

γ -CuI 晶体的发光衰减时间和对 X 射线的能量响应

李锋锐¹, 顾 牡¹, 何 徽², 畅里华², 温伟峰², 李泽仁², 陈 亮³, 刘金良³,
欧阳晓平³, 刘小林¹, 刘 波¹, 黄世明¹, 倪 晨¹

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092; 2. 中国工程物理研究院 流体物理研究所, 绵阳 621900; 3. 西北核技术研究所 强脉冲辐射环境模拟与效应国家重点实验室, 西安 710024)

摘 要: 采用溶剂蒸发法生长出透明的带隙宽度为 2.96 eV 的 γ -CuI 晶体。在紫外光激发下, 该晶体在 410、430 nm 处分别呈现有近带边发射峰, 另在 720 nm 附近还出现一个与样品碘缺陷有关的宽发射带。经碘退火后, 样品 720 nm 发射带被基本抑制, 而在 420 nm 处出现了一个更强的近带边发射峰。使用扫描相机分别测量了 γ -CuI 晶体各发射峰(带)的衰减时间谱, 其中近带边发射峰的发光衰减时间常数均在数十皮秒量级, 表明 γ -CuI 晶体具有极快的时间响应特性; 而 720 nm 发射带的发光衰减时间常数主要在数十纳秒量级。X 射线激发下, γ -CuI 晶体具有 435 nm 近带边发射峰和 680 nm 发射带, 其近带边发射对 X 射线能量响应的测量结果表明, 当 $E_X < 49.1$ keV 时, γ -CuI 晶体闪烁光快分量对 X 射线的探测效率相对较高。

关 键 词: γ -CuI 晶体; 超快闪烁体; 衰减时间; 能量响应

中图分类号: O734 文献标识码: A

Fluorescent Decay Time and Energy Response of γ -CuI Crystal

LI Feng-Rui¹, GU Mu¹, HE Hui², CHANG Li-Hua², WEN Wei-Feng², LI Ze-Ren², CHEN Liang³, LIU Jin-Liang³,
OUYANG Xiao-Ping³, LIU Xiao-Lin¹, LIU Bo¹, HUANG Shi-Ming¹, NI Chen¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Material & Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 3. State Key Laboratory of Intense Pulsed Radiation Simulation and Effect, and Radiation Detection Research Center, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: γ -CuI crystal was prepared by using slow solvent evaporation method. The optical transmission spectrum reveals that the crystal is transparent with band gap of 2.96 eV. Two near-band-edge emission peaks are located at 410 nm, 430 nm, and an iodine related defect emission band near 720 nm of the crystal appear under UV excitation. The emission band near 720 nm can be suppressed by iodine annealing, while a new and relative strong near-band-edge emission peaked at 420 nm appears. Decay times of emission peaks and band of γ -CuI crystals were measured by using streak camera. The results show that the decay times of all near-band-edge emission peaks are tens of picosecond, which indicates that γ -CuI crystal is one of the fastest scintillators, but the decay time of the emission band near 720 nm is mainly tens of nanosecond. γ -CuI crystal presents a near-band-edge emission peaked at 435 nm and a broad emission band near 680 nm under X-ray excitation. The energy response of the near-

收稿日期: 2016-04-18; 收到修改稿日期: 2016-06-20

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项项目(2011YQ13001902); 国家自然科学基金(11475128, 91022002, 11375129)
Significant National Special Project of the Ministry of Science and Technology of China for Development of Scientific Instrument and Equipment (2011YQ13001902); National Natural Science Foundation of China (11475128, 91022002, 11375129)

作者简介: 李锋锐(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: lifengrui@outlook.com

通讯作者: 顾 牡, 教授. E-mail: mgu@tongji.edu.cn

band-edge emission to X-ray shows that the emission has a relatively high response to X-ray when the X-ray energy is less than 49.1 keV.

