
浙江大学利用热活化延迟荧光发光机制实现高效X射线闪烁和成像

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16583.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

浙江大学利用热活化延迟荧光发光机制实现高效X射线闪烁和成像。

2021年11月11日，浙江大学现代光学仪器国家重点实验室的杨旻、刘旭等人在Nature Materials上发表了一篇题为Thermally activated delayed fluorescence (TADF) organic molecules for efficient X-ray scintillation and imaging的新研究。

论文首先定量分析了X射线激发分子的光物理机制，在此基础上提出利用热活化延迟荧光机制来实现兼具高效率、高时间分辨和低自吸收的X射线发光，并演示了高分辨X射线成像系统。论文通讯作者是杨旻；第一作者是马文博、苏一榕。

X射线探测和成像在医疗、安防等领域的应用非常普遍，目前的成像方式主要依赖无机材料制成的闪烁体将不可见的X光转化成可见光，比如CsI(Tl)、GOS:Tb以及新型的钙钛矿半导体等，最后用成熟的硅基可见光探测技术进行成像。X射线闪烁体虽然历经百余年的发展，仍然难说有一个可以胜任所有应用场合的完美闪烁体，因此进一步拓展可用闪烁体的范围，以期在每种特定应用场合中找到合适的闪烁体具有很大的实际意义。

对于具有能带结构的半导体来说，无论是X射线还是紫外光激发，其生成的激发态的最终归宿是大致相同的，但是对于分子发光体或者一些发光中心非常局域的无机材料（如自陷态激子）而言，X射线的激发过程可能会和紫外可见的激发有巨大的差异。本文选取了典型的有机分子发光体作为讨论对象，根据偶极子选择律（dipole selection rule），较低能量紫外可见光只会直接激发单线态激子，由于X射线能量很高，因此X射线光子会把相当多的分子电离，产生具有极高动能的电子，它们不断碰撞新的分子，同时把耗散的动能转化成二次、三次、四次...电子，直到这些热电子的能量低到无法电离下一个分子时为止，这时这些电子的能量大约是带隙的2-4倍。

在这样的物理图象下，被X射线电离后，激子的产生过程其实非常类似于电激发的过程，由于一个分子只能容纳一个激子所以根据泡利不相容原理，单线态激子和三线态激子生成的比例就会是1:3。在正文图1和补充材料的（supplemental discussion 1 2）中我们详细地定量讨论了X射线激发下分子的直接激发和电离激发的比例，根据发光材料的特性不同，分别建立了基于稳态光谱（supplemental discussion 1）和动态光谱（supplemental discussion 2）的计算模型，来定量分析电离激发和直接激发的发生比例（图1b中的k），并由此推算出最终产生的单线态和三线态的比例。根据我们的估算，电离激发的模式远远强于直接激发，因此最终X射线照射下产生了大量的三线态激子（ $3>T:S>2$ ），这和常规的紫外可见激发非常不同（ $T:S=0$ ），反而和电致激发更加接近（ $T:S=3$ ）。

