

镁基配合物晶体材料在低剂量辐射探测中的应用探索

白尧尧, 姚远铠, 韦子琪, 陈马明轩, 林健*

西安交通大学 核科学与技术学院, 陕西 西安 710049

摘要: 随着柔性电子与低剂量医学成像技术的迅速发展, 对新型轻质、可加工、响应灵敏的电离辐射探测材料提出了更高要求。本工作基于晶体工程策略, 设计并合成了一种镁基金属-有机配合物晶体 ADC-Mg。该晶体由 9,10-蒽二羧酸与 $MgCl_2$ 在 N,N' -二甲基甲酰胺/水体系中反应获得。结构解析表明, 其基本单元为 $[MgO_6]$ 八面体, 通过配体桥联形成规则的一维链状结构, 并进一步通过氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用构筑稳定的三维超分子网络。ADC-Mg 表现出良好的热稳定性、高电阻率 ($1.03 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$) 和半导体带隙 (2.84 eV), 在 X 射线照射下展现出线性光电流响应、快速开关特性及显著信噪比提升。在 100 V 偏压下, 粉末压片器件灵敏度为 $17.273 \mu C/(Gy \cdot cm^2)$, 最低探测剂量率为 $1.27 \mu Gy/s$ 。进一步通过热固化共混工艺构建的柔性复合膜器件, 灵敏度提升至 $222.920 \mu C/(Gy \cdot cm^2)$ 。Hecht 方程拟合结果显示其 $\mu\tau$ 值达 $1.02 \times 10^{-4} cm^2/V$, 远超商用 $\alpha-Se$ 材料, 验证了其优异的电荷运输能力。上述结果表明, ADC-Mg 兼具结构可设计性、优异光电性能与柔性器件适配性, 是构建下一代高性能辐射探测平台的理想候选材料。

关键词: 金属-有机配合物晶体; X 射线探测; 柔性电子; 辐射响应; 电荷运输

中图分类号:

文献标志码: A

文章编号:

doi:

Exploration of Magnesium-Based Coordination Polymer Crystals for Low-Dose Radiation Detection

BAI Yaoyao, YAO Yuankai, WEI Ziqi, CHEN Mamingxuan, LIN Jian*

School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract: With the rapid development of flexible electronics and low-dose medical imaging technologies, the demand for novel ionizing radiation detection materials with lightweight characteristics, excellent processability, and highly sensitive response has become increasingly significant. In this study, guided by rational crystal engineering strategies, we successfully designed and synthesized a magnesium-based metal-organic complex crystal, denoted as ADC-Mg. The crystal was prepared through a solvothermal reaction between 9, 10-anthracenedicarboxylic acid and magnesium chloride in a mixed solvent system of N,N' -dimethylformamide (DMF) and water. Detailed structural characterization reveals that the basic building unit of ADC-Mg is a $[MgO_6]$ octahedron, which is bridged by organic ligands to form a well-defined one-dimensional chain structure. These chains are further interconnected through hydrogen bonding interactions and $\pi-\pi$ stacking. This forms a robust and stable three-dimensional supramolecular network. Such a highly ordered network contributes to the structural rigidity and stability of the crystal. ADC-Mg demonstrates excellent thermal stability, as evidenced by

收稿日期: 2025-06-17; 修订日期: 2025-12-16

*通信联系人: 林健

thermogravimetric analysis, and exhibits a high electrical resistivity of $1.03 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ along with a semiconductor-like band gap of 2.84 eV. It's a promising candidate for electronic applications. Under X-ray irradiation, ADC-Mg shows a linear and reproducible photocurrent response, fast switching behavior between the on and off states, and a substantial enhancement in signal-to-noise ratio. It is critical for precise radiation detection. Powdered pellet devices measured at a bias voltage of 100 V display a sensitivity of $17.273 \mu\text{C}/(\text{Gy} \cdot \text{cm}^2)$ and a minimum detectable dose rate as low as $1.27 \mu\text{Gy/s}$. Furthermore, flexible composite film devices fabricated by thermal-curing blending of ADC-Mg with polymer matrices exhibit a remarkably enhanced sensitivity of $222.920 \mu\text{C}/(\text{Gy} \cdot \text{cm}^2)$. This demonstrates the material's adaptability for flexible device architectures. Fitting with the Hecht equation reveals a $\mu\tau$ product of $1.02 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$, and this value significantly surpasses that of commercially available α -Se detectors. It confirms the exceptional charge transport capability and intrinsic electronic quality of the crystal. These results clearly indicate that ADC-Mg not only possesses tunable crystalline structure and high thermal and electrical stability, but also integrates superior optoelectronic performance with mechanical flexibility. Its well-defined three-dimensional network ensures predictable and efficient charge transport pathways, while the high resistivity and optimal bandgap allow for sensitive and low-noise X-ray detection. The successful fabrication of flexible films incorporating ADC-Mg highlights its potential for next-generation radiation detection platforms, including applications in medical imaging, security screening, and advanced flexible electronics. Overall, ADC-Mg stands out as a versatile, high-performance material. It integrates structural design ability and device adaptability to lay a promising foundation for developing compact, sensitive, and mechanically robust radiation detectors.