Key words: γ -CuI crystal; ultrafast scintillator; decay time; energy response to X-ray

伽玛碘化亚铜(γ -CuI)是一种 p 型宽禁带半导体,其禁带宽度约为 3.1 eV^[1],可应用于有机场效应管、太阳能电池和透明双异质结二极管等^[2]。2002 年, Derenzo 等^[3]发现在 X 射线激发下, γ -CuI 粉末闪烁成分在 420~430 nm 的发光衰减时间仅为 130 ps, 从而使其成为已知最快的无机闪烁材料之一,在超高计数率和超快时间响应的辐射测量中具有独特的应用价值。

发光衰减时间是考察闪烁材料能否适用于超高计数率等辐射测量的重要参量,这一参量常会随材料的形态而发生变化,如: ZnO 微米带与 ZnO 块状晶体处于 380 nm 发射峰的发光衰减时间就存在很大的差异^[4]; γ -CuI 不同微粒形态的发光和发光衰减时间也有很大的不同^[3, 5-6],这与样品中缺陷态的差异有关。就应用而言,闪烁晶体是闪烁材料各种形态中最为重要的一种,而其闪烁性能常与粉末等存在差异,由于 γ -CuI 晶体较难生长,对于 γ -CuI 晶体的发光衰减时间至今尚未见报道。

闪烁材料对 X 射线的能量响应直接关系到其辐射探测器件对不同能量 X 射线测量的灵敏度,由于不同能量的 X 射线与物质相互作用、能量传递过程以及受缺陷态影响等的差异,其发光强度与 X 射线的能量常会呈非线性变化,因此值得深入研究。

本工作采用溶剂蒸发法制备 CuI 晶体,通过 X 射线衍射(XRD)和 X 射线能量色散谱分析(EDS)分别测量 CuI 晶体的结构以及铜与碘的摩尔比;采用透射和光致发射光谱等分别表征样品的透射性能、禁带宽度和发射光谱;通过扫描相机测量样品各发光峰的发光衰减时间,并采用 X 射线能量响应测量装置表征样品快发光成分对 X 射线的能量响应。

1 实验方法

1.1 CuI 晶体的制备与退火

以乙腈为溶剂,采用溶剂蒸发法制备 CuI 晶体,实验所用 CuI 原料和乙腈购自国药集团上海化学试剂有限公司,分析纯。将一定量的 CuI 原料加入乙腈,对溶液进行搅拌使其得以充分溶解,然后将过滤后的溶液移入烧杯,将烧杯进行部分密封,然后将其放入培养箱,培养箱温度设在 45~55℃之间,

用以调控溶剂的蒸发速率,晶体的生长周期约为 20 d,详细的生长工艺同文献[7]。

称取 0.05 g 的碘放入釜中作为碘源,将 CuI 晶体放入釜中,密封后用机械泵抽真空,然后在 250℃下保温 3 h,由此得到碘退火的 CuI 晶体样品。

1.2 样品表征

在丹东浩元生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪上测量样品的 XRD 图谱。在 Philips 公司生产的 XL-30 FEG 型扫描电子显微镜平台配备的能量弥散的 X 射线分析仪(EDAX)上进行 EDS 分析。在 JASCO 公司生产的 V-570 型分光光度计上测试样品的透射光谱。在上海复享光学生产的 PG2000-Pro-Ex 型光谱仪上测试样品的光致发光光谱(PL),测量时激发光波长设为 365 nm。在自制的 X 射线激发发射谱仪上测试样品的 X 射线激发发射谱(XEL),其中 X 射线源为上海核子医用仪器厂生产的 F30-III 移动式 X 射线机,实验采用的工作电压为 80 kV,工作电流约 4 mA;单色仪采用国产卓立汉光的 SBP-300 平面光栅单色仪;光电倍增管采用 Hamamatsu 公司生产的 PMTH-S1-CR131 型侧窗式光电倍增管,工作电压为 800 V。

在中国工程物理研究院流体物理研究所研制的“皮秒时间分辨率变像管扫描相机”上测试发光衰减时间谱,即用超短脉冲激光激发样品,样品受激后所发出的光经滤色片滤色及透镜聚焦后被投射到扫描相机的光阴极上,光阴极将光子转换成电子,电子束经阳极加速、偏转、信号放大后,被 CCD 相机采集,得到扫描条纹图像,通过图像处理得到发光强度随时间变化曲线。测量装置的示意图如图 1 所示。实验中激发光源采用 EKSPLA 公司生产的 PL3140 系列锁模皮秒 Nd:YLF 激光器,激发波长经三倍调频至 351 nm,脉冲宽度约为 10 ps;滤色片由上海兆九光电公司生产,具体规格见表 1;聚焦透镜采用 Nikon 公司生产的 AF-S DX 尼克尔微距镜头(40 mm f/2.8)。