。

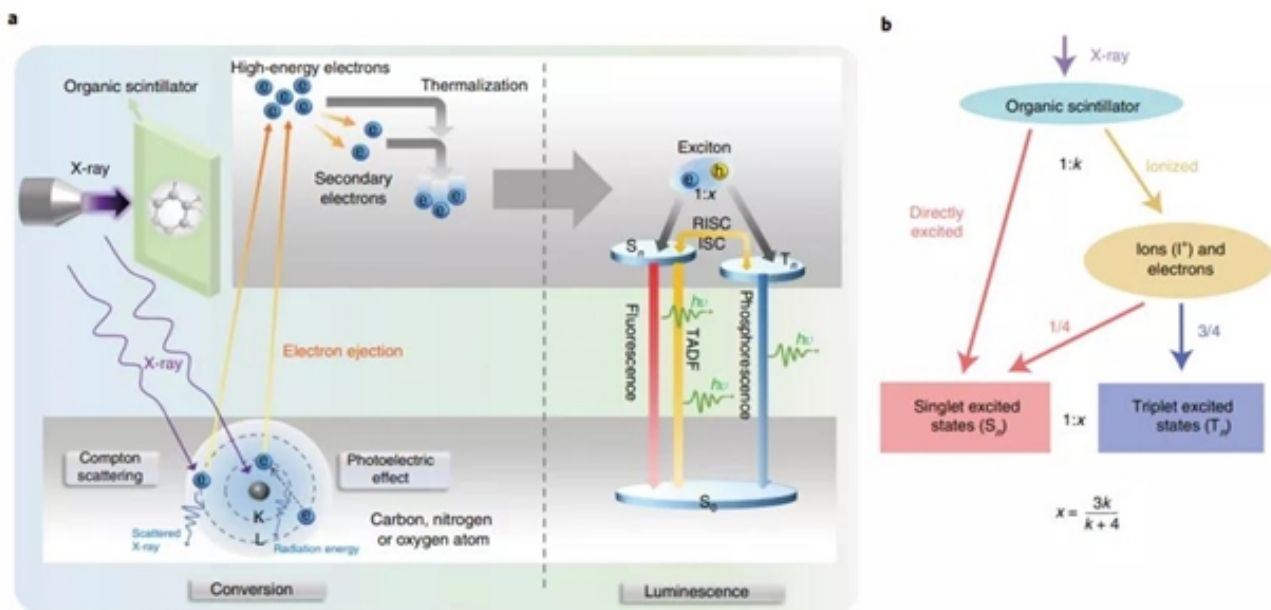


图1：(a) X射线激发的原理示意图；(b) X射线激发下的单、三线态的生成过程示意图。

基于这样的认识，我们可以自然想到，那些在OLED里很成功的分子很有可能会是高效率的X射线发光材料，而单纯的具有高荧光量子产率（PLQY）的分子则未必。X射线闪烁体不但要求高效率，同时还希望发光速率够快，此外由于X射线闪烁体相较于OLED器件的发光层要厚得多，所以要求尽可能低的自吸收。当我们综合考虑所有这些需求时，发现OLED中常用的热活化延迟荧光（TADF）天然地满足了这三点。三线态激子通常发光效率低，或者即使发光，其发光速率也较慢，TADF的三线态和单线态的能级差（ ΔE_{ST} ）很接近，因此可以通过室温下的热活化作用将三线态上转化成单线态，最终利用很快的荧光辐射通道发出光子，并且TADF的设计理念就决定了它的斯托克斯位移通常都很大，因为要想获得足够小的 ΔE_{ST} 就需要分子的HOMO和LUMO有足够大的分离，这一般通过扭曲的给受体结构实现，这样的扭曲结构天然就带来了大的斯托克斯位移，因此它的自吸收效应通常大大低于刚性结构的发光分子比如蒽。

