

溶液法生长高质量 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶闪烁体

霍晨阳, 刘洋*

华北电力大学核科学与工程学院, 北京

收稿日期: 2025年3月25日; 录用日期: 2025年4月7日; 发布日期: 2025年7月11日

摘要

有机-无机杂化钙钛矿材料凭借其出色的发光性能以及可调的材料性质, 在辐射探测领域中成为一项关键的研究方向。然而, 如何制备高质量、低缺陷的钙钛矿单晶, 仍然是当前技术面临的重大挑战。本文采用优化的籽晶降温法, 成功制备出尺寸为 20×6 mm的大尺寸 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶。此方法通过精确控制溶液的温度和浓度变化, 避免了溶液成分剧烈波动导致的杂质生成, 并显著提高了晶体的尺寸与质量。结合对晶体结构的解析和材料的表征, 证明该晶体具有高纯度和优异的化学稳定性, 且晶体结构与理论预测高度一致。发光性能测试显示该晶体在室温下展现出475 nm的蓝光发射, 光致发光量子产率高达99.3%, 并具有显著的146 nm的大斯托克斯位移。综上所述, 本文提出的制备方法为钙钛矿单晶闪烁体的高质量生长提供了新的思路, 并为其在辐射探测领域的进一步应用奠定了基础。

关键词

有机-无机杂化钙钛矿, 溶液法, 光致发光, 辐射探测材料

Solution Growth of High-Quality $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ Single Crystal Scintillators

Chenyang Huo, Yang Liu*

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

Received: Mar. 25th, 2025; accepted: Apr. 7th, 2025; published: Jul. 11th, 2025

Abstract

Organic-inorganic hybrid perovskite materials have become a key research direction in the field of radiation detection due to their excellent luminescent properties and tunable material characteristics. However, the fabrication of high-quality, low-defect perovskite single crystals remains a significant challenge in current technologies. In this study, a modified seed crystal cooling method was used to

*通讯作者。

successfully prepare large-sized $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ single crystals with dimensions of 20×6 mm. This method avoids the generation of impurities caused by drastic fluctuations in solution composition by precisely controlling the temperature and concentration changes in the solution, which significantly enhances the size and quality of the crystals. Structural analysis and material characterization confirm that the crystal has high purity and excellent chemical stability, with the crystal structure aligning well with theoretical predictions. Photoluminescence tests show that the crystal emits blue light at 475 nm at room temperature, with a photoluminescence quantum yield as high as 99.3%, and exhibits a significant 146 nm Stokes shift. In conclusion, the preparation method proposed in this paper provides a new approach for the high-quality growth of perovskite single crystals and lays the foundation for further applications in the field of radiation detection.

Keywords

Organic-Inorganic Hybrid Perovskite, Solution Method, Photoluminescence, Radiation Detection Materials

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/>



Open Access

1. 引言

近年来, 钙钛矿材料, 特别是有机-无机杂化钙钛矿(Hybrid Organic-Inorganic Perovskites, HOIPs), 由于其独特的光电性能和可调的材料性质, 已经成为光电子器件领域的重要研究对象。钙钛矿结构最初由俄罗斯矿物学家 Perovski LA 于 1839 年发现, 随着研究的深入, 这一结构的定义得到了扩展, 涵盖了多种具有钙钛矿结构的化合物, 例如 $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) 等金属卤化物钙钛矿[1]-[4]。自 2009 年 Miyasaka 等人首次将金属卤化物钙钛矿应用于光电子化学电池中后, 钙钛矿材料的研究与应用引发了广泛关注[5]。此后, Weber 等人通过将甲基铵(MA)阳离子替代铯, 成功合成了有机-无机混合金属卤化物钙钛矿, 这一系列的发现开启了钙钛矿材料在光电和能源领域应用的新纪元[6]。钙钛矿材料以其优异的光学性能、高载流子迁移率、长载流子寿命, 以及较高的荧光产量和光谱可调性等特性, 逐渐成为发光二极管、激光器、光电探测器和辐射探测等领域的重要候选材料[7] [8]。

随着钙钛矿材料应用范围持续拓展, 钙钛矿材料在辐射探测领域依靠其优良的 X 射线和 γ 射线衰减系数以及高荧光产量呈现出广阔应用前景。钙钛矿单晶十分适合用于闪烁体辐射探测器, 其可有效地把高能射线(像 X 射线和 γ 射线)转化成可见光或紫外光, 实现高灵敏度探测[9] [10]。在此种情形下, 怎样制备出大尺寸、低缺陷且有优异光电性能的钙钛矿单晶成为推动辐射探测器技术发展的关键所在。虽然说钙钛矿材料在辐射探测方面呈现出极大潜力, 然而要将其广泛应用于实际器件, 仍存在两个急需解决的问题: (1) 提升和优化材料质量, (2) 开发和完善不同生长技术[11] [12]。正是因为钙钛矿单晶有优异的性能, 研究者们努力探索新的生长方法, 用以克服现有技术中的不足, 提高单晶的尺寸、质量以及性能[13] [14]。

在钙钛矿单晶的生长进程当中, 溶液法长久以来都被视作是最具潜力的制备方式之一。传统的溶液生长技术, 像溶液降温法、逆温结晶法以及反溶剂蒸汽辅助结晶法等, 依靠对溶液温度的把控、溶剂挥发性的改变以及过饱和度的调整, 以此来推动晶体实现有序生长。研究显示, 这些传统方法可切实降低晶界密度, 减少陷阱态, 使单晶的发光性能得到提升[15]。在块状钙钛矿晶体的生长方面, 这些方法呈现出了巨大潜力, 这是因为自身高质量和陷阱密度是提升钙钛矿材料在高性能辐射探测器件中应用的关键