闪烁晶体对 X 射线能量响应的测试装置如图 2 所示。X 射线由 Philips 公司生产的 X'Unique II 型 X 射线荧光仪产生,输出能量范围为 10~100 keV,为了获得不同能量的 X 射线,实验中分别选用 Fe、Cu、Ge、Zr、Ag、Sn、Nd、Dy、W、Au 等不同靶

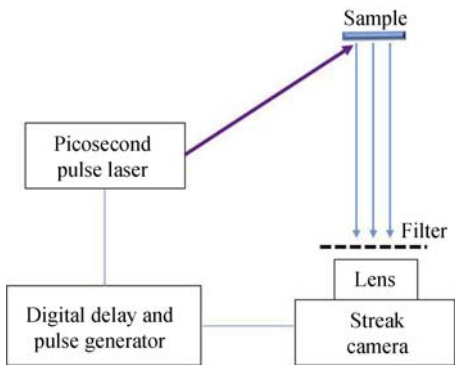


图 1 发光衰减时间测试示意图
Fig. 1 Measurement schematic of decay time

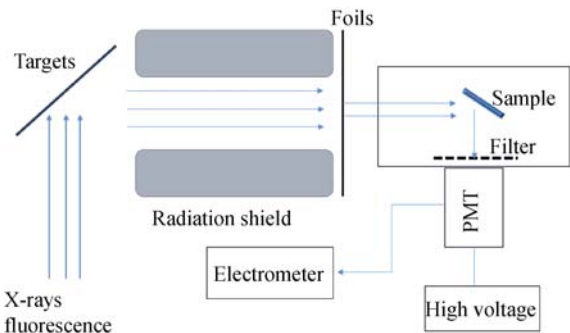


图 2 X 射线能量响应测试装置示意图
Fig. 2 Measurement schematic of energy response to X-ray

材, 并采用多吸收片组合进行滤波, 以提高 X 射线的单色性, 表 2 为采用不同靶材所得 X 射线的平均能量 E_X 。X 射线的源强采用电离室监测, CuI 晶体对不同能量 X 射线激发的光输出计算方法同文献 [8]。放置在样品和光电倍增管之间的滤色片仅允许波长范围为 400~450 nm 的发射光通过, 滤色片的具体参数见表 1。

2 结果与讨论

所生长 CuI 晶体的 XRD 图谱如图 3(a)所示, 其

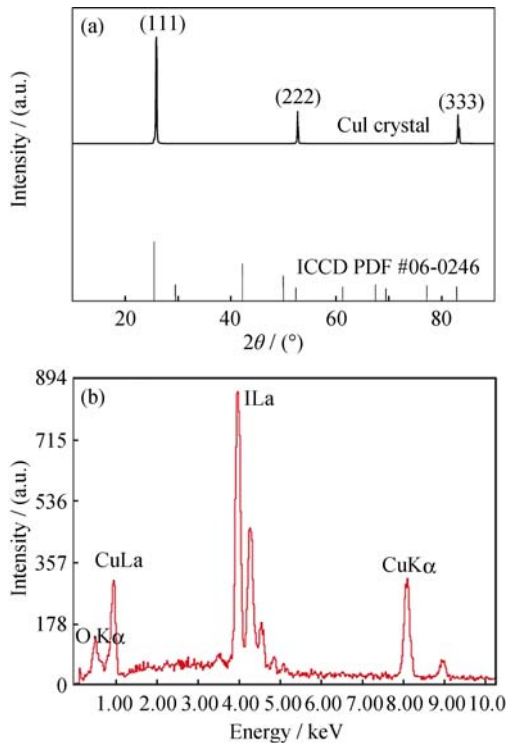


图 3 CuI 晶体的 XRD 图谱(a)和 EDS 谱(b)
Fig. 3 XRD (a) and EDS (b) patterns of CuI crystal