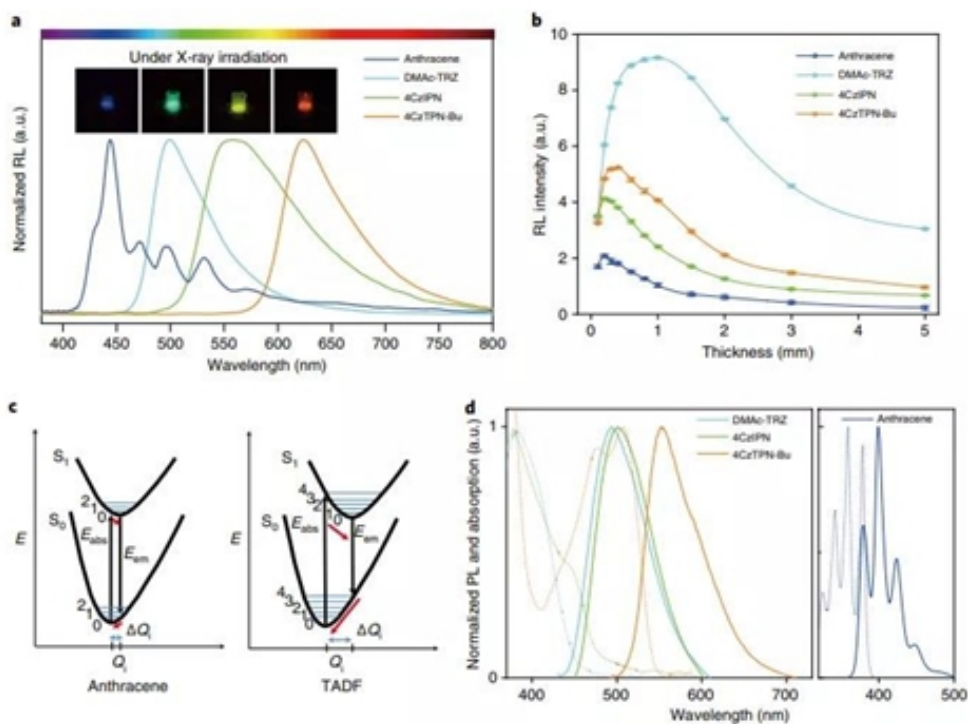


Fig. 2 | Highly efficient RL and low self-absorptions of the TADF based scintillators. **a**, Normalized RL spectra of anthracene, DMAc-TRZ, 4CzIPN and 4CzTPN-Bu at the thicknesses of their maximum light output (0.2 mm for anthracene and 4CzIPN, 0.4 mm for 4CzTPN-Bu and 1.0 mm for DMAc-TRZ). Inset: corresponding images of light-emitting organic scintillators under X-ray irradiation (X-ray tube voltage, 50 kV; dose rate, 3.034 mGy_{air} s⁻¹). **b**, RL intensities versus thicknesses of anthracene, DMAc-TRZ, 4CzIPN and 4CzTPN-Bu (X-ray tube voltage, 50 kV; dose rate, 3.034 mGy_{air} s⁻¹). The error bars were determined by the measurements of three samples and each sample was measured three times. **c**, Potential energy curves of ground state (S_0) and excited state (S_1) in anthracene (left) and TADF molecules (right). **d**, Normalized PL spectra (solid lines) and normalized absorption spectra (dotted lines) of DMAc-TRZ, 4CzIPN and 4CzTPN-Bu in toluene (left) compared with that of anthracene in toluene (right).

图2以及supplementary video 1展示了三种典型的红绿蓝TADF分子和经典有机闪烁体蒽在X射线激发下的发光光谱和强度的对比，TADF分子在同样厚度下展现出显著的比蒽更高的发光亮度，并且由于其分子构型更加扭曲，斯托克斯位移更大，自吸收更小，所以TADF在达到最佳发光强度时所对应的厚度可以更厚。

