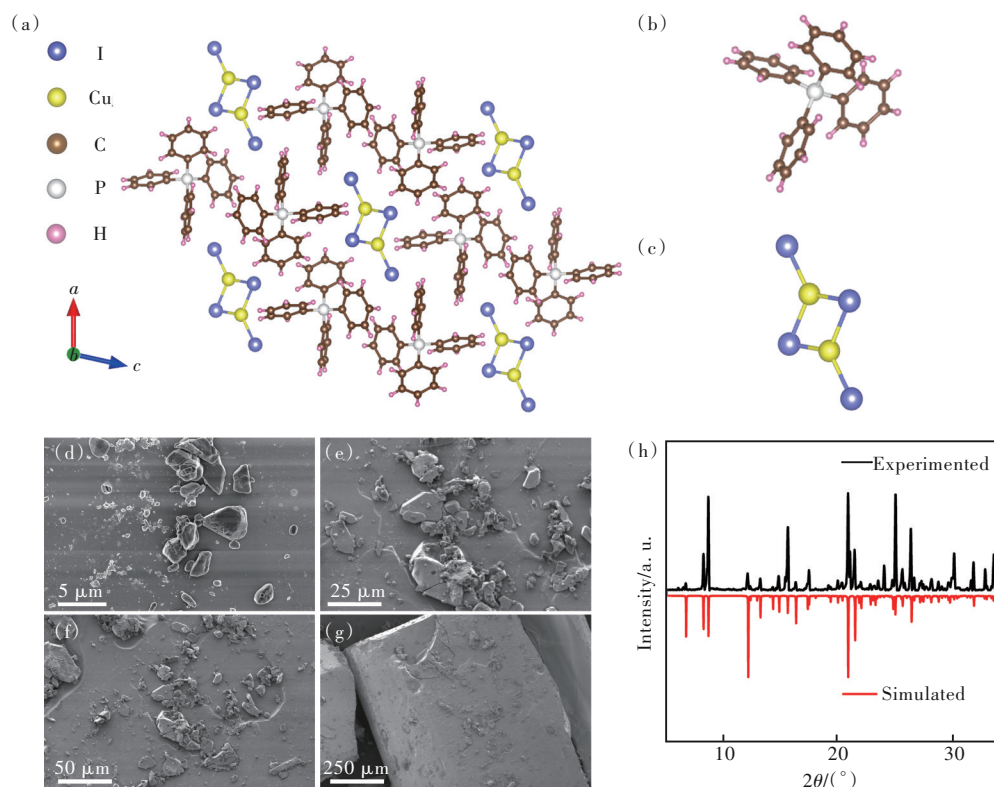


图1 (a) ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂单晶的晶体结构示意图;(b)~(c) ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂单晶中有机阳离子($C_{24}H_{20}P$)⁺和无机阴离子 $Cu_2I_4^{2-}$ 的结构示意图;(d)~(g) ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂单晶的扫描电子显微镜照片;(h) ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的粉末X射线衍射图

Fig.1 (a) Schematic crystal structure diagram of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂. (b)~(c) Structure of organic cation ($C_{24}H_{20}P$)⁺ and inorganic cation $Cu_2I_4^{2-}$ in ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂. (d)~(g) The SEM micrographs of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂. (h) Powder X-ray diffraction diagram of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂

位形成材料的无机部分 $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$,且相邻两个 $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ 阴离子之间的最小距离为0.77669 nm, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}^+$ 阳离子形成的有机层和由 $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ 阴离子形成的无机层交替,呈现四面体环境的经典几何结构。为了进一步研究晶体结构,用扫描电子显微镜(SEM)观察晶体形貌,如图1(d)~(g)所示, $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 呈现块状均匀分布。为了进一步验证晶体结构,将单晶研磨成粉末进行粉末X射线衍射(PXRD)测试,从图1(h)可以看出,PXRD谱与单晶结构模拟的XRD谱峰位基本吻合,实验主峰与模拟主峰的匹配证明所得到的化合物具有较高的相纯度。

3.2 光学性能

为了确定 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 中元素的化学价态,我们进行了XPS测量(如图2(a)所示)。在932.35 eV($2p_{3/2}$)和952.1(2 $p_{1/2}$) eV处可分辨的XPS峰对应于一价铜(I)的信号(图2(b)),为了进一步确定 Cu^+ 存在而非 Cu^{2+} ,俄歇Cu LMM谱(图2(c))显示了Cu 570.73 eV的信号,意味着在样品合成过程中亚铜离子的氧化可以忽略不计^[40]。I 3d谱在618.74 eV($3d_{5/2}$)和630.25 eV($3d_{3/2}$)处有两个峰,间隔约为11.51 eV(图2(d)),这与负一价碘离子(I⁻)一致。拟合结果表明元素的价态符合化学式。