Key words: magnesium coordination polymer; X-ray detector; flexible electronics; radiation sensing; charge transport

电离辐射探测技术在当代科学研究与工业应用中扮演着至关重要的角色，广泛服务于医学成像、核安全监管、环境污染监测、工业无损检测以及公共安全等多个关键领域^[1-5]。随着辐射技术在民用与军用场景中的应用不断拓展，尤其是在精准医疗与穿戴设备等前沿技术推动下，人们对于高灵敏度、低剂量响应、高空间分辨率以及可实时监控的探测手段提出了更为严苛的要求。传统的刚性无机半导体探测器，如硅（Si）、碲锌镉（CdZnTe, CZT）、非晶硒（ α -Se）等，虽然在探测效率与能量分辨率方面表现出优异性能，但其高昂的制造成本、复杂的器件加工工艺、材料脆性大及柔性适应性差等问题已日益成为制约其进一步发展的核心瓶颈^[6-7]。

在此背景下，开发具备柔性、低成本、高稳定性和可规模化制造能力的下一代辐射探测材料已成为材料科学与应用物理研究领域的重要发展方向^[8]。特别是在柔性电子技术迅速发展的今天，如何构建适用于可穿戴器件及大面积集成系统的高性能柔性探测平台，已成为辐射检测材料设计中的关键科学问题之一。相比传统无机材料，基于有机半导体的柔性材料体系因其优异的机械柔性、低温可溶液加工性及分子结构可调性，在柔性光电器件领域崭露头角，近年来被广泛应用于有机场效应晶体管（OFETs）、有机光伏电池（OPVs）及有机光电探测器等器件中^[9-13]。研究表明，通过优化有机分子的 π 共轭结构与分子间堆积方式，可以有效调控其载流子迁移率与光电响应性能，实现低能耗、高响应的探测性能。例如，双（三异丙基硅乙炔基）五苯（TIPS-Pentacene）等有机小分子材料被广泛应用于直接 X 射线探测器的构建中，在低

偏压下展现出良好的灵敏度与响应速度，尤其适合便携化及低剂量辐射探测需求^[14]。

然而，有机材料普遍由低原子序 (Z) 元素 (如 C、H、N、O) 组成，导致其对高能 X 射线或 γ 射线的吸收截面显著低于重金属基无机材料，这成为限制其在高性能辐射探测器中应用的关键短板^[15-17]。虽然目前有研究尝试通过在有机基体中引入高 Z 元素纳米粒子 (如 PbS、Bi₂O₃) 或增加有机膜厚度以增强 X 射线吸收，但这些策略往往会引起器件暗电流增加、载流子迁移率下降以及机械柔性损失等问题，影响器件的整体稳定性与可扩展性^[18-20]。因此，亟需开发一种兼具高辐射吸收效率、优异电荷传输性能以及结构柔性的全新材料体系，以满足未来灵活、轻量、低功耗辐射探测技术的多维需求。

金属有机配合物晶体 (coordination polymer crystals, CPCs) 作为一种有机-无机杂化材料体系，因其高度可调的晶体结构、优异的电荷输运方向性以及良好的热稳定性，在辐射探测材料设计中展现出巨大潜力^[21-22]。CPCs 通常由金属离子中心与多齿有机配体通过配位键连接，构成低维链状或二维层状结构，并可进一步通过分子间弱相互作用形成三维有序晶体网络。这类材料不仅继承了无机材料在电子结构调控与辐射吸收方面的优点，同时具备类似有机材料的柔性及工艺兼容性。尤其是具有一维链状结构的配合物晶体，其有序排列可实现类无机半导体的定向电荷传输机制，大幅提升电荷收集效率并降低载流子复合率。^[Li]等^[23]构建的基于 Cu(II) 的一维链状配合物晶体在 X 射线直接探测中表现出优于商业 α -Se 材料的探测灵敏度，其优异性能主要归因于分子级别的晶体工程调控与配体-金属间的协同电子耦合作用。

基于上述研究进展与材料设计思路，本工作旨在提出并验证一种新型一维链状 Mg 基配合物晶体，作为用于 X 射线直接探测器件的活性敏感层。镁 (Mg) 作为一种天然丰度高、毒性低、可调控性强的轻质金属，其在配位化学中表现出稳定的八面体配位结构，有利于形成高度有序的低维晶体骨架。尽管 Mg 元素的原子序较低，理论上对 X 射线吸收能力有限，但通过精确设计具有 π 共轭特性的芳香族羧酸配体 (如蒽类配体)，可在晶体内部实现有效的电荷耦合与传输路径优化，同时维持材料的可加工性与环境稳定性。本研究以 9,10-蒽二羧酸 (H₂ADC) 为配体，构筑出一维链状 Mg 基晶体 ADC-Mg，并系统考察其晶体结构、光学性质、电荷传输性能与辐射响应行为，为下一代柔性辐射探测器件提供基础材料平台与结构设计新思路。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (PXRD, 扫描速率为 5°/min, 角度范围 3°~50°)、Bruker D8 Quest 单晶 X 射线衍射仪 (SC-XRD, Mo-K α 射线, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, 50 kV / 50 mA), 德国 Bruker 公司; Thermo Nicolet iS50 光谱仪, 测试范围 400~4000 cm⁻¹, 美国赛默飞世尔科技公司; 铜钨 X 射线源 (能量范围 20~70 keV, 射线管已在不同距离及不同管电流、管电压条件下完成剂量率标定, 实验过程中通过调节射线源与样品间距离以及管电流和管电压, 实现对剂量率的精确控制), 美国 Moxtek 公司; TH2690A 高阻计,