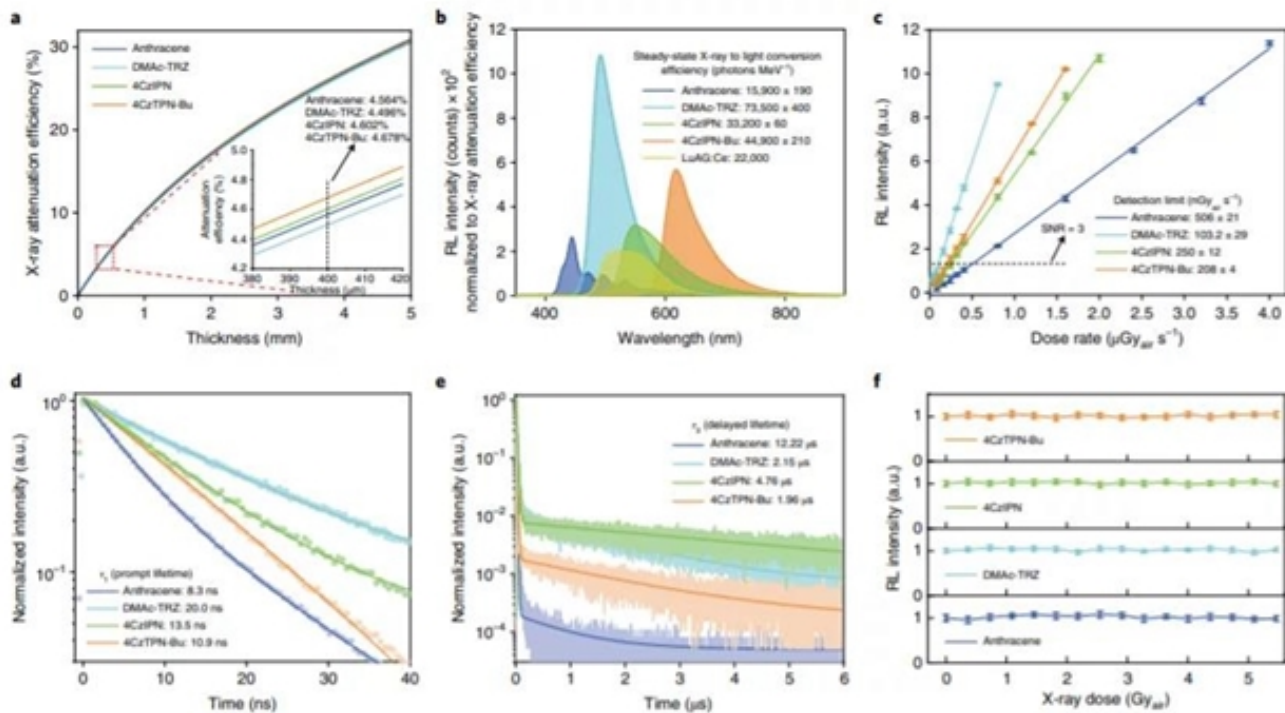


Fig. 3 | Performance characterizations of organic scintillators. **a**, Calculated X-ray attenuation efficiencies of anthracene, DMAc-TRZ, 4CzIPN and 4CzTPN-Bu versus thickness of these scintillators for the entire range of X-ray photon energy (3–50 keV). Inset: enlarged figure of X-ray attenuation efficiency near 400 μm , which is the thickness used to calculate the steady-state internal X-ray to light conversion efficiencies (**a**, inset) of anthracene, DMAc-TRZ, 4CzIPN, 4CzTPN-Bu and the reference scintillator, cerium-doped lutetium aluminium garnet (LuAG:Ce). The efficiencies were calculated by integrating these normalized X-ray-induced RL spectra and comparing the results with that of the reference LuAG:Ce (X-ray tube voltage, 50 kV; dose rate, $3.034 \text{ mGy}_{\text{air}} \text{ s}^{-1}$). The error bars were determined by the measurements of three samples and each sample was measured three times. **c**, Detection limits (defined as an SNR of 3) and linear behaviours of anthracene (0.2 mm), DMAc-TRZ (1.0 mm), 4CzIPN (0.2 mm) and 4CzTPN-Bu (0.4 mm) under low-dose-rate X-ray excitation (X-ray tube voltage, 50 kV). The error bars were determined by the measurements of the optimized sample and this sample was measured three times at each point. **d**, Prompt light decay components of anthracene, DMAc-TRZ, 4CzIPN and 4CzTPN-Bu at 300 K. **e**, Delayed light decay components of anthracene, DMAc-TRZ, 4CzIPN and 4CzTPN-Bu at 300 K. **f**, Normalized RL intensities of anthracene, DMAc-TRZ, 4CzIPN and 4CzTPN-Bu at a thickness of 400 μm under continuous X-ray irradiation (X-ray tube voltage, 50 kV; dose rate, $3.034 \text{ mGy}_{\text{air}} \text{ s}^{-1}$) for a total dose of $5.46 \text{ Gy}_{\text{air}}$. The error bars were determined by the measurement of one sample and this sample was measured three times at each point.