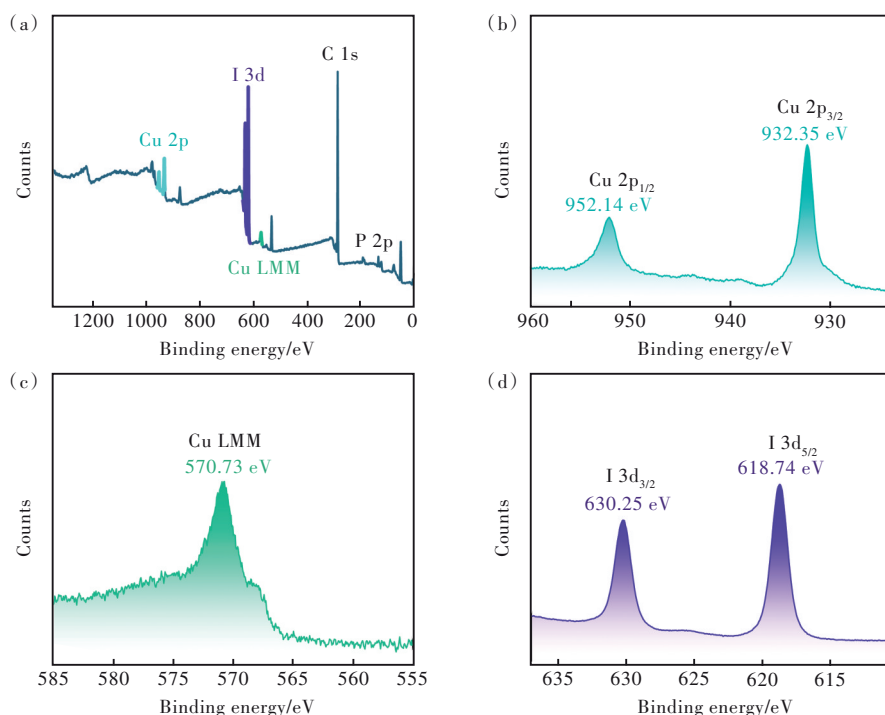


图2 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ (a)、Cu 2p(b)、Cu LMM(c)和I 3d(d)的X射线光电子能谱

Fig.2 X-ray photoelectron spectroscopy diagram of $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ (a), Cu 2p(b), Cu LMM(c) and I 3d(d)

为了进一步研究 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 的发光特性,我们进行了单晶的激发光谱、发射光谱和吸收光谱测试,如图3(a)所示。最佳激发波长为414 nm,发射波长峰值为562 nm,呈亮黄色宽带发射,半峰全宽(Full width at half maximum, FWHM)为142 nm,斯托克斯位移为148 nm,减少了晶体发光的自吸收效应。吸收光谱(黑色虚线)在350~400 nm处有一个吸收峰,与激发光谱的边缘重叠,这在具有强自俘获激子发射的材料中比较常见^[41]。与此同时,由于 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 具有较宽的发射峰,我们还测试了在不同激发波长下的发射光谱,如图3(b)所示。随着激发波长从400 nm增

至440 nm,晶体发光强度先增大后减小并且显示出相同的宽带发光光谱,在562 nm,处发光强度最大,说明该晶体具有单发光中心的宽带发射。如图3(c)所示, $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 晶体在常温保存60 d后依然具有较强的发光强度。除此之外,我们对 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 进行了光致发光量子产率(PLQY)和量子荧光寿命测试,如图3(c)中插图和图3(d)所示,结果显示该单晶的PLQY为45.84%,表现出良好的发光效率;其平均量子荧光寿命(τ)通过双指数函数拟合($R^2 = 0.991$)衰减曲线得到,在最佳激发和最佳发射波长下 $\tau = 2.28 \mu\text{s}$ 。为了研究 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 晶体的热稳定性,我们对其进行了

热重与同步热分析。如图3(e)红色曲线所示,单晶质量在环境温度为415 °C才开始呈现下降趋势,直到545 °C下降至其初始质量的25.6%。如图3(e)灰色曲线所示, ($C_{24}H_{20}P$) CuI₂晶体在226 °C产生了熔融,在430 ~ 519 °C产生了玻璃化

转变,最后在大约600 °C发生了结晶现象。此外, ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂晶体在不同时间条件下的PXRD谱(图3(f))表明其具有较好的常温稳定性。综上所述, ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂具有非常优异的热稳定性和常温稳定性,可供长期有效的射线探测使用。