测试面为晶体的最大暴露面, 图中的衍射峰分别与标准卡(ICCD PDF 06-0246)中具有闪锌矿结构的 γ -CuI 晶体的(111)、(222)和(333)面衍射峰一致, 未发现其它杂峰。图 3(b)是 γ -CuI 晶体的 EDS 谱, 实验生长的 γ -CuI 晶体铜与碘的摩尔比约为 1.08, 表明晶体相对缺碘。

γ -CuI 晶体的透射光谱如图 4 所示, 被测样品的厚度为 1 mm, 从透射曲线来看, 样品的透明性较好, 当波长处于 417 nm 附近时, 谱图呈现一陡峭的吸收边, 对 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 做切线拟合, 可得样品的带隙宽度约 2.96 eV(见插图), 这与水热法生长的 γ -CuI 晶体的禁带宽度基本一致^[9]。

表 1 滤色片规格
Table 1 Type of filters

Emission	410 nm	420 nm	430 nm	720 nm	400~450 nm
Model	BP410-10K	BP420-10K	BP430-10K	BP740-280K	Non-standard part
Peak wavelength/nm	411	423	431	750	424
FWHM/nm	10	10	10	280	50
Transmittance/%	65	72	72	72	89

表 2 不同靶材对应的 X 射线平均能量
Table 2 Average energy of X-ray emitted by different targets

Target	Fe	Cu	Ge	Zr	Ag	Sn	Nd	Dy	W	Au
E_X/keV	6.7	8.1	10.4	16.7	23.5	26.9	39.5	49.1	63.0	73.0

γ -CuI 晶体的光致发射光谱如图 5(a)所示, 样品除在 410 nm 和 430 nm 处分别呈现有激子发光^[10]和施主-受主对发光^[11]外, 还在 720 nm 附近处出现一个发光强度较强的发射带, 该发光带与样品缺碘有关^[12]。

运用中国工程物理研究院流体物理研究所研制的“皮秒时间分辨率变像管扫描相机”, 在单触发模式下, 选取相应的滤色片, 分别测量了 γ -CuI 晶体 410、430 和 720 nm 发射峰(带)的扫描条纹, 经图像处理得到各发射峰(带)的衰减时间曲线如图 5(b~d)所示, 相应的发光衰减时间如表 3 所列, 从表 3 可以看到, γ -CuI 晶体近带边发射的衰减时间均很快, 而与碘缺陷有关的长波段发光衰减时间相对较慢。Das 等^[5]和 Saha 等^[6]曾分别研究 CuI 微米晶和纳米晶的发光和发光衰减时间, 对比发现无论是 CuI 微米晶和纳米晶之间还是与本研究的块晶, 其发光谱型和