图3主要测量了TADF分子作为闪烁体应用时的主要参数，包括X射线吸收、X射线到可见光的转化效率（其定义可类比于PLQY）、X射线检测极限、发光衰减时间、余晖时间以及在射线照射下的稳定性。这里值得说明和探讨的一个问题的是，光产额（light yield）通常用来描述伽马射线下的闪烁体发光效率，一般使用天然放射单光子源激发样品，通过测量与闪烁体连接的PMT探测器所产生的电脉冲的高度来评判。X射线是人工放射源很难做到单光子脉冲发射，所以我们这里定义的效率（steady-state X-ray to light internal conversion efficiency）是基于稳态测量的，并且类比于PLQY的定义，我们在图3.b的测量是对X射线吸收归一化后的发光光谱。通过以上测量我们发现，尽管TADF有机分子的吸收较弱，其吸收X射线后的内转化效率其实非常高，并不逊色于无机发光材料。

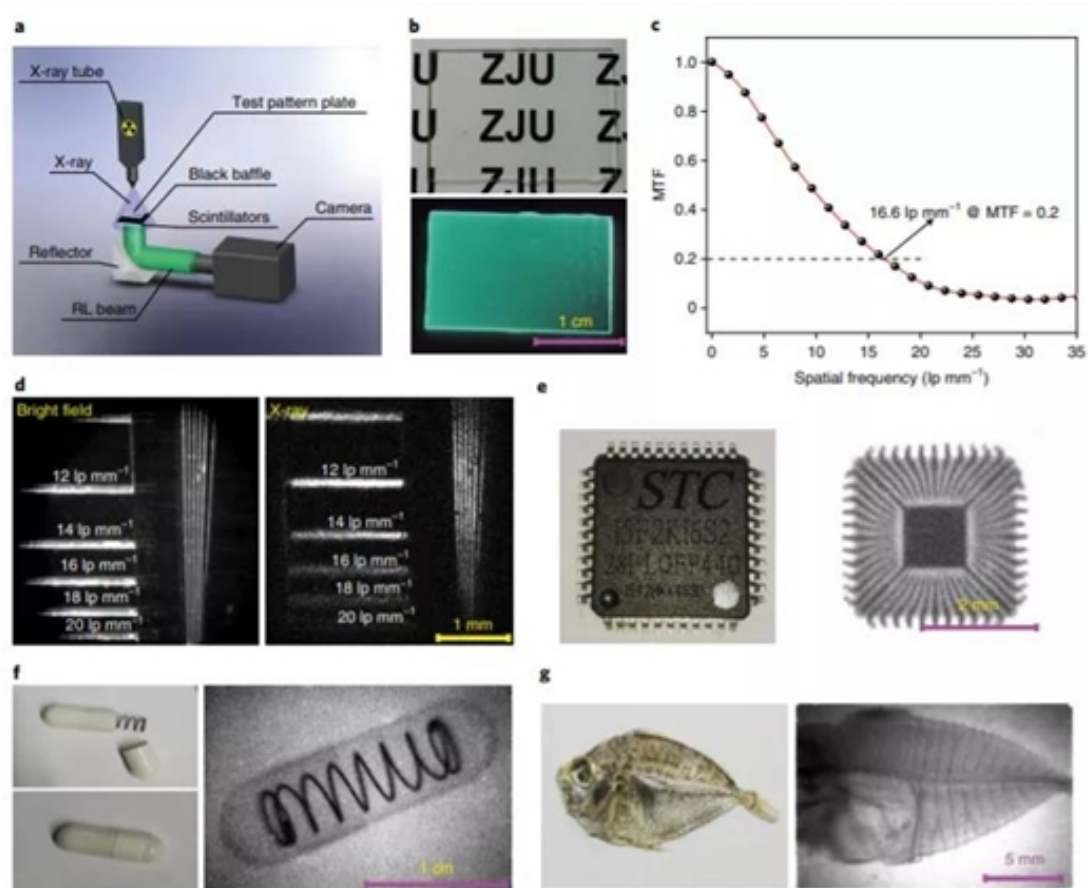


Fig. 4 | Highly resolved X-ray imaging based on TADF scintillators. **a.** Schematic illustration of the X-ray imaging system. **b.** Top: photograph of a 0.5 wt% DMAc-TRZ:SO scintillator screen (thickness, ~ 0.2 mm) revealing high transparency. Bottom: photograph of a 0.5 wt% DMAc-TRZ:SO scintillator screen under ultraviolet excitation. **c.** MTFs of the X-ray images. **d.** Bright-field (left) and X-ray (right) images of a partial region (from 12 to 20 lp mm $^{-1}$) of the standard X-ray test pattern plate. **e-g.** Bright-field (left) and X-ray (right) images of a chip (**e**), an encapsulated metallic spring (**f**) and a fish (**g**) based on a 0.5 wt% DMAc-TRZ:SO scintillator screen. X-ray tube voltage, 50 kV; dose rate, 75.5 $\mu\text{Gy}_e \text{s}^{-1}$; exposure, 5 s.