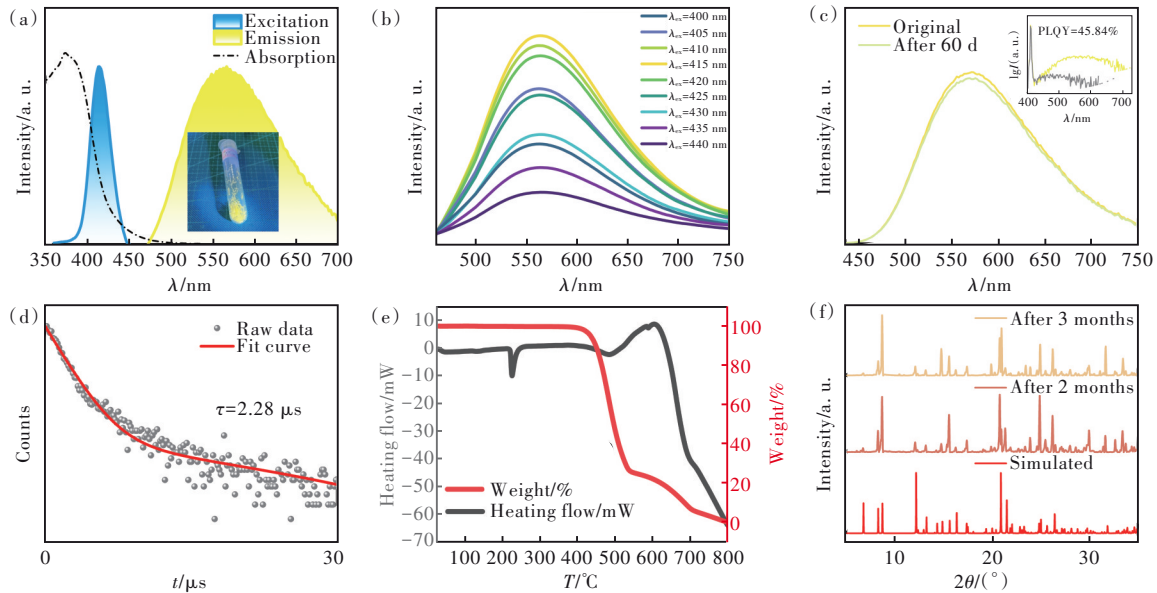


图3 (a) ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的激发光谱、发射光谱和吸收光谱,插图为 ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂单晶在365 nm紫外灯照射下的荧光照片;(b) ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂在不同激发波长下的发射光谱;(c)不同时间下 ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的发射光谱(插图为 ($C_{24}H_{20}P$)-CuI₂的发光量子产率图);(d) ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂单晶的荧光衰减曲线;(e) ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的热重和差热同步分析曲线;(f) ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂在不同时间条件下的粉末X射线衍射图

Fig.3 (a) Photoluminescence excitation and photoluminescence spectra of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂. Inset: photographs of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ crystal under UV excitation at 365 nm. (b) PL spectra of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ monitored by different excitation wavelengths. (c) The emission spectra of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ were observed at various time intervals (Inset: photoluminescence quantum yield spectra of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂). (d) PL decay spectra of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ single crystal. (e) The thermogravimetry analysis and differential scanning calorimetry curve spectra of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂. (f) Powder X-ray diffraction diagrams were obtained for ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ under various time conditions

为了研究 ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂随着温度变化的发光特性,我们在80 ~ 380 K的温度范围内测试了 ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂单晶的PL光谱(图4(a)、(b))。随着温度从80 K升至290 K,发射带出现了明显的红移现象,这可能是由于电子-声子相互作用增强导致的带隙收缩引起的^[10]。随着温度从290 K升高至380 K, ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的发射峰强度呈现出一定程度的下降(如图4(b))。值得注意的是,即使在380 K温度下,发射峰强度仍接近其在常温状态下强度的40%。在重新冷却至290 K后, ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的PL光谱基本恢复到其初始状态,这表明 ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂具有良好的热稳定性和热回复性。在温度从80 K升高的过程中,由于晶格内与热相关的电子-声子耦合效应增强,发射光谱线宽逐渐变宽,促进了结构变形和振动,并增强了电

子-声子相互作用。为了定量评估电子-声子相互作用的强度,我们根据与温度相关的FWHM(W_{FWHM}),利用以下公式计算 Huang-Rhys 因子(S):

$$W_{FWHM} = 2.36 \sqrt{S} h\omega_{\text{phonon}} \sqrt{\coth \frac{h\omega_{\text{phonon}}}{2k_B T}}, \quad (2)$$

其中, $h\omega_{\text{phonon}}$ 为声子能量, k_B 为波尔兹曼常数。根据拟合曲线计算出 Huang-Rhys 因子(S)约为22.77(图4(c))。较高的 Huang-Rhys 因子表明, ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂具有软晶格特性和较强的电子-声子耦合效应,使其容易发生晶格畸变,从而产生宽带 STE 发光。

为了深入了解 ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的光学性质,我们利用密度泛函理论对其能带结构和态密度进行了计算。能带结构如图4(d)所示,导带和价带间