所在[16]。

尽管现有的钙钛矿生长方法取得了一定的进展, 但要实现大尺寸、低缺陷、高均匀性的单晶生长, 仍然存在许多技术瓶颈。因此, 开发新的生长方法, 优化现有的生长条件, 仍是提高钙钛矿材料性能的关键方向之一。有机-无机杂化钙钛矿作为一种新型的钙钛矿材料, 展现出了比传统无机钙钛矿更为丰富的结构多样性和性能调控潜力。随着对这一领域的不断探索, 如何通过优化生长方法, 实现高性能有机-无机杂化钙钛矿单晶的制备, 已成为当前研究的热点问题。因此, 本研究通过优化的籽晶降温法, 在混合溶剂(N,N-二甲基甲酰胺:次磷酸 = 4:1)中成功制备了厘米级尺寸的 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶, 尺寸为 $20 \times 6 \text{ mm}$, 具有良好的环境友好性。该单晶在室温下表现出出色的发光性能, 其发射波长为 475 nm , 量子产率高达 99.3% , 并且具有极高的透明度和 146 nm (1.15 eV)的大斯托克斯位移。研究进一步探讨了其发光机理, 并为辐射探测领域闪烁体材料的生长方法提供了借鉴意义。

2. 实验部分

2.1. 实验材料与表征

材料: 溴化亚铜(CuBr , 98%)、四乙基溴化铵($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBr}$, 98%), N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.9%)和次磷酸(H_3PO_2 , 55% 水溶液)。所有实验试剂和溶剂均从阿拉丁公司购买, 无需进一步纯化即可使用。

表征: 使用 Brucker D8 Advance 仪器进行 X 射线衍射(XRD)测量, 该仪器配备 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) X 射线源, 2θ 范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 2° min^{-1} , 将单晶磨成粉末在室温下进行测试。X 射线光电子能谱(XPS)测量是使用配有 $\text{Al K}\alpha$ 射线($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)的美国 Thermo Scientific K-Alpha 光谱仪进行测试, 工作电压 12 kV , 全谱扫描通能为 150 eV , 步长 1 eV 。所有结合能均参考 284.6 eV 处的 C1s 中性碳峰。室温下的 PL 和 PLE 光谱是在配备连续氙气灯(450 W)作为激发源的英国 Edinburgh FLS1000 荧光分光光度计上进行的。量子产率 PLQY 由安装在 FLS1000 荧光分光光度计上的积分球记录。使用带有积分球附件的 UV-vis-NIR 分光光度计(PerkinElmer Lambda 35)在透射模式下测量吸收光谱。

2.2. 籽晶蒸发法生长 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶

$(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶是在混合溶剂中生长, 考虑到 Cu^+ , Br^- 容易被氧化, 我们采用混合溶剂 DMF 和次磷酸(DMF:次磷酸 = 4:1), 为前驱体溶液中的离子提供一个强还原性的环境[17]。溶液由四乙基溴化铵和溴化亚铜按 1:1 的摩尔比加入到溶剂中, 在 90°C 下搅拌, 完全溶解后得到含有紫色沉淀物的前驱体溶液, 如图 1a 所示。用孔径大小为 0.45 微米 的亲水性聚偏氟乙烯(PVDF)过滤器过滤, 去除未反应的杂质, 得到澄清透明的前驱体溶液, 浓度需精确控制, 以避免过高浓度析晶或过低浓度导致蒸发缓慢。将 15 mL 的前驱体溶液小心地加入到 20 mL 的小瓶当中, 在瓶顶开出 3 mm 的蒸发孔, 以此促使溶剂可挥发, 随后缓慢降低温度至 30°C , 并将温度固定在此数值下进行晶体的生长。然而经过观察, 发现溶液处于成核区时容易析出多个晶体, 致使晶体表面出现堆叠的情况, 对晶体质量产生影响, 如图 1b 所示。这种堆叠现象会让晶体的表面变得不够平整, 同时也会对晶体的尺寸以及质量造成影响, 一般这样的晶体更容易出现开裂现象, 导致性能的不稳定。为解决这一问题, 引入了籽晶法, 籽晶作为种子引导晶体生长, 避免了多核晶体的形成, 减少了杂晶以及堆叠现象。通过选取高质量籽晶, 避免了溶液中的晶体堆积, 提高了晶体的形貌以及质量, 如图 1c 所示。尽管籽晶的引入改善了晶体质量, 但仍存在一些问题。在蒸发的过程中, 我们要尽量控制溶剂的挥发速率, 但是如果在保鲜膜上的孔洞数量过少, 溶液中次磷酸的消耗会比 DMF 过快。溶液中次磷酸的存在是为了给前驱体溶液提供一个强还原性的环境, 其过多消耗会导致溶液环境缺乏足够的还原性。而此时溶液中仍然存在容易被氧化的 Cu^+ 和 Br^- , 这种不平衡的环境会引发溶液的颜色变化, 从透明无色转变为绿色, 显著影响晶体的质量, 如图 1d 所示。令人矛盾的问题是当