发光衰减时间都存在差异, 表明 γ -CuI 晶体与微粒的发光衰减时间并不一致。

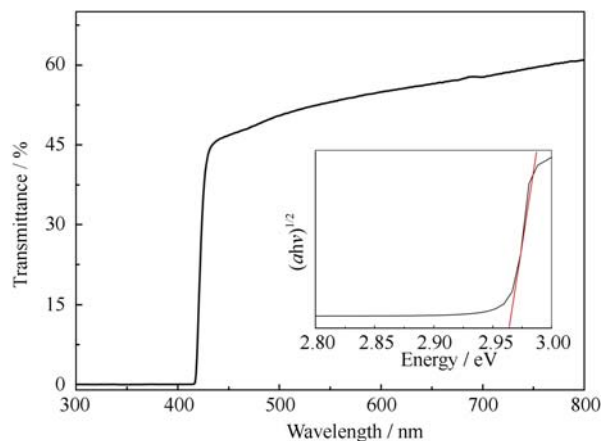


图 4 γ -CuI 晶体的透射光谱

Fig. 4 Transmission spectrum of γ -CuI crystal

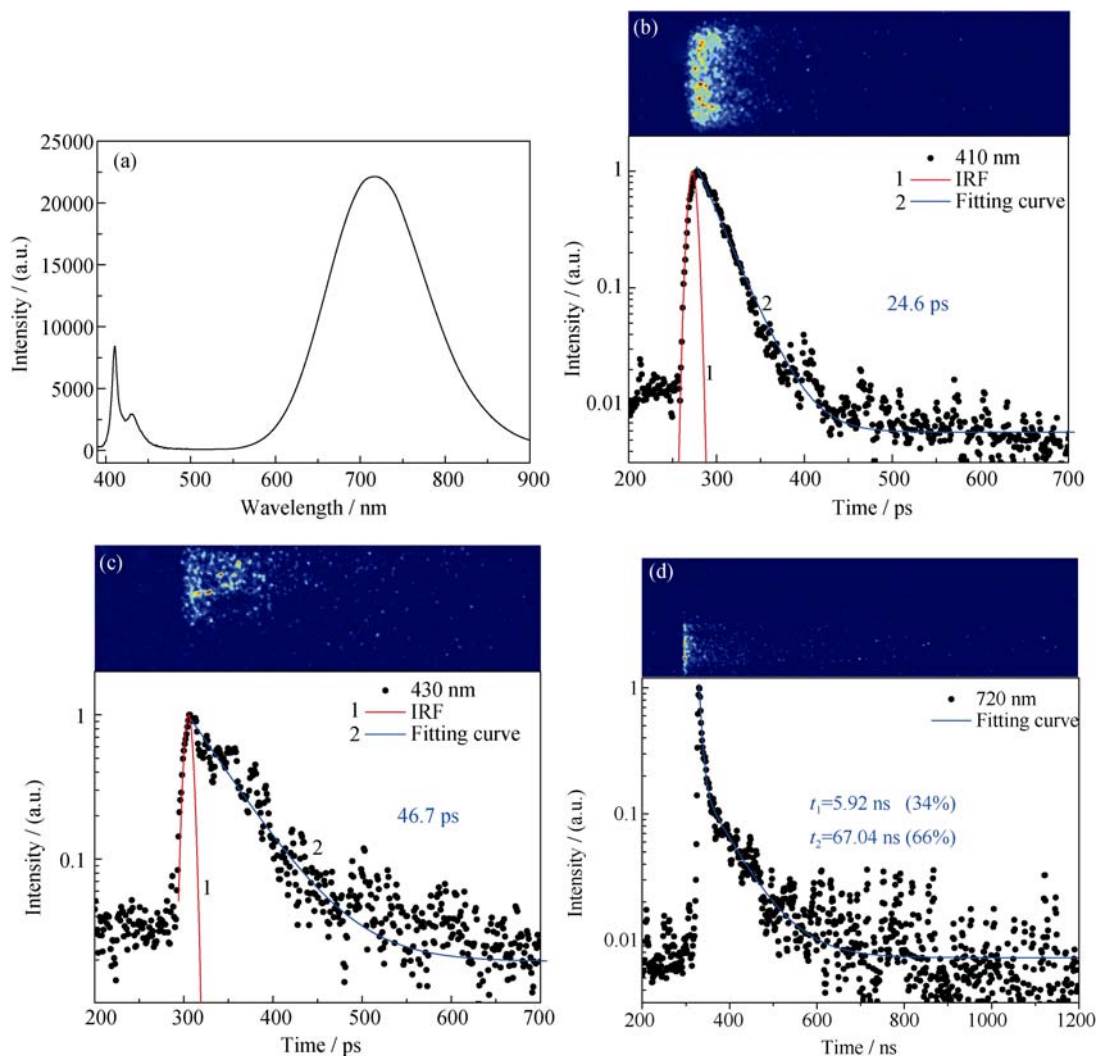


图 5 γ -CuI 晶体的光致发射谱(a), 及其 410 nm(b)、430 nm(c)和 720 nm(d)发射峰(带)的扫描条纹图像和发光衰减时间谱
Fig. 5 Photoluminescence of γ -CuI crystal (a), and the streak camera images and temporal profiles of the emissions near 410 nm (b), 430 nm (c) and 720 nm (d), respectively

表 3 γ -CuI 晶体各发光峰(带)的衰减时间
Table 3 Decay time of the emission peaks (band) of γ -CuI crystal