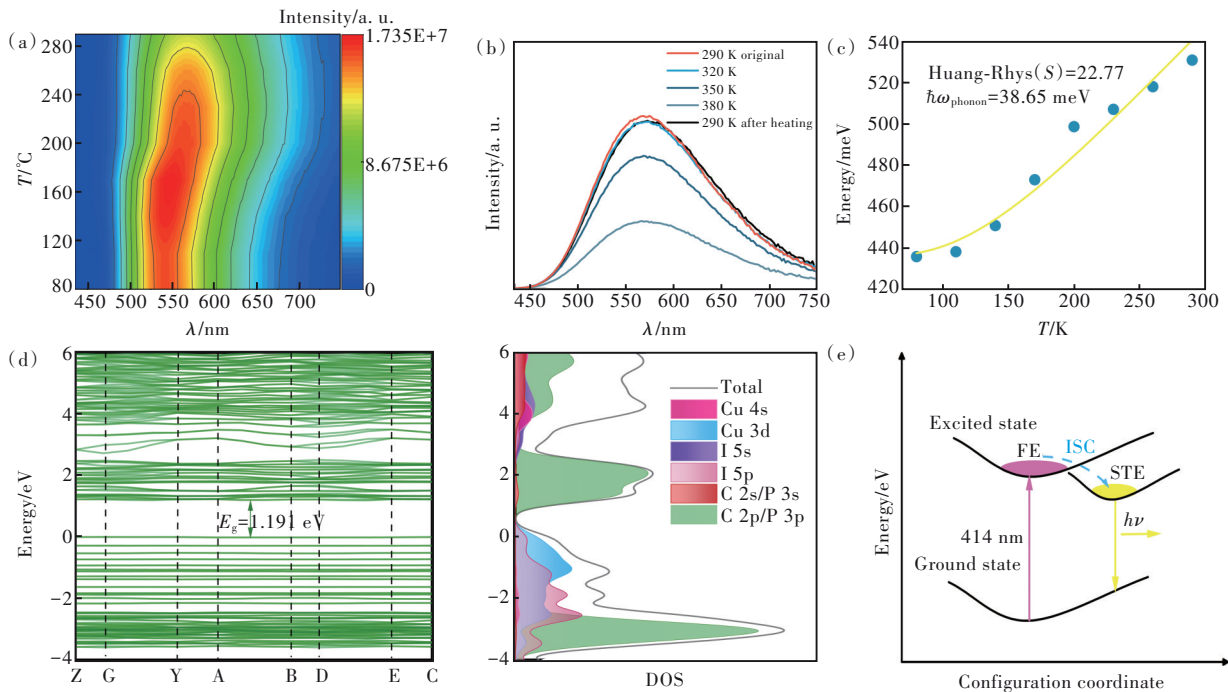


图4 (a) $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 的变温 PL 光谱; (b) $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 在 290~380 K 温度范围内的变温 PL 光谱; (c) FWHM 随温度变化的拟合曲线; (d) $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 的能带结构和态密度; (e) $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 的光致发光机理

Fig.4 (a) Temperature-dependent PL spectra of $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$. (b) Temperature-dependent PL spectra of $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ were measured in the range of 290 K to 380 K. (c) Fitting curve graph of temperature-dependent FWHM. (d) The band structures(left) and projected density of states(right) of $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$. (e) The PL mechanism in the configuration coordinate diagram of $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$

有一条平坦的直接带隙,可得到 1.191 eV 的理论带隙值。计算值普遍偏小的公认原因是理论计算中 PBE 赝势的使用导致误差小于真实值^[42]。近乎平坦的价态和沿费米能级周围所有方向的导电键表明,相邻电子耦合可以忽略不计,这导致了强烈的量子限制效应和高度局域载流子。根据偏态密度分析,价带由 Cu 3d 和 I 5p 的混合态组成,而导带由有机阳离子中的 C 2p 和 P 3p 轨道组成,因此, $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 的光学性质主要由阳离子 $[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]^+$ 和阴离子 $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^-$ 单元中之间的电子跃迁决定。综上所述,我们提出的 PL 机制的位型坐标图如图 4(e) 所示。电子在 414 nm 的蓝光激发下跃迁到激发态,较高的晶格振动导致强烈的电子-声子耦合效应。同时,自由激子(Free excitations, FEs)通过系间穿越(Intersystem crossing, ISC)被迅速俘获,形成较低能量的自陷激子(Self-trapped excitons, STE),随着辐射复合返回基态,产生具有大斯托克斯位移的宽带光发射。

3.3 X 射线成像性能

为了获得 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 单晶材料的辐射发光性能,我们开展了 X 射线辐射发光测试,如图 5(a)