把保鲜膜上的蒸发孔洞开的过多时, 溶剂挥发的速率过快, 这会导致晶体生长过快, 进而使晶体的质量下降, 这些问题使单纯依赖蒸发法难以得到完美的晶体。

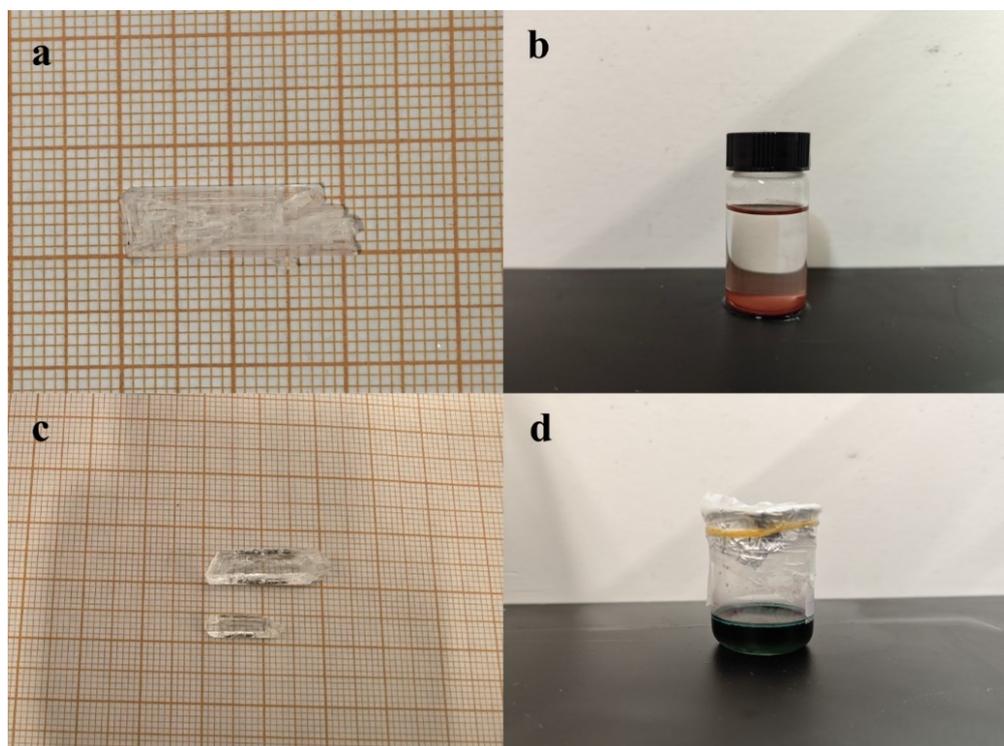


Figure 1. a. Crystal grown by the evaporation method; b. Precursor solution after complete dissolution; c. Crystal grown by the seed crystal evaporation method; d. Solution color change

图 1. a. 蒸发法生长的晶体图; b. 完全溶解后的前驱体溶液图; c. 籽晶蒸发法生长的晶体图; d. 溶液颜色变化图

2.3. 籽晶降温法生长 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶

为了解决蒸发法里溶剂挥发速率不稳定、成核区析出多晶的缺陷, 本研究采用了降温籽晶法生长 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶。通过对温度和溶度的精确控制, 在封闭容器中提供一个更加均匀和可控的晶体生长环境, 与蒸发法相比, 降温籽晶法能够有效避免溶液成分剧烈波动, 减少杂质和缺陷的产生。前期步骤与蒸发法相近, 通过搅拌和加热使前驱体溶液完全溶解, 过滤后得到 1.25 M 的前驱体溶液, 并使用保鲜膜密封瓶口, 确保溶剂不被外界污染。随后在 24 小时之内将溶液缓慢降温到 50°C, 并在 50°C 下稳定一段时间, 之后以每天 1°C 的速率开始降温, 使溶液的状态从溶解区逐渐过渡到成核区。然而随着温度的降低, 溶液在 35°C 时会析出大量白色多晶粉末, 而非单个晶体。这个现象证明此时溶液的状态已经处于过溶解度曲线之上, 位于成核区, 可以推测出此类化合物 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 在成核区时很难单独析出质量较高的单晶, 因此引入籽晶来诱导晶体生长是至关重要的。在实验中, 观察到籽晶进入溶液后具有明显的生长趋势, 推测该材料的生长区在低温区域的温度区间过大。通过进一步实验并调整温度, 最终确定将籽晶加入溶液的最佳温度为 45°C。在此温度下, 晶体开始出现缓慢溶解的趋势, 而籽晶的溶解对于引导晶体的有序生长具有重要意义, 可以提供有序的晶格结构, 有助于溶质沿籽晶表面有序沉积, 促进晶体的定向生长。通过缓慢降温(0.5°C/天), 两周后得到最大尺寸为(20 × 6 mm)的单晶, 可以很明显的观察到晶体在质量和尺寸上得到了显著的提升, 晶体在自然光下呈现无色透明的状态, 这可以在极大程度上减少光输出损失, 如图 2 所示。

