

文章编号: 1000-7032(2025)09-1564-13

钙钛矿液体闪烁体及其辐射探测成像应用研究进展

谢 雷, 李 腾, 徐新奇, 陈小丰*, 陈秋水*, 杨黄浩*

(福州大学 化学学院, 福建 福州 350108)

摘要: 液体闪烁体因其快速响应、高灵敏度、辐照稳定性、低成本易制备及功能多样性等优点,被广泛应用于核辐射探测领域。近年来,对X/γ射线响应能力强、荧光量子产率高、辐射发光易调谐的钙钛矿液体闪烁体的出现,进一步拓宽了液体闪烁体在辐射探测成像中的应用场景。基于此,本文主要介绍了钙钛矿液体闪烁体研究进展,包括制备方法、光学性能调控以及不同类型的粒子、电离辐射作用下的辐射发光机理。同时,对这类新型液体闪烁体在辐射探测定位与成像领域的应用展开介绍与展望。

关键词: 钙钛矿液体闪烁体; 辐射发光; 辐射探测; 辐射成像

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250124 CSTR: 32170.14.CJL.20250124

Research Progress of Perovskite Liquid Scintillators for Radiation Detection and Imaging Applications

XIE Lei, LI Teng, XU Xinqi, CHEN Xiaofeng*, CHEN Qiushui*, YANG Huanghao*

(College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

* Corresponding Authors, E-mail: xfchen@fzu.edu.cn; qchen@fzu.edu.cn; hhyang@fzu.edu.cn

Abstract: Liquid scintillators have been widely applied in nuclear radiation detection field due to their advantages including rapid response, high sensitivity, high radiation stability, cost-effectiveness, facile preparation, and diverse functions. In recent years, the emergence of perovskite liquid scintillators demonstrating high X/γ-rays stopping power, high photoluminescence quantum yield, and tunable radioluminescence properties, have significantly expanded their applications in radiation detection and imaging. This review systematically summarizes recent progress of perovskite liquid scintillators, encompassing advancements in synthesis methodologies, optical properties tailoring, and elucidation of radioluminescence mechanisms interacted with various ionizing radiation. Furthermore, we comprehensively discuss emerging applications of these novel scintillators in radiation detection, location and imaging, while providing critical perspectives on future research directions in this evolving field.

Key words: perovskite liquid scintillators; radioluminescence; radiation detection; radiation imaging

1 引言

目前,辐射探测器广泛应用于医疗诊断、安全检查、无损检测和高能物理等领域^[1-6]。闪烁体可以将高能光子转化为低能可见光子,是辐射探测器的关键核心部件之一。其中,液体闪烁体作为

一种特殊的闪烁体,以液态形式存在,一般由有机溶剂/有机闪烁体溶质组成,可填充复杂的几何容器,并适配微型化或大体积探测器的设计。在常规的放射性测量中,放射性样品通常呈现不规则几何形状,难以与探测器的样品仓形成理想几何耦合,使得样品仓中残留的空气和探测壁会对辐

收稿日期: 2025-04-24; 修订日期: 2025-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(62134003, U2441224)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62134003, U2441224)

射产生吸收效应,造成辐射能量衰减和探测效率显著降低^[7]。相比之下,无定型的液体闪烁体可以实现放射性样品完全溶解、均匀分散或浸没封装,可以有效消除样品仓中残留的空气和探测壁对辐射的吸收效应。特别是对于穿透性弱的带电粒子(α/β 粒子),其可以显著降低辐射能量衰减,有效提高探测效率^[8]。

在放射性核素含量的测定体系中,密度相对较小、以氢元素为主的有机液体闪烁体易与 α/β 粒子相互作用,产生可探测的荧光信号^[9]。然而,有机液体闪烁体往往无法有效吸收穿透性强的射线(如 X/γ 射线),导致 X/γ 射线能量转换效率低,无法有效转换为荧光信号来进行探测。因此,发展高密度、高等效原子序数(Z)的液体闪烁体材料对于高能辐射探测灵敏度与分辨率的提升至关重要^[10]。