所示。在 70 kV 和 500 μA 的 X 射线源激发下,单晶辐射发光峰位为 562 nm,与光致发光峰位一致且轮廓相似,说明两种发光来源于同一发光中心。X 射线光子首先通过光电效应与原子内壳中的电子相互作用,导致高能电子的散射。这些热载流子进一步与周围的原子相互作用,导致高能电子雪崩为二次电子或电子空穴对。随后,产生的电子空穴极化子经过热化形成自由激子 FEs,通过 ISC 转移到自陷激子 STEs,产生宽带发射^[43]。同时,我们基于光子截面数据库(图 5(b))计算了 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 和典型闪烁体(GAGG(Ce)、LuAG(Ce)和 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 等)在较宽的射线能量范围内的 X 射线吸收系数, $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 的吸收系数略低于其他典型闪烁体。X 射线辐射对人体和环境会造成危害,寻找低检测限度的闪烁体探测材料是必然趋势。如图 5(c) 所示,射线源在 70 kV、300~500 μA 的配置条件下,获得了不同电流下的 X 射线剂量,最终通过线性拟合得到了 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})\text{CuI}_2$ 的检测极限约为 0.869 $\mu\text{Gy/s}$,远小于 X 射线测试标准剂量 5.5 $\mu\text{Gy/s}$,满足低剂量 X 射线的探测需求。此外,我们还在 80 kV 和 500 μA 的射线条件

下对($C_{24}H_{20}P$)CuI₂进行了辐照稳定性测试(如图 5(d)所示),($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的辐射发光强度在 600 s 的 X 射线激发下未有明显变化,表现出优异的辐照稳定性。通过 RL 光谱峰面积进行积分,以 LuAG(Ce)(25 000 photons/MeV)为参考, ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的光产额为~21 000 photons/MeV(如图 5(e)所示)。最后,我们用基于($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的柔性薄膜

对芯片进行了 X 射线透射成像(如图 5(f)所示),可以探测到芯片的清晰内部结构。我们使用 ISO19232 标准线对卡(图 5(g))测试成像图片的空间分辨率,由线对卡的成像图(图 5(h))可以看到代表 5.0 lp/mm 分辨率的 D10 线对能够被清晰地分辨。最后通过二阶函数拟合对比得到空间分辨率(调制传递函数 MTF = 0.2)约为 5.278 lp/mm