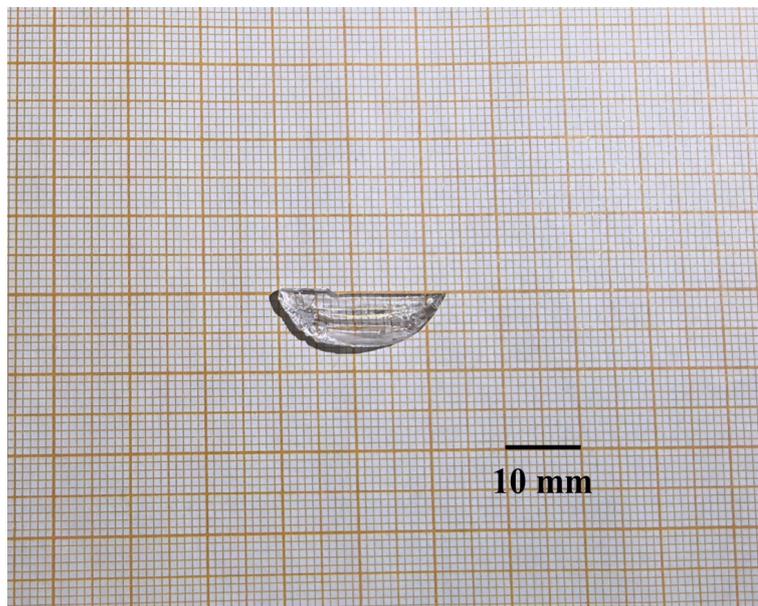


Figure 2. Crystal grown by the seed crystal cooling method
图 2. 籽晶降温法生长的晶体图

2.4. 籽晶的引导作用机制

为更深入理解籽晶在晶体生长中的作用机制, 我们从晶体成核热力学与动力学角度进行分析。在溶液中引入籽晶能够大幅降低晶体成核的能垒, 使成核更容易发生。籽晶表面的存在提供了一个异质成核的平台, 相比溶液中均相成核需要新形成完整晶核而言, 籽晶表面成核所需克服的界面自由能更低。因此, 在相同过饱和度下, 异质成核所需的临界过饱和度和形核功往往更低。这意味着晶体更倾向于在籽晶表面优先形核生长, 而不在溶液中自发产生新晶核。籽晶有效充当了形核核心, 其存在降低了形核所需的表面创造能量, 使晶体可以在更低驱动力下开始生长。此外, 当籽晶与待生长晶体具有相同或相近的晶格结构时, 新沉积的晶体可以在籽晶表面外延式生长, 达到良好的晶格匹配。这种晶格匹配使新生长层与籽晶之间的错配应变最小化, 界面处的结合更牢固。当籽晶提供的晶面与待生长晶体的晶格常数高度匹配时, 晶核在该表面易于铺展成小接触角, 降低了实际形核能垒。对于 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 这类层状晶体, 籽晶选用同种材料的小晶体, 其晶格参数完全一致, 确保了沿籽晶表面各方向的生长具有最低的界面能障碍, 从而稳定诱导晶体沿相同取向继续生长。

籽晶除了降低成核能垒, 还起到形核位置控制的作用——引导晶体在特定位置和取向上生长, 从而避免溶液中随机产生过多晶核。上述实验表明, 在未使用籽晶时, 过饱和溶液进入成核区容易析出多个晶核, 导致生成多个晶体相互堆叠, 晶面不平整, 晶体尺寸和质量下降。通过引入籽晶作为种子, 只让晶体在籽晶处形核生长, 可以有效抑制溶液中的随机成核, 避免多核晶体和杂晶的形成。籽晶诱导使生长集中在单个晶胚上, 防止了晶体间相互干扰和竞争生长, 提升了最终单晶的完整性和品质。综上所述, 籽晶通过降低异质形核能垒和提供晶格匹配的模板, 使晶体更易于在其表面成核, 并将生长限制在预定位置和取向上, 达到定向诱导生长的作用。

3. 结果与讨论

通过对 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 晶体生长的流程和方法进行优化, 发现籽晶降温法相较于蒸发法能更精确地控制晶体生长过程, 避免了溶液成分剧烈变化导致的杂质生成。降温过程中, 溶剂挥发的稳定性也得到

了控制, 有效提高了晶体的质量。此外, 温度和浓度的缓慢变化为晶体的有序生长提供了充足的时间, 有助于获得更高质量的单晶, 对此晶体进行了后续一系列测试。

3.1. $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 晶体结构分析

$(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 晶体结构属于单斜晶格, 空间群为 $P2_1/c$, 晶格参数为 $a=8.25810(10)$ Å、 $b=13.5763(2)$ Å、 $c=10.8947(2)$ Å、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=96.5180(10)^\circ$ 和 $\gamma=90^\circ$, 详细的晶体学数据见表 1。图 3a 显示了 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 的晶体结构, 晶体学单元由两个 $[C_8H_{20}N]^+$ 配体、两个 Cu^+ 离子和四个 Br^- 离子组成。每两个相邻的 Cu^+ 离子与四个 Br^- 离子配位, 从而构成菱形准平面结构的 $[Cu_2Br_4]^{2-}$ 二聚体, 该二聚体有着两个 Br 位点和一个 Cu 位点, 如图 3b 所示。在这种结构下, $[Cu_2Br_4]^{2-}$ 二聚体被图 3c 中的大体积有机阳离子 $[C_8H_{20}N]^+$ 隔开, 成为了一个完全孤立的单元, 从而产生高度有序的 0D 结构。0D 结构的特性与疏水性阳离子使材料实现固有的高稳定性和低缺陷密度。