中国常州同惠电子有限公司。

无水氯化镁（纯度 99%）、*N,N'*-二甲基甲酰胺（DMF，纯度 99.5%）、丙酸（纯度 ≥99.5%），麦克林公司；9, 10-蒽二羧酸（纯度 98%），研伸科技；丙酮（纯度 ≥99.7%），国药集团化学试剂有限公司；环氧树脂（DC184），美国道康宁公司；银导电胶，美国 SPI Supplies 公司。

1.2 材料的合成

ADC-Mg 晶体的制备：将等摩尔量的 $MgCl_2$ （9.5 mg，0.1 mmol）与 9,10-蒽二羧酸（26.6 mg，0.1 mmol）溶解于由 1 mL 去离子水和 9 mL DMF 组成的混合溶剂中。将所得溶液转移至 20 mL 闪烁瓶中，充分混合均匀后，置于 120 °C 加热 72 h。加热结束后，自然冷却至室温。将生成的白色晶体收集并用 DMF 和丙酮多次洗涤。最后，将清洗后的晶体在 60 °C 条件下干燥 6 h 时，得到纯净干燥的 ADC-Mg 晶体。

ADC-Mg 混合基质膜的制备：将干燥的 ADC-Mg 晶体研磨成粉末，并通过 150 目不锈钢筛筛分。收集后称取 100 mg 粉末，与 350 mg 环氧树脂及 35 mg 固化剂混合，并在超声波处理 10 min 后充分均匀混合。随后，将该混合物均匀涂布于玻璃基底上，并加热至 100 °C，保持 120 min。冷却后即可得到混合基质膜。

1.3 器件制备与 X 射线探测测试

将合成所得的 Mg-ADC 单晶压制直径为 5 mm、厚度为 0.73 mm 的圆片状晶圆（施加压力为 20 MPa）。利用银导电胶分别将导线连接于晶圆的上下表面，构建垂直电场方向的电极结构，用于电性能测试和 X 射线响应测量。通过通用高阻计测量辐照下的光电流响应，并施加不同偏压条件进行电场响应测试。

1.3.1 迁移率-载流子寿命乘积 ($\mu\tau$) 的测定

迁移率-载流子寿命乘积 $\mu\tau$ 值采用修正 Hecht 方程计算获得：

$$I = \frac{I_0 \mu\tau V}{L^2} \left[1 - \exp\left(\frac{-L^2}{\mu\tau V}\right) \right] \quad (1)$$

式中： I 为实际采集的光电流，A； I_0 为饱和电流，A； V 为所施加的偏压，V； L 为晶圆的厚度，cm。

1.3.2 探测灵敏度

探测灵敏度由式（2）计算：

$$S = \frac{I_p - I_d}{D \times A} \quad (2)$$

式中： S 为探测灵敏度， $\mu C / (Gy \cdot cm^2)$ ； I_p 为辐照下的光电流，nA； I_d 为暗电流，nA； D 为辐射剂量率，Gy/s； A 为器件电极的有效横截面积， cm^2 。

1.3.3 信噪比

信噪比（SNR）计算如下：

$$I_{signal} = \bar{I}_{photo} - \bar{I}_{dark} \quad (3)$$

$$I_{noise} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N \square \dot{i} \dot{i}} \quad (4)$$

$$SNR = I_{signal} / I_{noise} \quad (5)$$

式中： \bar{I}_{photo} 和 \bar{I}_{dark} 分别为光照与暗态下的平均电流， N 为采样点数， I_i 为第 i 个点时的电流， I_{signal} 和 I_{noise} 分别是信号电流和噪声电流；电流单位均为A。

1.3.4 X射线阻滞效率

X射线阻滞效率（ T ）计算如下：

$$T = 1 - e^{-\mu_L x} \quad (6)$$

式中： μ_L 为线性吸收系数， cm^{-1} ； x 为材料厚度， cm 。 μ_L 可由材料密度 ρ （ g/cm^3 ）与质量吸收系数 μ_m （ cm^2/g ）相乘获得。 μ_m 是与入射辐射能量有关的材料固有常数，考虑了光子与材料中电子的散射与吸收效应，可通过NIST提供的光子截面数据库XCOM查得。实验中ADC-Mg的密度为 $1.421 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，在X射线能量为 40 keV 下，其质量吸收系数 μ_m 为 $0.2449 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

2 结果和讨论

2.1 晶体结构分析

将 MgCl_2 与9,10-蒽二羧酸（ H_2ADC ）在水/DMF混合溶剂中反应，于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下加热 72 h ，得到大量无色透明、石英状晶体，单晶尺寸可达毫米级，命名为ADC-Mg。单晶X射线衍射分析表明，ADC-Mg晶体属于单斜晶系，空间群为 $\text{P}2_1/\text{n}$ ，其分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{MgN}_2\text{O}_8$ ，晶体结构中，独立的 Mg^{2+} 离子中心与两个DMF分子、两个 ADC^{2-} 配体以及两个水分子配位（图1（a）），形成近乎理想的 $[\text{MgO}_6]$ 八面体构型。 $\text{Mg}-\text{O}$ 键长在 $2.0518(9)$ 至 $2.1102(11) \text{ \AA}$ （ $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$ ）之间，属于典型的六配位镁配位特征，显示出良好的配位对称性与结构稳定性。值得注意的是， ADC^{2-} 配体中的两个羧基通过单齿配位方式桥联两个 Mg^{2+} 离子，沿晶体 c 轴方向构建出规则且连续的一维链状结构。这种通过配体桥联的链式配位模式不仅实现了电子结构的有序构筑，还为后续电荷的定向迁移提供了可能。