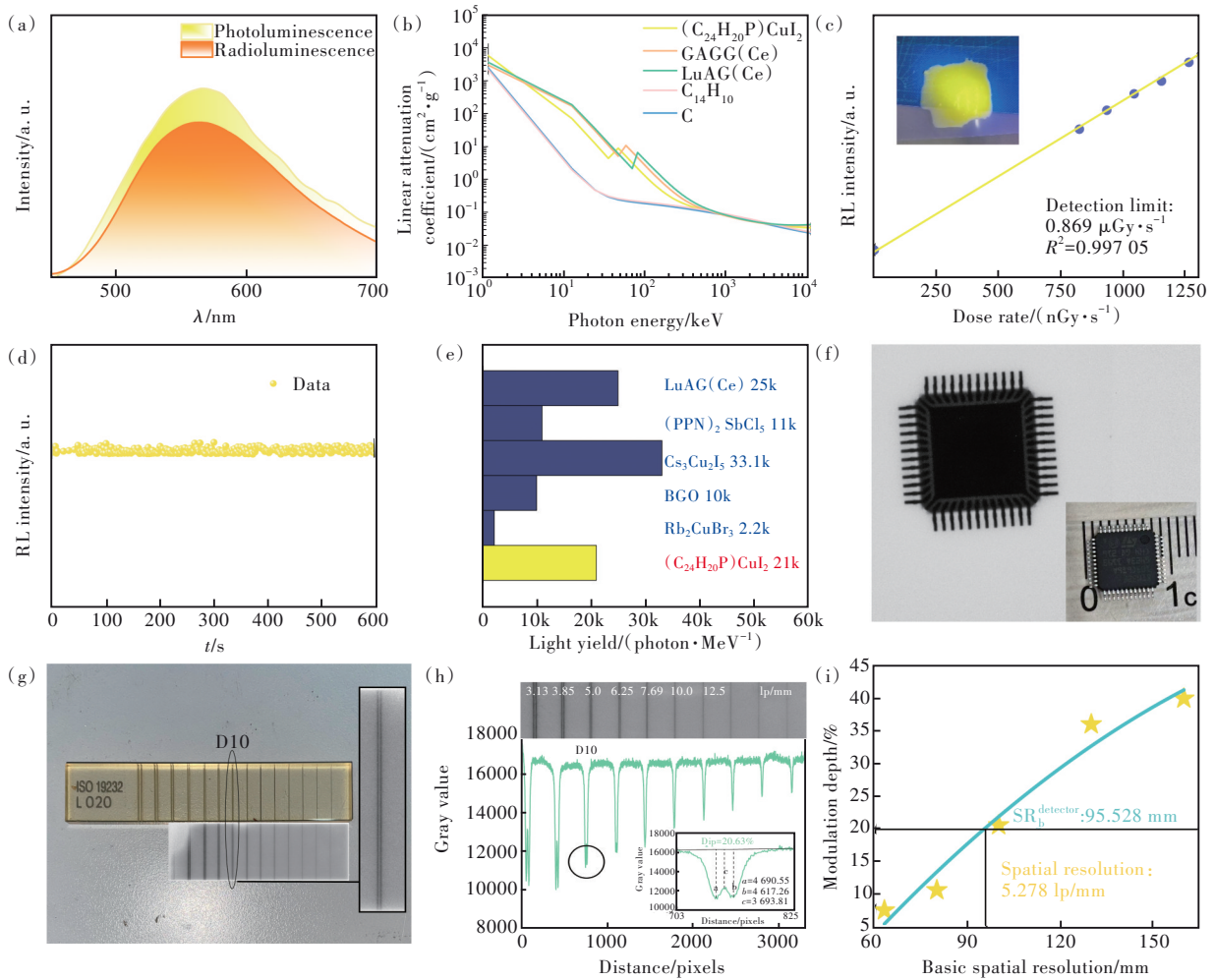


图 5 (a)($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的 PL 光谱和 RL 光谱;(b)($C_{24}H_{20}P$)CuI₂与商用闪烁体 GAGG(Ce)、LuAG(Ce)、 $C_{14}H_{10}$ 和 C 的 X 射线能量吸收光谱;(c)($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的辐射发光强度与 X 射线剂量的依赖关系,插图为($C_{24}H_{20}P$)CuI₂薄膜;(d)($C_{24}H_{20}P$)CuI₂持续被 X 射线激发的 RL 强度;(e)($C_{24}H_{20}P$)CuI₂和典型闪烁体的光产额对比;(f)用($C_{24}H_{20}P$)CuI₂闪烁体薄膜测得芯片的 X 射线成像图,插图为待测芯片实物图;(g)ISO 19232 标准线对卡的实物图和 X 射线成像图(右侧插图为 D10 线对成像细节图);(h)标准线对卡的分辨率和灰度值梯度图(插图为 D10 线对的调制深度);(i)($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的空间分辨率曲线

Fig.5 (a) PL and RL spectra of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂. (b) Absorption spectra of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ and the commercial scintillator of GAGG(Ce), LuAG(Ce), $C_{14}H_{10}$ and C as a function of X-ray energy. (c) RL intensity of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ as a function of X-ray does. Inset: photographs of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ film. (d) RL intensity spectra of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ continuously excited by X-rays. (e) Comparison of light yield between ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ and typical scintillators. (f) The X-ray image of a chip imaged by the film of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ scintillator. Inset: the chip to be tested. (g) Physical and X-ray image of an ISO 19232 standardized wire pair card (the inset on the right shows a detailed image of the D10 wire pair). (h) Resolution and gray value gradient plots for standard wire pair cards (inset shows modulation depth for D10 wire pairs). (i) The spatial resolution curve of ($C_{24}H_{20}P$)CuI₂ film

(图 5(i))。(C₂₄H₂₀P)CuI₂ 闪烁体薄膜的成像空间分辨率与最近报道的有机杂化铜基闪烁体 ET-PA₂Cu₂I₄ (5.47 lp/mm)^[44]、(TPP)₂Cu₄I₆·2DMSO (2.5 lp/mm)^[45]、(DBA)₄Cu₄I₄ (5.0 lp/mm)^[46]的空间分辨率相当。

与(C₂₄H₂₀P)CuBr₂相比,(C₂₄H₂₀P)CuI₂具有更高的 PLQY、光产额以及更低的检测限。原因归结于:首先,较大的团簇间距(0.737 09 nm)使(C₂₄H₂₀P)CuI₂更容易产生晶格畸变,提高了激子辐射重组的可能性,从而实现高 PLQY 的 STE 发光。此外,(C₂₄H₂₀P)CuI₂具有更大的 X 射线吸收系数(含有高 Z 元素碘(I)),其发射带也正好与典型硅基光敏传感器的最佳光谱响应范围一致,因此可以实现更高的光输出和更低的检测限。综上所述,本文的工作为有机铜基碘化物在高性能 X 射线成像的应用提供了新的可能。

4 结 论

本文采用低成本的反溶剂法制备了新型零维

铜基卤化物(C₂₄H₂₀P)CuI₂单晶,其含有高 Z 元素且宽带黄光发射峰值位于 562 nm 处,与典型光敏传感器的最佳光谱响应范围高度匹配。(C₂₄H₂₀P)-CuI₂的半峰全宽(FWHM)为 142 nm,发光量子产率为 45.87%,荧光量子寿命为 2.28 μs。由于(C₂₄H₂₀P)CuI₂具有较高的 PLQY、较低的自吸收和较强的 X 射线吸收能力,实现了~21 000 photon/MeV 的光产额和 0.869 μGy/s 的低检测下限。此外,(C₂₄H₂₀P)CuI₂在常温储存和高温条件下表现出显著的稳定性,其单晶可耐 415 °C 的高温。最后,采用 PDMS 制备了(C₂₄H₂₀P)CuI₂闪烁体薄膜,实现了高清 X 射线透射成像,成像空间分辨率为 5.278 lp/mm。实验结果表明,(C₂₄H₂₀P)CuI₂具有无毒、良好的稳定性和优异的 RL 性能,为铜基闪烁体应用于高性能 X 射线成像提供了可能。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240009>.