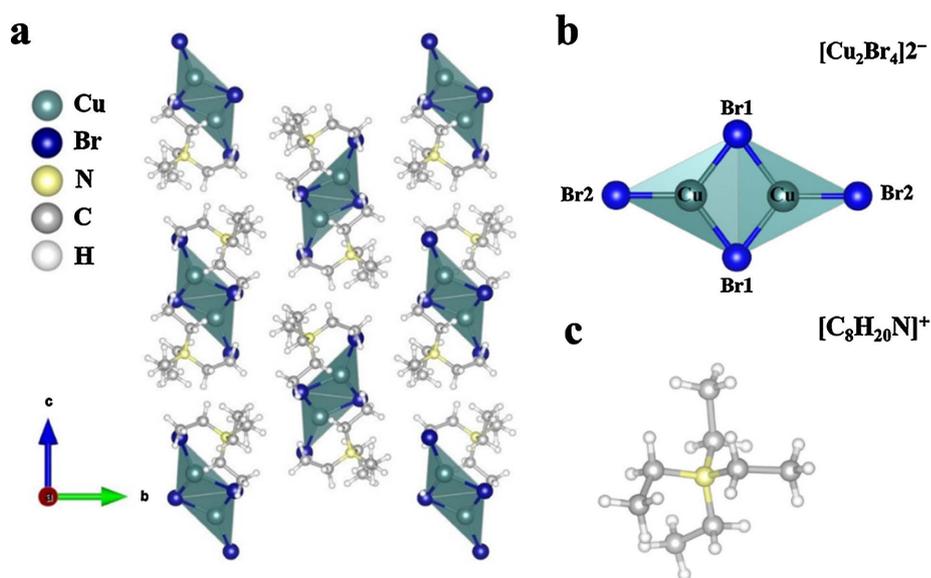


Figure 3. a. Crystal structure diagram of $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ single crystal; b. Structural schematic of $[Cu_2Br_4]^{2-}$; c. Structural schematic of $[C_8H_{20}N]^+$

图 3. a. $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶晶体结构图; b. $[Cu_2Br_4]^{2-}$ 结构示意图; c. $[C_8H_{20}N]^+$ 结构示意图

Table 1. Crystal structure data of $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$

表 1. $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 晶体结构数据

Identification code	38-CR-20241212C_auto
Empirical formula	$(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$
Formula weight	353.61
Temperature/K	100.00 (10)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a/Å	8.25810 (10)
b/Å	13.5763 (2)
c/Å	10.8947 (2)

续表

$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	96.5180 (10)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	1213.56 (3)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.935
μ/mm^{-1}	9.880
F(000)	696.0
Crystal size/ mm^3	$0.29 \times 0.23 \times 0.2$
Radiation	Cu K α ($\lambda = 1.54184$)
2θ range for data collection/ $^\circ$	10.452 to 147.72
Index ranges	$-9 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 16, -13 \leq l \leq 13$
Reflections collected	9173
Independent reflections	2423 [$R_{\text{int}} = 0.0782, R_{\text{sigma}} = 0.0456$]
Data/restraints/parameters	2423/0/114
Goodness-of-fit on F^2	1.108
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0469, wR_2 = 0.1363$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0471, wR_2 = 0.1366$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	1.54/-0.92

3.2. X 射线衍射分析

生长出 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 晶体的 X 射线衍射(XRD)图谱如图 4 所示。从光谱图中可以明显看出材料的衍射信号峰有较高的强度,并具有低噪声背景的特征。与基于晶体结构数据模拟得到的衍射图谱相对比,

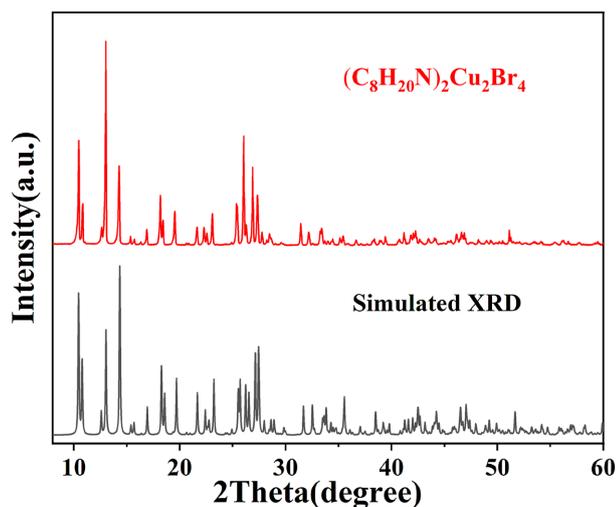


Figure 4. Experimental and simulated XRD patterns of $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$
图 4. $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 的实验与模拟 XRD 图谱

衍射峰的位置和强度高度一致, 未观察到任何明显的杂峰或非特征性峰, 表明该材料的晶体结构与理论预测相符, 符合具有 $P2_1/c$ 空间群的单斜晶相 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 晶体结构, 进一步证明该材料具有较高的相纯度, 未检测到其他杂质的存在。

3.3. X 射线光电子能谱分析

为了研究 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶的化学性质, 我们对材料进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 其结果如图 5 所示。图 5a 展示了该材料的 XPS 全谱图, 在图中检测到了 Cu、N、C 和 Br 四个元素的相关信号峰, 符合 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶的化学组成。位于 931.9 和 951.7 eV 的两个光学结构分别对应于 $Cu^+ 2p_{3/2}$ 和 $Cu^+ 2p_{1/2}$ 的特征峰(图 5b), 证明了 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 中的 Cu 离子为一价状态, 并未被氧化[18]。