此外，晶体中的配位水分子与相邻ADC分子之间通过氢键作用形成了稳定的链内作用网络，进一步增强了链段的整体稳定性和电子耦合能力（图1（b））。这些链段通过分子间作用力进一步交错堆叠，在三维尺度上构建出稳定的晶体骨架结构。这种自组装形成的三维超分子网络，在不牺牲有机材料柔性的同时，实现了类无机半导体材料的结构规整性与电子可控性，为其用作辐射探测器提供了理想的微观结构基础（图1（c））。

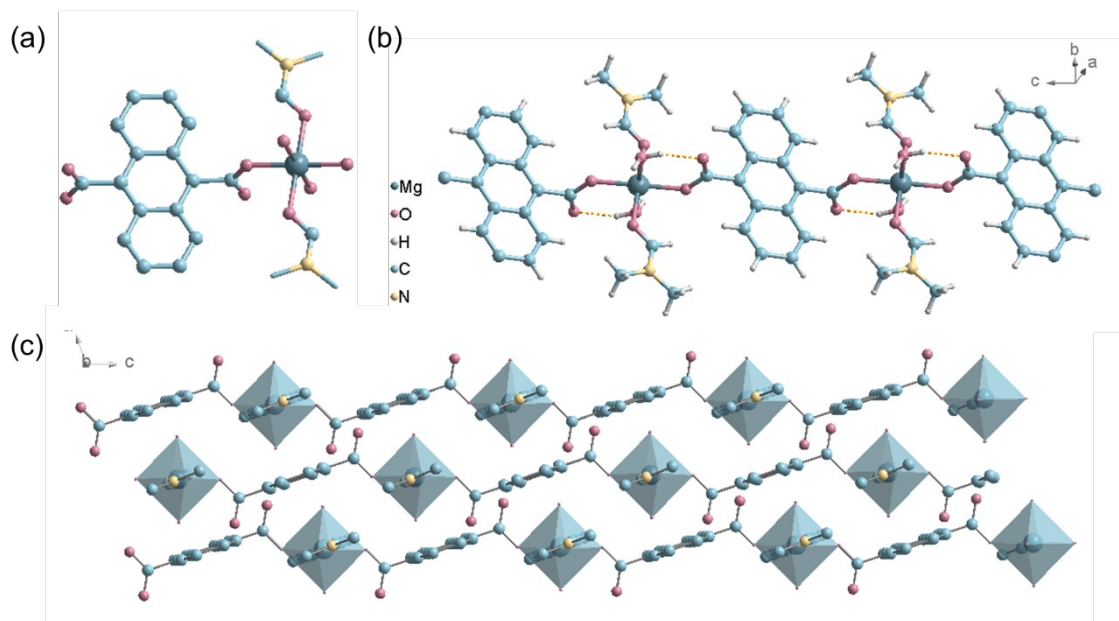


图 1 ADC-Mg 的局部配位结构 (a)、一维配位链链状结构 (b) 及三维堆积结构 (c)

Fig.1 Local coordination geometry(a), one-dimensional coordination chain formed along the crystallographic axis(b), three-dimensional packing structure(c)of ADC-Mgcrystal

为了进一步确认 ADC-Mg 晶体的组成及结构特征，采用了多种材料分析手段进行综合表征。首先，傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 显示，相较于前体配体 H_2ADC ，ADC-Mg 在羧基伸缩振动区出现了显著的红移变化，这一峰位变化可归因于羧酸基团在参与配位后，其电子环境发生了明显改变，说明金属-配体配位键的成功构建 (图 2 (a)) [24]。其次，粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图谱与从单晶结构模拟得到的理论图谱高度一致，说明所合成材料具有良好的结晶度和相纯度，为后续的电学和光学性能测试提供了结构可靠性保障 (图 2 (b))。热重分析 (TGA/DTG) 结果进一步验证了 ADC-Mg 的热稳定性。其分解主要经历两阶段：40~200 °C 脱除结晶水及部分 DMF (DTG 峰约 120 °C)，400~600 °C 分解有机配体 ADC^{2-} (DTG 峰约 510 °C)。最终残余质量接近理论 MgO 含量，表明镁中心以氧化物形式存在。低温阶段产物仍保留部分配位骨架，显示晶体在常规加工、储存及操作条件下结构稳定，反映出配体-金属配位键强度及晶体内部结构稳固性 (图 2 (c))。此外，EDS-mapping 元素分析结果与理论值高度一致，进一步证实了该材料的化学组成与晶体结构的一致性，增强了结构表征结果的可靠性 (图 2 (d))。基于该晶体优良的结构特征与成分纯度，进一步对其光学与光电性能进行了系统测试。紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 结果显示，ADC-Mg 在紫外光区域具有明显吸收边缘，吸收峰宽广且边缘陡峭，表明其具备典型的半导体吸光特征 (图 2 (e)) [25]。通过 Tauc plot 分析法估算其直接带隙约为 2.84 eV，位于典型有机-无机杂化半导体材料的带隙范围之内 (图 2 (f))。适中的带隙值保证了其在室温条件下具有良好的载流子产生能力，具备作为辐射响应材料的能带基础。