参 考 文 献:

- [1] 黄大誉, 连洪洲, 林君. 包含 Mn²⁺ 离子的钙钛矿材料: 合成、发光性质与应用 [J]. 发光学报, 2023, 44(3): 413-436.
HUANG D Y, LIAN H Z, LIN J. Perovskites containing Mn²⁺: synthesis, luminescent properties and applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 413-436. (in Chinese)
- [2] LI B H, XU Y, ZHANG X L, *et al.* Zero-dimensional luminescent metal halide hybrids enabling bulk transparent medium as large-area X-ray scintillators [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(10): 2102793.
- [3] ADJOGRI S J, MEYER E L. A review on lead-free hybrid halide perovskites as light absorbers for photovoltaic applications based on their structural, optical, and morphological properties [J]. *Molecules*, 2020, 25(21): 5039.
- [4] WU Y L, LU S H, JU M G, *et al.* Accelerated design of promising mixed lead-free double halide organic-inorganic perovskites for photovoltaics using machine learning [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(28): 12250-12259.
- [5] YIN H, XIAN Y M, ZHANG Y L, *et al.* An emerging lead-free double-perovskite Cs₂AgFeCl₆: in single crystal [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(43): 2002225.
- [6] MOON B J, KIM S J, LEE S, *et al.* Rare-earth-element-ytterbium-substituted lead-free inorganic perovskite nanocrystals for optoelectronic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(33): 1901716.
- [7] ZHAO X G, YANG D W, REN J C, *et al.* Rational design of halide double perovskites for optoelectronic applications [J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1662-1673.
- [8] ZHOU F G, LI Z Z, LAN W, *et al.* Halide perovskite, a potential scintillator for X-ray detection [J]. *Small Methods*, 2020, 4(10): 2000506.
- [9] 韩冰, 庆轶朝, 周志明, 等. 非铅金属卤化物类钙钛矿发光材料研究进展 [J]. 发光学报, 2023, 44(8): 1344-1368.
HAN B, QING Y Z, ZHOU Z M, *et al.* Recent progress of lead-free metal halide perovskite variant luminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1344-1368. (in Chinese)
- [10] MA W B, JIANG T M, YANG Z, *et al.* Highly resolved and robust dynamic X-ray imaging using perovskite glass-ceramic scintillator with reduced light scattering [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(15): 2003728.

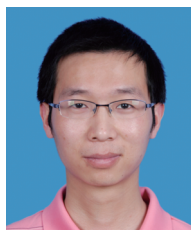
- [11] ZHENG J X, ZENG Y, WANG J J, *et al.* Hydrogen-rich 2D halide perovskite scintillators for fast neutron radiography [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(50): 21302-21311.
- [12] XU J, XU C S, LIU J B, *et al.* Prediction of room-temperature half-metallicity in layered halide double perovskites [J]. *Npj Comput. Mater.*, 2019, 5(1): 114.
- [13] XUAN T T, XIE R J. Recent processes on light-emitting lead-free metal halide perovskites [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 393: 124757.
- [14] LI W, WANG Z M, DESCHLER F, *et al.* Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, 2(3): 16099.
- [15] ZHOU C K, LIN H R, LEE S, *et al.* Organic-inorganic metal halide hybrids beyond perovskites [J]. *Mater. Res. Lett.*, 2018, 6(10): 552-569.
- [16] KE W J, KANATZIDIS M G. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 965.
- [17] VARADWAJ P R, MARQUES H M. The Cs₂AgRhCl₆ halide double perovskite: a dynamically stable lead-free transition-metal driven semiconducting material for optoelectronics [J]. *Front. Chem.*, 2020, 8: 796.
- [18] KAKAVELAKIS G, GEDDA M, PANAGIOTOPOULOS A, *et al.* Metal halide perovskites for high-energy radiation detection [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(22): 2002098.
- [19] XU X W, QIAN W, XIAO S, *et al.* Halide perovskites: a dark horse for direct X-ray imaging [J]. *EcoMat*, 2020, 2(4): e12064.
- [20] PANDEY N K, CHUDAL L, PHAN J, *et al.* A facile method for the synthesis of copper-cysteamine nanoparticles and study of ROS production for cancer treatment [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2019, 7(42): 6630-6642.
- [21] KANG L J, CHEN J, TENG T, *et al.* Experimental and theoretical studies of highly emissive dinuclear Cu(I) halide complexes with delayed fluorescence [J]. *Dalton Trans.*, 2015, 44(25): 11649-11659.
- [22] CHEN X Y, LIU J Y, LI Y, *et al.* Study of copper-cysteamine based X-ray induced photodynamic therapy and its effects on cancer cell proliferation and migration in a clinical mimic setting [J]. *Bioact. Mater.*, 2022, 7: 504-514.
- [23] 包文雪, 彭辉, 邹炳锁. 零维有机-无机杂化金属卤化物的溶液合成、光物理性质及光电应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(10): 1751-1769.
- BAO W X, PENG H, ZOU B S. Solution synthesis, photophysical properties and photoelectric application of zero-dimensional organic-inorganic hybrid metal halide [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(10): 1751-1769. (in Chinese)
- [24] 黄敬龙, 金建策, 苏彬彬, 等. Cu基金属卤化物发光材料($C_{12}H_{24}O_6$)NaCuBr₂及其全光谱照明应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 528-536.
- HUANG J L, JIN J C, SU B B, *et al.* Cu(I)-based metal halide luminescence material ($C_{12}H_{24}O_6$)NaCuBr₂ for full-spectrum lighting application [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 528-536. (in Chinese)
- [25] 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)
- [26] LIU X M, LI R H, XU X L, *et al.* Lanthanide(III)-Cu₄I₄ organic framework scintillators sensitized by cluster-based antenna for high-resolution X-ray imaging [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(8): 2206741.
- [27] WU C J, ZHANG W F, DAI S Y, *et al.* Copper(I)-iodide clusters as carriers for regulating and visualizing release of aroma molecules [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(4): 5954-5962.
- [28] ZHOU Y, WANG X J, HE T Y, *et al.* Large-area perovskite-related copper halide film for high-resolution flexible X-ray imaging scintillation screens [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(2): 844-846.
- [29] 张嘉倍, 王超, 肖家文, 等. 有机-无机杂化铜(I)基卤化物闪烁体研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(10): 1705-1720.
- ZHANG J B, WANG C, XIAO J W, *et al.* Research progress on organic-inorganic hybrid cuprous halide scintillators [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(10): 1705-1720. (in Chinese)
- [30] JUN T, SIM K, IIMURA S, *et al.* Lead-free highly efficient blue-emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0D electronic structure [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(43): 1804547.
- [31] RAN P, CHEN X Y, CHEN Z, *et al.* Metal halide CsCu₂I₃ flexible scintillator with high photodiode spectral compatibility