3.4. $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 光学性能分析

随后我们在室温下研究了 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 的光学特性。图 6 展示了晶体在不同紫外线激发下晶体的发光图像, $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶在 254 nm 和 356 nm 的紫外辐射条件下表现出不同的光致发光效应。在 356 nm 的紫外光照射下, 晶体展现出较为温和的蓝色发光, 发光强度较弱。而在 254 nm 紫外光照射下, 晶体的蓝色发光显著增强, 发光更为明亮。这种在不同紫外激发下表现出发光强度的差异, 可能与激发波长的变化而引起的电子能级跃迁及激发态的稳定性有问题。较短波长激发下, 材料可能会经历更高能

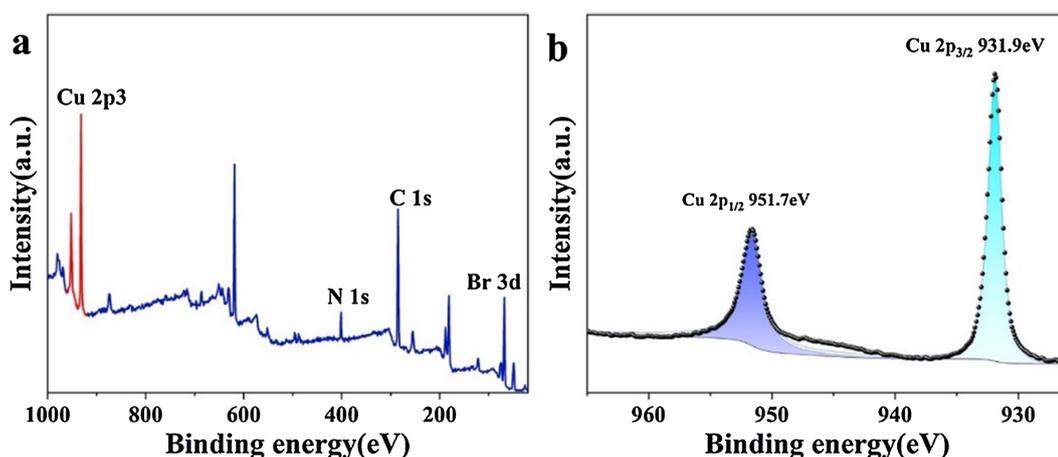


Figure 5. a. XPS spectrum of $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ single crystal; b. High-resolution XPS spectrum of Cu 2p in $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ single crystal

图 5. a. $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶的 XPS 光谱; b. $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶中 Cu 2p 的高分辨 XPS 谱

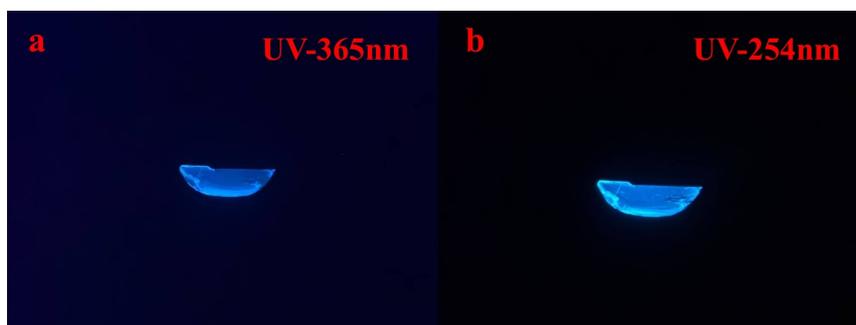


Figure 6. a. Luminescence image of $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ single crystal under 365 nm ultraviolet excitation; b. Luminescence image of $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ single crystal under 254 nm ultraviolet excitation

图 6. a. 365 nm 紫外线激发下的 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶发光图; b. 254 nm 紫外线激发下的 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 单晶发光图

量的激发, 导致更强的光致发光效应。

为了进一步揭示光致发光机理, 首先测试了 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 晶体的紫外光吸收光谱, 该吸收光谱在室温下有两个明显的吸收峰, 分别是 281 nm 和 324 nm, 如图 7a 所示。如图 7b, 根据光吸收边的起始点估计 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶的带隙为 4.29 eV, 具有大基本带隙, 与 0D 电子结构的特征相符合。在图 7c 中, 记录了 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶的光致发光激发(PLE)光谱和光致发光(PL)光谱, $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶在 PLE 光谱中于 329 nm 处具有最强的激发峰。在 329 nm 的激发下, 该化合物显示出峰值在 475 nm 的强烈蓝光单带发射, 与图 6 中的蓝光一致。在 PL 峰的位置, 发现该闪烁体的 PL 信号与图 7a 中紫外吸收光谱中的吸收边相比, 出现了明显的偏移, 并且 PL 光谱也具有较宽的峰信号, 这是自陷激子的特征, 是由电子-声子耦合导致的光致晶格畸变引起的[19]。紫外吸收光谱的低能吸收边缘(约 3.38 eV)与图 7c 中的 PLE 带边(约 3.4 eV)相似, 所以将约 324 nm 处的低能吸收峰归因于激子吸收, 而额外的高能吸收峰(约 281 nm)则归因于带边吸收[20]。此外, 我们还观察到该晶体具有 146 nm (1.15 eV)的大斯托克斯位移, 说明在晶体发光过程中几乎没有自吸收。这一现象的起源与其独特的材料结构密切相关, 材料的 0D 结构和自陷激子效应显著降低了激子的能量, 使得发射光的能量明显低于吸收光。由于材料具有强的电子局域化特性, 激发态的电子与空穴在复合过程中局限在局部区域内, 无法自由运动, 从而导致了发光过程中能量的损失, 表现为较长的斯托克斯位移。此外, 晶体中的光致晶格畸变也对能量损失起到了一定作用,