Emission	410 nm		430 nm		720 nm	
Decay time	τ =24.6 ps	I =100%	τ =46.7 ps	I =100%	τ_1 =5.92 ns τ_2 =67.04 ns	I_1 =34% I_2 =66%

从 γ -CuI 晶体发光衰减时间的测试结果来看, 720 nm 发射带的发光衰减时间相对较慢, 而该发光带与样品缺碘有关^[12]。因此, 对 γ -CuI 晶体进行碘退火处理, 以补偿碘元素。图 6(a)为碘退火后 γ -CuI 晶体的光致发射谱, 由图可见 720 nm 的发射带基本被抑制, 而近带边发射则在 420 nm 处出现了一个比未退火晶体近带边发射更强的发射峰, 这一发射峰与过量碘在晶体价带的上方形成新的受主能级有关^[13]。图 6(b)为碘退火后 γ -CuI 晶体 420 nm 发射峰的扫描条纹图像和发光衰减时间谱, 经拟合得到其衰减时间约为 49.3 ps, 可见该发射峰也具有极快的时间响应。

γ -CuI 晶体的 X 射线激发发射谱(XEL)如图 7(a), 由图可见发射谱有一近带边发射, 峰位处于 435 nm,

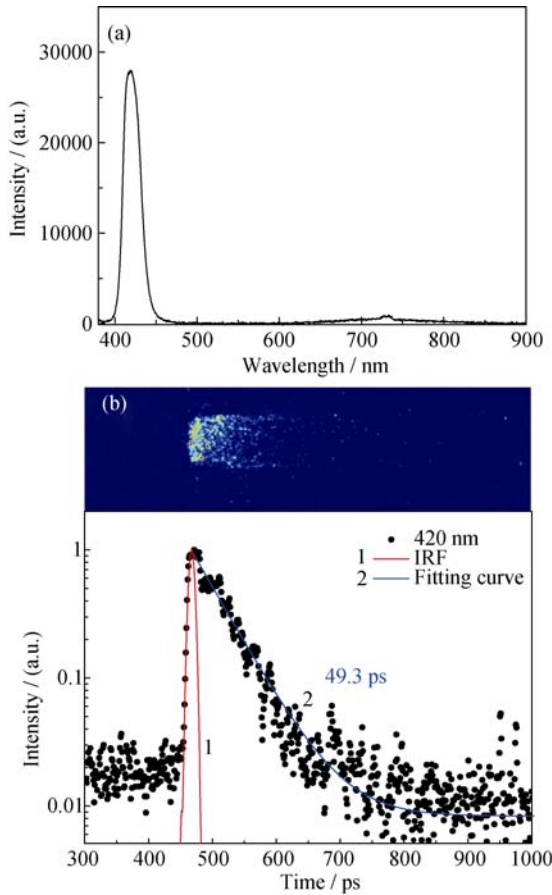


图 6 碘退火 γ -CuI 晶体的光致发射谱(a)和 420 nm 发射峰的条纹图像和发光衰减时间谱(b)
Fig. 6 Photoluminescence of I_2 annealed γ -CuI crystal (a) and streak camera image and temporal profile of the emission at 420 nm of γ -CuI crystal (b)