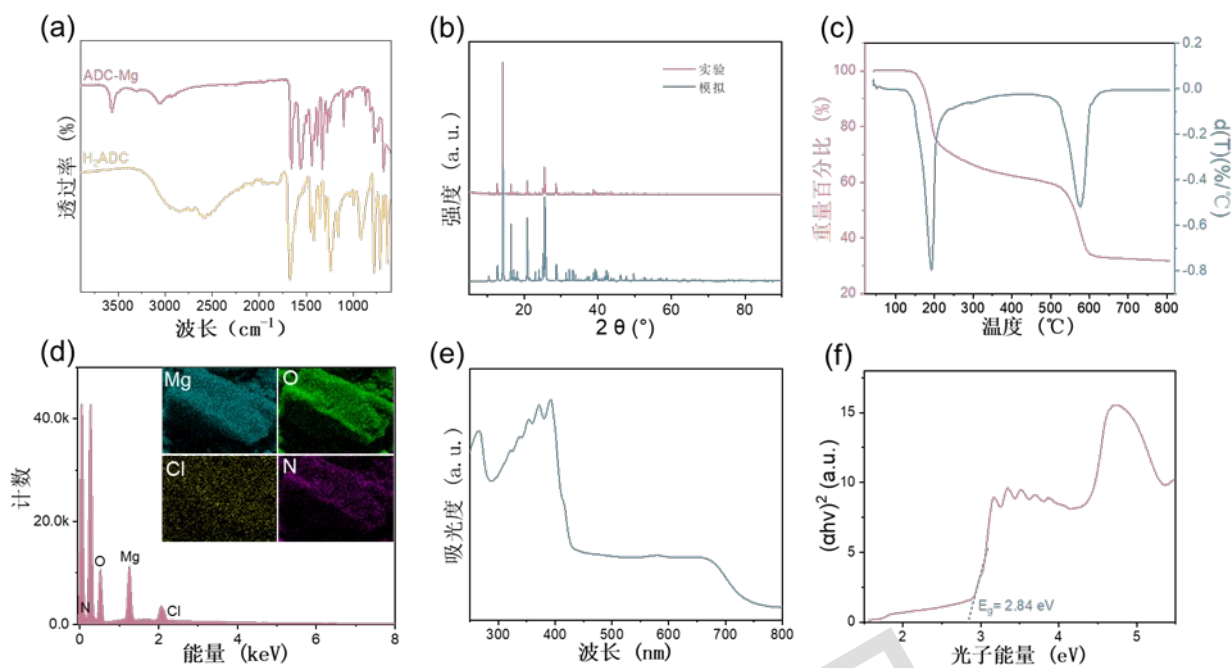


图2 ADC-Mg 与前体配体 H₂ADC 的傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱 (a), ADC-Mg 的模拟与实验粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图谱对比 (b), ADC-Mg 的热重分析 (TGA) 曲线 (c), EDS-mapping 元素分布图 (d), ADC-Mg 的紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) (e), ADC-Mg 的 Tauc 图谱 (f)

Fig.2 Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of ADC-Mg and its precursor ligand H₂ADC(a), comparison between the simulated and experimental powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of ADC-Mg(b), TGA curve of ADC-Mg(c), EDS-mapping of ADC-Mg(d), UV-vis absorption spectrum of ADC-Mg(e), Tauc plot of ADC-Mg(f)

2.2 X 射线探测

为了深入揭示 ADC-Mg 材料在电离辐射条件下的光电响应特性, 首先评估了其 X 射线衰减能力。尽管 ADC-Mg 晶体由相对低原子序数 (Z) 元素构成, 其对高能 X 射线光子的线性衰减系数低于传统高 Z 材料 (如 CZT 或 Si), 限制了其本征吸收效率 (图 3 (a, b))。然而, ADC-Mg 在电学性能方面表现出显著优势, 为其在弱信号探测与高信噪比系统中的应用提供了基础支撑。基于此, 采用 ADC-Mg 粉末压片构建了简易 X 射线探测器, 并对其本征电阻率进行测定。结果显示, 材料在室温下的体电阻率高达 $1.03 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 优于多数商业无机探测材料 (图 3 (c)) [26-28]。高电阻率意味着极低的本征载流子浓度, 有效抑制了暗电流并降低背景噪声, 从而提升了辐射响应过程中的信噪比 (SNR), 为灵敏检测提供了电学保障。

在不同剂量率的 X 射线照射下, ADC-Mg 的电流-电压 (I - V) 曲线展现出优良的线性响应, 表明该材料在辐照后能稳定产生自由载流子, 并实现有效迁移与收集 (图 3 (d))。进一步开展的周期性辐射响应测试显示, ADC-Mg 探测器在不同偏压下均具有良好的可逆开关行为, 其时间依赖电流 (I - t) 曲线在辐射开关过程中呈现快速响应与稳定恢复 (图 3 (e)), 体现出其良好的动态响应特性与器件可靠性。尤其值得强调的是, ADC-Mg 的光电流强度随 X 射线剂量率呈规律性增强趋势 (图 3 (f)), 表明其响应信号在