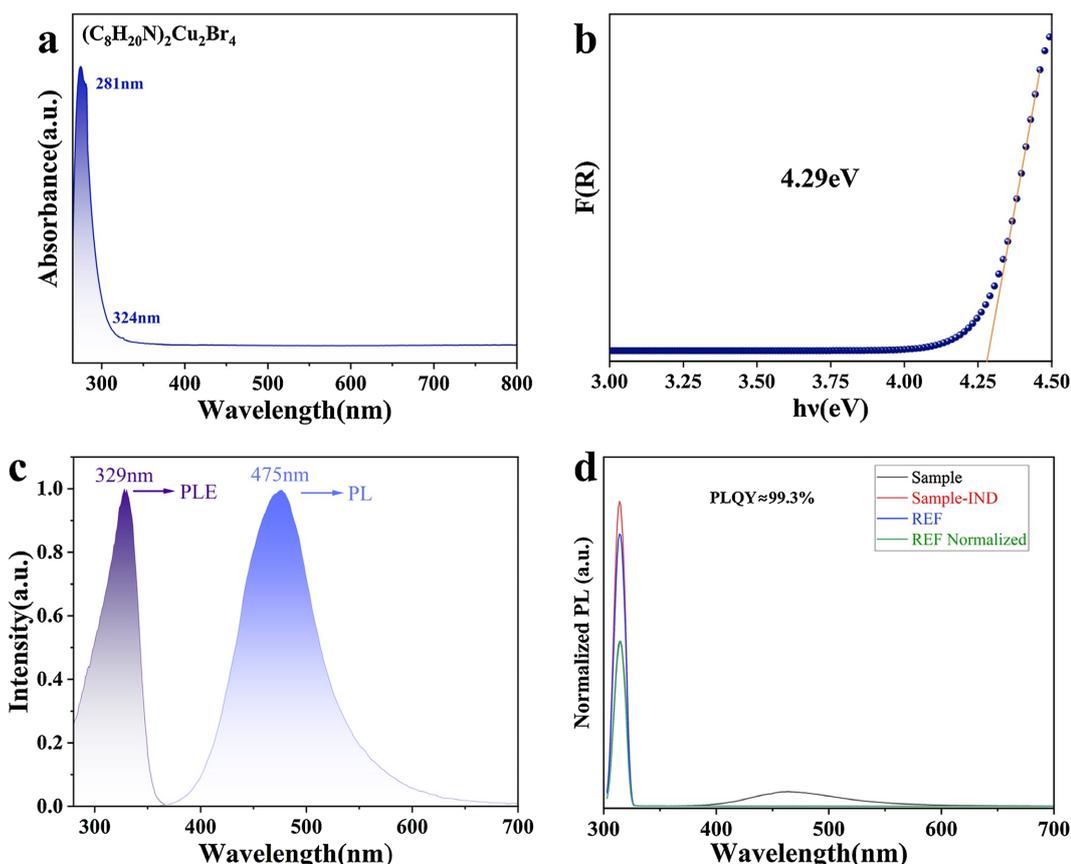


Figure 7. a. UV-Vis absorption spectrum of $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ single crystal; b. The Tauc plot of $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ single crystal; c. Photoluminescence excitation (PLE) spectrum and photoluminescence (PL) spectrum of $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ single crystal; d. PLQY measurement diagram of $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ single crystal

图 7. a. $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶的紫外吸收光谱; b. $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶的 Tauc 图; c. $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶的 PLE 光谱和 PL 光谱; d. $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶的 PLQY 测量图

尤其是在激发过程中, 晶格振动(声子)与电子的相互作用进一步加剧了这一效应。这种自陷激子机制解释了 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 在光致发光过程中几乎没有自吸收现象, 并且具有较大的能量偏移。通过紫外光吸收光谱的分析, 可以看出该材料在吸收和发射之间存在明显的能量差异, 这进一步证明了大斯托克斯位移的存在并与材料的电子结构紧密相连。并且该晶体的粉末在室温下表现出 99.3% 的高光致发光量子产率(图 7d), 而晶体强烈的发光归因于 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 的 0D 晶体结构中由强电荷局域化引起的自陷激子(STE), 高光致发光量子产率证明此材料在辐射探测领域有着很大潜力。

4. 总结

本研究通过对 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 晶体生长的流程和方法进行优化, 采用籽晶降温法成功获得了尺寸可达 $20 \times 6 \text{ mm}$ 的高质量钙钛矿单晶。与蒸发法相比, 该方法通过密封缓慢降温, 有效避免了溶液成分的剧烈波动, 从而减少了杂质的生成。同时籽晶的引入也解决了该材料在成核区有过多晶体堆叠的问题, 确保了更为均匀的晶体生长。通过对晶体结构的解析和一系列表征, 均验证了该晶体具有优异结构、高纯度以及稳定的化学性。并且该晶体独特的 0D 结构与疏水性阳离子的引入使材料实现固有的高稳定性和低缺陷密度。 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶表现出显著的蓝光发射, 发光波长为 475 nm, 且具有高达 99.3% 的光致发光量子产率和 146 nm 的大斯托克斯位移, 表现出优异的发光性能, 证明其在辐射探测领域具有巨大的潜力。