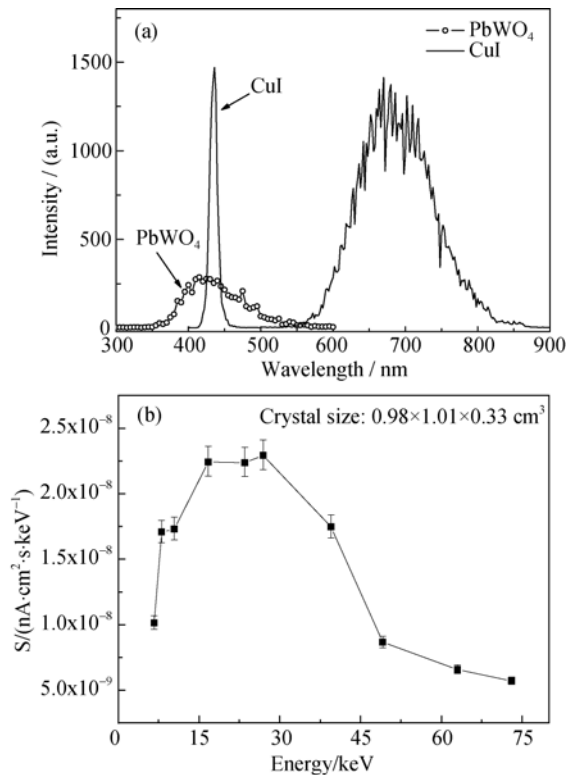


图 7 γ -CuI 晶体与 $PbWO_4$ 晶体的 X 射线激发发射谱(a)和 γ -CuI 晶体对 X 射线的能量响应(b)
Fig. 7 X-ray excited luminescence of γ -CuI and $PbWO_4$ crystals (a) and energy response of γ -CuI crystal to X-ray (b)

属快发光成分; 另有一个与碘缺陷有关的宽发射带, 峰位处于 680 nm, 发光衰减时间相对较慢。与图 5(a)的光致发射谱相比, X 射线激发后样品没有出现 410 nm 的发射峰, 该峰来自自由激子发射^[10], 可见 X 射线激发下 γ -CuI 晶体所吸收的能量难以有效传递给自由激子。此外, 图中还给出了尺寸相同的 $PbWO_4$ 晶体的 XEL, 以作比较。

为了促进 γ -CuI 超快闪烁晶体的应用, 还需要研究其 435 nm 近带边快发射对 X 射线的能量响应。图 7(b)给出了 γ -CuI 晶体在 6.7~73.0 keV 范围内对 X 射线的能量响应, 其中样品的尺寸为 0.98 cm×1.01 cm×0.33 cm。可以看出, γ -CuI 晶体在该能量范围内对 X 射线的响应是非线性的: 起初, 随着 X 射线能量的增加, γ -CuI 晶体的光输出迅速增加; 在 16.7~26.9 keV 范围内光输出相对高, 而且较为平坦, 这一结果与其它碘化物的变化趋势比较相似^[14-15],

当 X 射线能量较低时, 闪烁晶体的光输出主要受表面状况的影响^[16]; 随着 X 射线能量进一步提高, γ -CuI 晶体的光输出下降较快, 当 X 射线能量为 73.0 keV 时, 单位能量的光输出下降为最高值的 22%, 这一结果表明 γ -CuI 超快闪烁晶体更适用于 $E_X < 49.1$ keV 的低能 X 射线测量, 这是由于 γ -CuI 晶体 435 nm 的发光源自近带边的缺陷态发光, 与晶体表面相比, 晶体内部相应缺陷态的密度相对较低, 当 X 射线能量较高时, 穿透样品表面进入晶体内部 X 射线的比例增大, 由此会导致高能 X 射线探测效率的下降。解决这一问题可通过掺杂改性来提高 γ -CuI 晶体内部有关缺陷态的浓度, 相关研究正在进行中^[17-19]。

3 结论

采用溶剂蒸发法生长出透明的 γ -CuI 晶体, 晶体的带隙宽度为 2.96 eV。X 射线能量色散谱显示所生长 γ -CuI 晶体铜与碘的摩尔比约为 1.08, 表明晶体相对缺碘。在紫外光激发下, 该晶体在 410、430 nm 处分别呈现出近带边发射峰, 另在 720 nm 附近还呈现一与样品缺碘有关的宽发射带。经碘退火后, 样品 720 nm 发射带被基本抑制, 而近带边发射峰移到了 420 nm。使用扫描相机分别测量了 γ -CuI 晶体各发射峰(带)的衰减时间谱, 其中近带边发射峰的发光衰减时间常数均在数十皮秒量级, 表明 γ -CuI 晶体拥有极快的时间响应特性; 而 720 nm 发射带的发光衰减时间常数主要在数十纳秒量级。X 射线激发下, γ -CuI 晶体呈现有 435 nm 近带边发射峰和 680 nm 发射带, 其近带边发射对 X 射线能量响应的测量结果表明, 当 $E_X < 49.1$ keV 时, γ -CuI 晶体快分量对 X 射线的探测效率相对较高, 通过提高晶体内部近带边发射缺陷态的浓度, 有望提升 γ -CuI 晶体快分量对更高能量 X 射线的探测效率。