宽剂量范围内具备良好可调性与计量准确性，适用于精密辐射剂量测定与低剂量成像应用。

为了进一步量化 ADC-Mg 在电离辐射探测中的综合性能，系统测定了关键参数，包括探测灵敏度 (S) 与最低可检测剂量率 (LOD)。以衡量其在实际应用中对于辐射微弱信号的识别能力。在 100 V 偏压条件下，ADC-Mg 粉末压片探测器的灵敏度达到 $17.273 \mu\text{C}/(\text{Gy}\cdot\text{cm}^2)$ ，接近商用 $\alpha\text{-Se}$ 探测器的典型水平 (约 $20 \mu\text{C}/(\text{Gy}\cdot\text{cm}^2)$)，这表明材料具备较强的载流子产生和收集能力 (图 4 (a)) [26]。针对实际应用中对于柔性、轻便探测器的需求，进一步将 ADC-Mg 粉末与环氧树脂共混，采用热固化共混技术制备柔性复合膜探测器。该复合膜在相同偏压下表现出显著提升的灵敏度，达 $222.920 \mu\text{C}/(\text{Gy}\cdot\text{cm}^2)$ ，较粉末压片提升近 13 倍，显示出卓越的柔性适配性和信号放大效应 (图 4 (b))。灵敏度的提升主要归功于复合膜中 ADC-Mg 的均匀分散、优化的界面结构以及载流子输运路径的有效调控，体现出材料结构与器件设计的协同优化优势。更值得关注的是，复合膜探测器在低至 5 V 的偏压下，依然能实现最低可检测剂量率为 $1.27 \mu\text{Gy/s}$ ，远低于医学成像中常见的剂量阈值 (约 $5.5 \mu\text{Gy/s}$)，表明其适合于低剂量实时监测、个人防护及医学辐射剂量控制等高要求场景 (图 4 (c)) [29]。

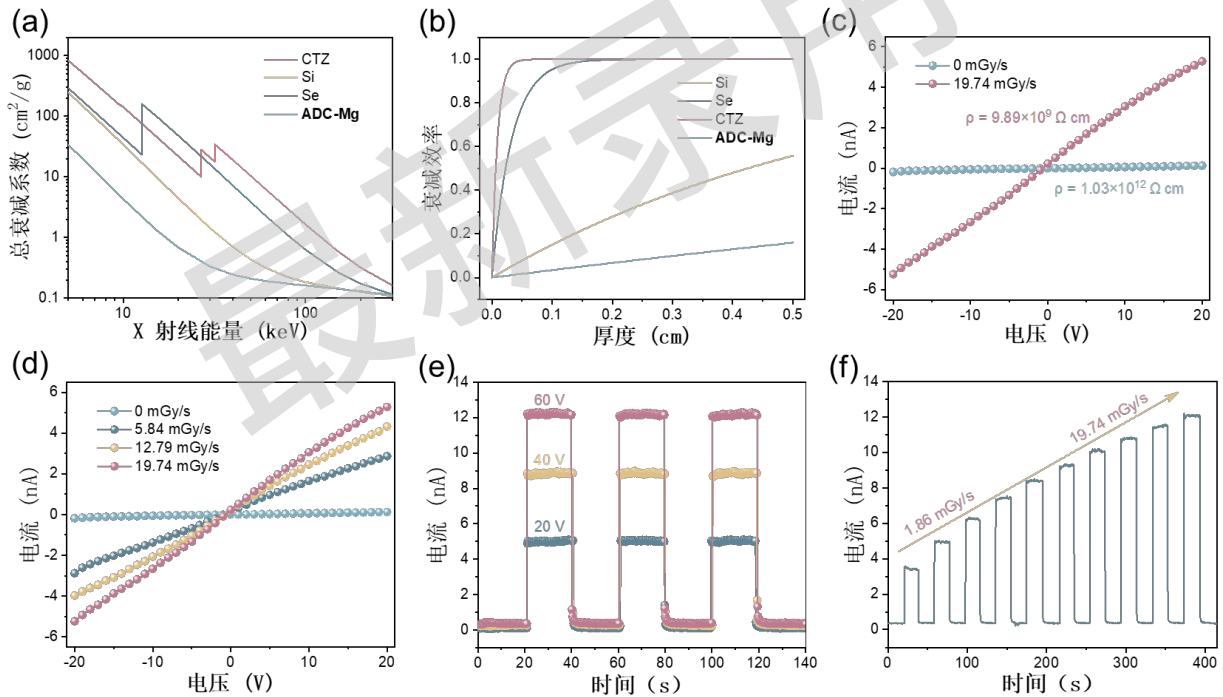


图 3 ADC-Mg 与典型半导体材料在 1~300 keV 范围内 X 射线能量下的模拟吸收光谱 (a)，ADC-Mg 与典型半导体材料在 40 keV X 射线条件下，不同材料厚度对应的衰减效率 (b)，ADC-Mg 探测器在暗态与 X 射线照射条件下的电流-电压 (I - V) 曲线 (c)，不同剂量率 X 射线照射下 ADC-Mg 的电流-电压特性 (d)，ADC-Mg 探测器在周期性 X 射线照射下的光电流响应， I - t 曲线对应不同偏压条件下 X 射线的开关变化 (e)，在不同 X 射线剂量率下 ADC-Mg 探测器的光电流-时间 (I - t) 响应曲线 (f)

Fig.3 Simulated X-ray absorption spectra of ADC-Mg and typical semiconductor materials as a function of X-ray energy, ranging from 1 to 300 keV(a), attenuation efficiencies of ADC-Mg and typical semiconductor materials as a function of material thickness for 40 keV X-ray photons(b), I - V curves for ADC-Mg-based detectors in both dark conditions and under X-ray exposure(c), current-voltage characteristics of ADC-Mg under different dose rates(d), photocurrent

response of ADC-Mg-based detectors to X-ray irradiation. $I-t$ curves were recorded under varying bias voltages with X-ray exposure switched on and off(e), X-ray-induced photocurrent versus time plots for ADC-Mg-based detectors under different dose rates(f)