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(SKLIPIR1810)、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

- [1] Liu, Y., Yang, Z. and Liu, S. (2017) Recent Progress in Single-Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications. *Advanced Science*, **5**, Article 1700471. <https://doi.org/10.1002/adv.201700471>
- [2] MØLLER, C.K. (1958) Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides. *Nature*, **182**, 1436-1436. <https://doi.org/10.1038/1821436a0>
- [3] Haque, M.A., Sheikh, A.D., Guan, X. and Wu, T. (2017) Metal Oxides as Efficient Charge Transporters in Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article 1602803. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602803>
- [4] Liu, Z., Mi, Y., Guan, X., Su, Z., Liu, X. and Wu, T. (2018) Morphology-Tailored Halide Perovskite Platelets and Wires: From Synthesis, Properties to Optoelectronic Devices. *Advanced Optical Materials*, **6**, Article 1800413. <https://doi.org/10.1002/adom.201800413>
- [5] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, T. (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [6] Weber, D. (1978) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-System mit Kubischer Perowskitstruktur/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **33**, 1443-1445. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1214>
- [7] Liu, Y., Dong, Q., Fang, Y., Lin, Y., Deng, Y. and Huang, J. (2019) Fast Growth of Thin MAPBI₃ Crystal Wafers on Aqueous Solution Surface for Efficient Lateral-Structure Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article 1807707. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807707>
- [8] Wang, Y., Gao, M., Wu, J. and Zhang, X. (2019) Metal Halide Perovskite Photodetectors: Material Features and Device Engineering. *Chinese Physics B*, **28**, Article 018502. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/28/1/018502>
- [9] McGregor, D.S. (2018) Materials for Gamma-Ray Spectrometers: Inorganic Scintillators. *Annual Review of Materials*

- Research*, **48**, 245-277. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070616-124247>
- [10] Yao, Q., Li, J., Li, X., Zheng, X., Wang, Z. and Tao, X. (2022) High-Quality Cs₃Cu₂I₅ Single-Crystal Is a Fast-Decaying Scintillator. *Advanced Optical Materials*, **10**, Article 2201161. <https://doi.org/10.1002/adom.202201161>
- [11] Ling, Y., Tan, L., Wang, X., Zhou, Y., Xin, Y., Ma, B., *et al.* (2017) Composite Perovskites of Cesium Lead Bromide for Optimized Photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 3266-3271. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01302>
- [12] Du, W., Zhang, S., Shi, J., Chen, J., Wu, Z., Mi, Y., *et al.* (2018) Strong Exciton-Photon Coupling and Lasing Behavior in All-Inorganic CsPbBr₃ Micro/nanowire Fabry-Pérot Cavity. *ACS Photonics*, **5**, 2051-2059. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b01593>
- [13] Gao, Y., Zhao, L., Shang, Q., Zhong, Y., Liu, Z., Chen, J., *et al.* (2018) Ultrathin CsPbX₃ Nanowire Arrays with Strong Emission Anisotropy. *Advanced Materials*, **30**, Article 1801805. <https://doi.org/10.1002/adma.201801805>
- [14] Liu, Z., Li, Y., Guan, X., Mi, Y., Al-Hussain, A., Ha, S.T., *et al.* (2019) One-Step Vapor-Phase Synthesis and Quantum-Confined Exciton in Single-Crystal Platelets of Hybrid Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**, 2363-2371. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00777>
- [15] 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. <https://doi.org/10.1002/inf2.12325>
- [16] Xia, M., Xie, Z., Wang, H., Jin, T., Liu, L., Kang, J., *et al.* (2023) Sub-Nanosecond 2D Perovskite Scintillators by Dielectric Engineering. *Advanced Materials*, **35**, Article 2211769. <https://doi.org/10.1002/adma.202211769>
- [17] Yao, Q., Li, J., Li, X., Ma, Y., Song, H., Li, Z., *et al.* (2023) Achieving a Record Scintillation Performance by Micro-doping a Heterovalent Magnetic Ion in Cs₃Cu₂I₅ Single-Crystal. *Advanced Materials*, **35**, Article 2304938. <https://doi.org/10.1002/adma.202304938>
- [18] Mo, X., Li, T., Huang, F., Li, Z., Zhou, Y., Lin, T., *et al.* (2021) Highly-Efficient All-Inorganic Lead-Free 1D CsCu₂I₃ Single Crystal for White-Light Emitting Diodes and UV Photodetection. *Nano Energy*, **81**, Article 105570. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105570>
- [19] Hunyadi, M., Samu, G.F., Csige, L., Csík, A., Buga, C. and Janáky, C. (2022) Scintillator of Polycrystalline Perovskites for High-Sensitivity Detection of Charged-Particle Radiations. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article 2206645. <https://doi.org/10.1002/adfm.202206645>
- [20] Su, B., Jin, J., Han, K. and Xia, Z. (2022) Ceramic Wafer Scintillation Screen by Utilizing Near-Unity Blue-Emitting Lead-free Metal Halide (C₈H₂₀N)₂Cu₂Br₄. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article 2210735. <https://doi.org/10.1002/adfm.202210735>