在图4中，我们展示了利用TADF闪烁体的X射线成像。对于目前很多新型的纳米晶闪烁体而言，制作低光学散射的闪烁屏器件是实现高分辨率的关键。比如钙钛矿量子点闪烁屏通常通过混合量子点到塑料PMMA薄膜中获得，量子点很容易团聚成大的颗粒增强光散射，并且由于无机量子点的折射率比塑料基质大很多，所以在界面处的散射很强。TADF有机分子很容易在极性相同的有机塑料分子基质中均匀分散，而且有机物发光分子和有机基质分子的折射率相差很小，这些天然的优势使我们更容易获得一个发光均匀、散射较小的闪烁屏，因此获得了16.6 lp/mm的较高成像分辨率。

文章最后对如何利用TADF发光机制设计高效、高速闪烁体的前景做出了展望，由于TADF机制目前多存在于有机分子体系中，其有机属性带来比较明显的缺陷就是X射线吸收截面不高，这个缺点也许可以通过将TADF分子掺杂在高X射线吸收系数的基质中得以解决，另外对于一些本身就要求低原子序数的射线探测领域，比如 γ 和中子探测，也许TADF闪烁体可以得到更快的应用。此外TADF闪烁体中虽然有一个纳秒尺度的非常快的发光过程，但是其延迟荧光寿命目前多在百纳秒至微秒尺度，仍有进一步提升的必要和空间，这主要可以通过进一步压低 S_1 提高反向系间穿越速率 (RISC) 来实现，有趣的是，这一点同样是实现高发光效率和低效率滚降的OLED器件的共同追求，因此基于TADF的OLED器件在不断发展的同时，也将会自然而然地提供更多更好的X射线闪烁体。

本项目研究得到了浙江大学张其胜课题组、朱海明课题组，刘旭教授、刘华锋教授以及意大利Modena大学Luca Pasquali教授的悉心指导和大力支持，同时湖北文理学院梁桂杰课题组、北京理工大学钟海政课题组、武汉理工大学夏建龙课题组也在实验上提供了大量的帮助和支持。项目研究是在国家重点研发计划（2017YFA0207700）、浙江省杰出青年基金（LR18F050001）和国家自然科学基金（62074136, 61804134, 61874096）的资助下完成的。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41563-021-01132-x>

作者：杨旻等 来源：《自然-材料》

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发