为进一步揭示其电荷输运能力，基于 Hecht 方程对光电流响应曲线进行拟合，获得 ADC-Mg 的电荷迁移率-载流子寿命乘积 ($\mu\tau$) 值为 $1.02 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ (图 4 (d))。该参数反映了光生载流子在复合前的平均扩散长度，直接关联材料的电荷收集效率 (CCE) [30]。与商业 $\alpha\text{-Se}$ 材料 ($\mu\tau \approx 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$) 相比，ADC-Mg 展现出三个数量级的提升，进一步验证了其优异的电荷输运特性与在高分辨率成像中的潜力 [31]。

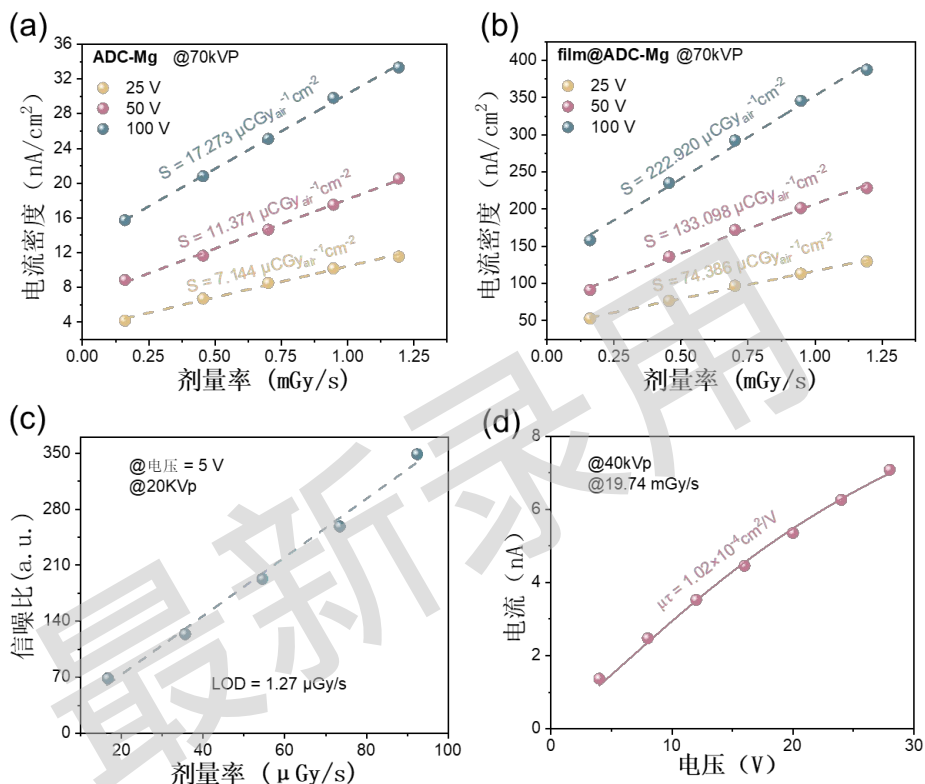


图 4 不同偏压下，ADC-Mg 探测器的光电流随 X 射线剂量率变化的响应曲线 (a)，不同偏压下柔性膜 film@ADC-Mg 探测器的光电流与 X 射线剂量率的关系曲线 (b)，在 5 V 偏压条件下 ADC-Mg 探测器的 X 射线剂量率依赖的信噪比 (SNR) 变化 (c)，基于 Hecht 方程通过偏压依赖的 X 射线光电流响应拟合获得的 ADC-Mg 材料的迁移率-载流子寿命乘积 ($\mu\tau$) 值 (d)

Fig.4 Photocurrent as a function of X-ray dose rate for ADC-Mg under different bias voltage(a), photocurrent as a function of X-ray dose rate for film@ADC-Mg under different bias voltage(b), X-ray dose-dependent signal-to-noise ratio(SNR) of the ADC-Mg detector at a bias voltage of 5 V(c), the $\mu\tau$ fitting of the ADC-Mg by the Hecht equation using bias dependent X-ray-induced photocurrent curve(d)