- for X-ray cone beam computed tomography (CBCT) imaging [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2024, 18(1): 2300743.
- [32] ZHANG M Y, ZHU J S, YANG B, *et al.* Oriented-structured CsCu₂I₃ film by close-space sublimation and nanoscale seed screening for high-resolution X-ray imaging [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(3): 1392-1399.
- [33] ZHANG F, LIANG W Q, WANG L T, *et al.* Moisture-induced reversible phase conversion of cesium copper iodine nanocrystals enables advanced anti-counterfeiting [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(47): 2105771.
- [34] 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.
- [35] HAN D, SHI H L, MING W M, *et al.* Unraveling luminescence mechanisms in zero-dimensional halide perovskites [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(24): 6398-6405.
- [36] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [37] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [38] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [39] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [40] LIANG D H, SUN Z, LU S R, *et al.* Solvent-free grinding synthesis of hybrid copper halides for white light emission [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(19): 7296-7303.
- [41] ZHOU B, LIU Z X, FANG S F, *et al.* Efficient white photoluminescence from self-trapped excitons in Sb³⁺/Bi³⁺-codoped Cs₂NaInCl₆ double perovskites with tunable dual-emission [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(9): 3343-3351.
- [42] 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.
- [43] LIN N, WANG R C, ZHANG S Y, *et al.* 0D hybrid cuprous halide as an efficient light emitter and X-ray scintillator [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2023, 17(12): 2300427.
- [44] ZHAN Y X, CAI P Q, PU X P, *et al.* Exceptional optical performance of the zero-dimensional hybrid cuprous halide ET-PA₂Cu₂I₄ as an X-ray scintillator [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2024, 11(2): 579-588.
- [45] CHEN K L, CHEN B K, XIE L L, *et al.* Organic-inorganic copper halide compound with a near-unity emission: large-scale synthesis and diverse light-emitting applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(10): 2310561.
- [46] HU Q S, ZHANG C K, WU X, *et al.* Highly effective hybrid copper(I) iodide cluster emitter with negative thermal quenched phosphorescence for X-ray imaging [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 135(11): e202217784.



曹思骏(2000-),男,云南怒江人,硕士研究生,2022年于重庆大学获得学士学位,主要从事新型金属卤化物发光材料的研究。

E-mail: 2315379732@qq.com



冯鹏(1981-),男,河南商城人,博士,副教授,2007年于重庆大学获得博士学位,主要从事新型射线探测与特种光电成像等方向的研究。

E-mail: coe-fp@cqu.edu.cn



赖俊安(1995-),男,重庆人,博士研究生,2020年于昆明理工大学获得硕士学位,主要从事有机无机杂化金属卤化物的发光材料及X射线探测及成像器件研究。

E-mail: 1032255638@qq.com



何鹏(1984-),男,河南漯河人,博士,副教授,2013年于重庆大学获得博士学位,主要从事光电探测与成像,智能传感技术,机器视觉等方向的研究。

E-mail: penghe@cqu.edu.cn