参考文献:

- [1] LEWONCZUK S, RINGEISSEN J, BEAUREPAIRE E, *et al.* Empty states in cuprous halides studied with bremsstrahlung isochromat spectroscopy. *Physical Review B*, 1994, **49**(4): 2344–1–7.
- [2] GRUNDMANN M, SCHEIN F L, LORENZ M, *et al.* Cuprous iodide: a p-type transparent semiconductor, history, and novel applications. *Physica Status Solidi (a)*, 2013, **210**(9): 1671–1703.
- [3] DERENZO S E, WEBER M J, KLINTENBERG M K, *et al.* Temperature dependence of the fast, near-band-edge scintillation from CuI, HgI₂, PbI₂, ZnO:Ga and CdS. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 2002, **486**(1): 214–219.

- [4] EMPIZO M J F, FUKUDA K, ARITA R, *et al.* Photoluminescence properties of a single ZnO microstructure for potential scintillator applications. *Optical Materials*, 2014, **38**: 256–260.
- [5] DAS S, SAHA S, SEN D, *et al.* Tailored defect-induced sharp excitonic emission from microcrystalline CuI and its ab initio validation. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**(23): 6592–6600.
- [6] SAHA S, DAS S, SEN D, *et al.* Bane to boon: tailored defect induced bright red luminescence from cuprous iodide nanophosphors for on-demand rare-earth-free energy-saving lighting applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3**(26): 6786–6795.
- [7] CAI Z X, GU M, LIU X L, *et al.* Growth and red luminescence suppression of γ -CuI single crystal. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(2): 293–296.
- [8] MA Y L, OUYANG X P, CHEN L, *et al.* Time and energy response of ZnO: Ga crystal to hard X-ray. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(12): 2088–2090.
- [9] CHEN D G, WANG Y J, LIN Z, *et al.* Growth strategy and physical properties of the high mobility p-type CuI crystal. *Crystal Growth & Design*, 2010, **10**(5): 2057–2060.
- [10] ZHENG Z, LIU A R, WANG S M, *et al.* Growth of highly oriented (110) gamma-CuI film with sharp exciton band. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**(8): 852–854.
- [11] LIU H L, GU M, ZHANG R, *et al.* Electronic structure of intrinsic defects and mechanism of donor-acceptor pair luminescence in CuI crystal. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(12): 6574–6579.
- [12] GAO P, GU M, LIU X L, *et al.* X-ray excited luminescence of cuprous iodide single crystals: on the nature of red luminescence. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(22): 221904–1–3.
- [13] PERERA V P S, TENNAKONE K. Recombination processes in dye-sensitized solid-state solar cells with CuI as the hole collector. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **79**(2): 249–255.
- [14] KAISER W, BAKER S, MACKAY A, *et al.* Response of NaI(Tl) to X-Rays and low energy gamma rays. *IRE Transactions on Nuclear Science*, 1962, **9**(3): 22–27.
- [15] AITKEN D, BERON B, YENICAY G, *et al.* The fluorescent response of NaI(Tl), CsI(Tl), CsI (Na) and CaF₂ (Eu) to X-rays and low energy gamma rays, nuclear science. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1967, **14**(1): 468–477.
- [16] KHODYUK I V, DORENBOS P. Nonproportional response of LaBr₃: Ce and LaCl₃:Ce scintillators to synchrotron X-ray irradiation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, **22**(48): 485402–1–7.
- [17] ZHU J J, GU M, PANDEY R. Structural and electronic properties of CuI doped with Zn, Ga and Al. *J. Phys. Chem. Solids*, 2013, **74**(8): 1122–1126.
- [18] GAO P, GU M, LIU X L, *et al.* Mechanism of band-edge luminescence in cuprous iodide single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **617**: 170–173.
- [19] XIA M, GU M, LIU X L, *et al.* Electrical and luminescence properties of Zn²⁺ doped CuI thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**(4): 2629–2633.