3 结论

综上所述，本工作得到以下主要结论：

(1) ADC-Mg 作为一种新型镁基金属-有机配合物晶体，具有高电阻率、一维有序电荷输运通道及优异的热稳定性，为高性能 X 射线响应提供了坚实的结构基础；

(2) ADC-Mg 展现出出色的 X 射线响应性能，包括线性光电流响应、快速开关特性及高信噪比，在

弱信号探测与低剂量辐射成像中表现出显著优势；

(3) 相比传统刚性无机探测器，ADC-Mg 不仅可用于构建高性能辐射响应单元，还可与柔性基体材料结合，实现低功耗、高灵敏度的可穿戴 X 射线探测器件；

(4) 从晶体结构设计与器件性能耦合的角度，本研究系统验证了低原子序金属配合物在直接型辐射探测中的可行性与优势。

总体而言，ADC-Mg 拓宽了有机 - 无机杂化体系在辐射功能材料领域的应用边界，为下一代高性能、柔性化辐射传感器的开发提供了坚实的理论基础和实验依据。

参考文献：

- [1] Tie S, Zhao W, Xin D, et al. Robust fabrication of hybrid lead-free perovskite pellets for stable X-ray detectors with low detection limit[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(31): 2001981.
- [2] Li H, Song J, Pan W, et al. Sensitive and stable 2D perovskite single-crystal X-ray detectors enabled by a supramolecular anchor[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(40): e2003790.
- [3] Chen Q, Wu J, Ou X, et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators[J]. *Nature*, 2018, 561(7721): 88-93.
- [4] 陈惠元,彭志刚,丁钟敏,等.辐射技术在淀粉改性中的应用[J].*核化学与放射化学*,2007,29(1):53-56.
- [5] 林敏,叶宏生,夏文,等. CIAE 电离辐射计量技术发展回顾[J].*原子能科学技术*,2020,54(S1):322-341.
- [6] Sun Q, Ge B, Xiao B, et al. High-performance industrial-grade CsPbBr₃ single crystal by solid-liquid interface engineering[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(23): e2302236.
- [7] Mirzaei A, Huh J S, Kim S S, et al. Room temperature hard radiation detectors based on solid state compound semiconductors: an overview[J]. *Electron Mater Lett*, 2018, 14(3): 261-287.
- [8] 陈义珍,李华芝,李明,等.以 PVB 为基材的低剂量辐射变色薄膜剂量计研究[J].*核化学与放射化学*,2016,38(4):213-218.
- [9] Allard S, Forster M, Souharce B, et al. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors(OFETs)[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(22): 4070-4098.
- [10] Di C A, Zhang F, Zhu D. Multi-functional integration of organic field-effect transistors(OFETs): advances and perspectives[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(3): 313-330.
- [11] Guo Y, Yu G, Liu Y. Functional organic field-effect transistors[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(40): 4427-4447.
- [12] Hains A W, Liang Z, Woodhouse M A, et al. Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells[J]. *Chem Rev*, 2010, 110(11): 6689-6735.
- [13] Solak E K, Irmak E. Advances in organic photovoltaic cells: a comprehensive review of materials, technologies, and performance[J]. *RSC Adv*, 2023, 13(18): 12244-12269.
- [14] Temiño I, Basiricò L, Fratelli I, et al. Morphology and mobility as tools to control and unprecedentedly enhance X-ray sensitivity in organic thin-films[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2136.
- [15] Fraboni B, Ciavatti A, Merlo F, et al. Organic semiconducting single crystals as next generation of low-cost, room-temperature electrical X-ray detectors[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(17): 2289-2293.
- [16] Bian Y, Liu K, Ran Y, et al. Spatially nanoconfined N-type polymer semiconductors for stretchable ultrasensitive X-ray detection[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 7163.
- [17] Ciavatti A, Capria E, Fraleoni-Morgera A, et al. Toward low-voltage and bendable X-ray direct detectors based on organic semiconducting single crystals[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(44): 7213-7220.
- [18] Intaniwet A, Mills C A, Shkunov M, et al. Heavy metallic oxide nanoparticles for enhanced sensitivity in semiconducting polymer X-ray detectors[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(23): 235502.

- [19] Ankah G N, Büchele P, Poulsen K, et al. PbS quantum dot based hybrid-organic photodetectors for X-ray sensing[J]. *Org Electron*, 2016, 33: 201-206.
- [20] Ciavatti A, Cramer T, Carroli M, et al. Dynamics of direct X-ray detection processes in high-Z Bi₂O₃ nanoparticles-loaded PFO polymer-based diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(18): 183301.
- [21] Fan K, Li J, Xu Y, et al. Single crystals of a highly conductive three-dimensional conjugated coordination polymer[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(23): 12682-12690.
- [22] Morrirt G H, Michaels H, Freitag M. Coordination polymers for emerging molecular devices[J]. *Chem Phys Rev*, 2022, 3(1): 011306.
- [23] Li B Y, Xie M J, Lu J, et al. Highly sensitive direct X-ray detector based on copper(II) coordination polymer single crystal with anisotropic charge transport[J]. *Small*, 2023, 19(42): 2302492.
- [24] Hu J X, Li Q, Zhu H L, et al. Achieving large thermal hysteresis in an anthracene-based manganese(II) complex *via* photo-induced electron transfer[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 2646.
- [25] Wu S, Liang C, Zhang J, et al. A photoconductive X-ray detector with a high figure of merit based on an open-framework chalcogenide semiconductor[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(42): 18605-18610.
- [26] Wang Y, Liu X, Li X, et al. Direct radiation detection by a semiconductive metal-organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(20): 8030-8034.
- [27] Chen B, Wang J, Peng L, et al. Radiation-responsive metal-organic frameworks: fundamentals and applications[J]. *Adv Funct Materials*, 2024, 34(9): 2310270.
- [28] Wang P K, Wang W F, Jiang K B, et al. Efficient X-ray detection of polyoxometalates@metal-organic frameworks based on host-guest electron transfer[J]. *ACS Mater Lett*, 2024, 6(4): 1086-1093.
- [29] Chen H, Chen J, Li M, et al. Recent advances in metal-organic frameworks for X-ray detection[J]. *Sci China Chem*, 2022, 65(12): 2338-2350.
- [30] Ruzin A, Nemirovsky Y. Methodology for evaluation of mobility-lifetime product by spectroscopy measurements in CdZnTe spectrometers[J]. *J Appl Phys*, 1997, 82(9): 4166-4171.
- [31] Kasap S O. X-ray sensitivity of photoconductors: application to stabilized[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2000, 33(21): 2853.