钙钛矿液体闪烁体作为一种新型液体闪烁体,与传统有机液体闪烁体不同的是,其采用钙钛矿闪烁体作为发光中心。相比之下,钙钛矿闪烁体具有较高的有效原子序数,对 X/γ 射线吸收能力强及发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)高,在辐射探测领域受到广泛的关注^[11-14]。特别是,钙钛矿纳米晶体(Nanocrystals, NCs)通过表面配体修饰、包覆或者钝化,不仅能高浓度且稳定分散在溶剂中,甚至还能在无毒性水溶液中稳定存在,从而大幅度延长钙钛矿液体闪烁体的使用寿命^[15]。此外,钙钛矿液体闪烁体可通过尺寸大小或卤素组成,精准调节发射波长与探测器灵敏的波长范围相适应,从而有效提高探测效率^[16-17]。

本文围绕近年来出现的钙钛矿液体闪烁体的可控制备、光学性能等展开介绍,并阐述了其与不同类型的电离辐射相互作用机制。随后,展望了钙钛矿液体闪烁体在辐射探测和成像等领域的应用前景。

2 钙钛矿液体闪烁体的制备方法和性能调控研究

金属卤化物钙钛矿闪烁体最典型三维结构的化学表达式为 ABX_3 ($A=Cs^+$, $MA:CH_3NH_3^+$; $B=Pb^{2+}$; $X=Cl^-, Br^-, I^-$),具有高辐射衰减能力、高荧光量子产率等优异的光学性质^[18-21]。发展温和条件下的宏量制备技术以及光学性能调控策略对于钙钛矿

液体闪烁体至关重要。

2.1 钙钛矿液体闪烁体的制备方法

2014年, Schmidt等首次通过热注入法合成出20% PLQY的 $CH_3NH_3PbBr_3$ NCs(图1(a)、(b)所示)^[22]。次年, Soranyel等通过 CH_3NH_3Br 、 $PbBr_2$ 和配体的配比优化,将量子产率提升至83%^[23]。随后, Kovalenko等通过改变卤离子的种类、比例以及反应温度,成功制得高达90% PLQY的全无机 $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) NCs^[24]。然而,热注入法通常需要在惰性气氛中进行,且仅依靠辅助降温来控制钙钛矿晶核的产生,即无法随时终止反应,也难以对反应速度进行有效控制,限制了其在大规模制备中的应用。

相较于热注射法对反应环境的苛刻要求,配体辅助再沉淀法是一种通过溶解度的差异,将溶质从过饱和溶液中自然析出的方法。该方法不仅反应环境温和,易于控制,能够有效避免在高温反应过程中难以精确控制的问题;而且,引入适当的配体,能够有序地调控制备出粒径均匀分布、性能稳定的钙钛矿液体闪烁体。如图1(c)、(d)所示, Zhang等在室温下通过配体辅助再沉淀策略成功制备出高达70% PLQY、平均粒径为3.3 nm的 $CH_3NH_3PbX_3$ 钙钛矿液体闪烁体^[25]。随后, Zeng等通过配体的变化获得PLQY高达90%的全无机 $CsPbX_3$ NCs,并实现了无需任何保护气氛和加热措施的室温合成^[26]。此外,超声法^[27]、静电纺丝法^[28]、气相沉积法^[29]及溶剂热法^[30]等方法也可以用于制备不同尺寸与形貌的钙钛矿纳米晶体。然而,这些合成方法的相关报道相对有限,且普遍存在产量较低、工艺条件要求严苛等问题。相比之下,配体辅助再沉淀法具有成本低、操作简便易行等优势,更适合用于钙钛矿液体闪烁体大规模化制备^[31-33]。

2.2 钙钛矿液体闪烁体性能调控

钙钛矿液体闪烁体的辐射发光性能调控对提高辐射探测效率至关重要,例如,合适的辐射发光波长可有效匹配探测器的探测波长,从而实现效率最大化^[34-36]。2018年, Chen等合成一种全无机 $CsPbX_3$ NCs的闪烁体,可将高能的 X/γ 射线光子高效转换为低能光子。并且,该工作基于阴离子调控,实现了辐射发光覆盖全可见光波长范围,展示出溶液制备型钙钛矿纳米闪烁体在液体闪烁体辐射探测领域具有巨大的潜力^[37]。Xu等合成的

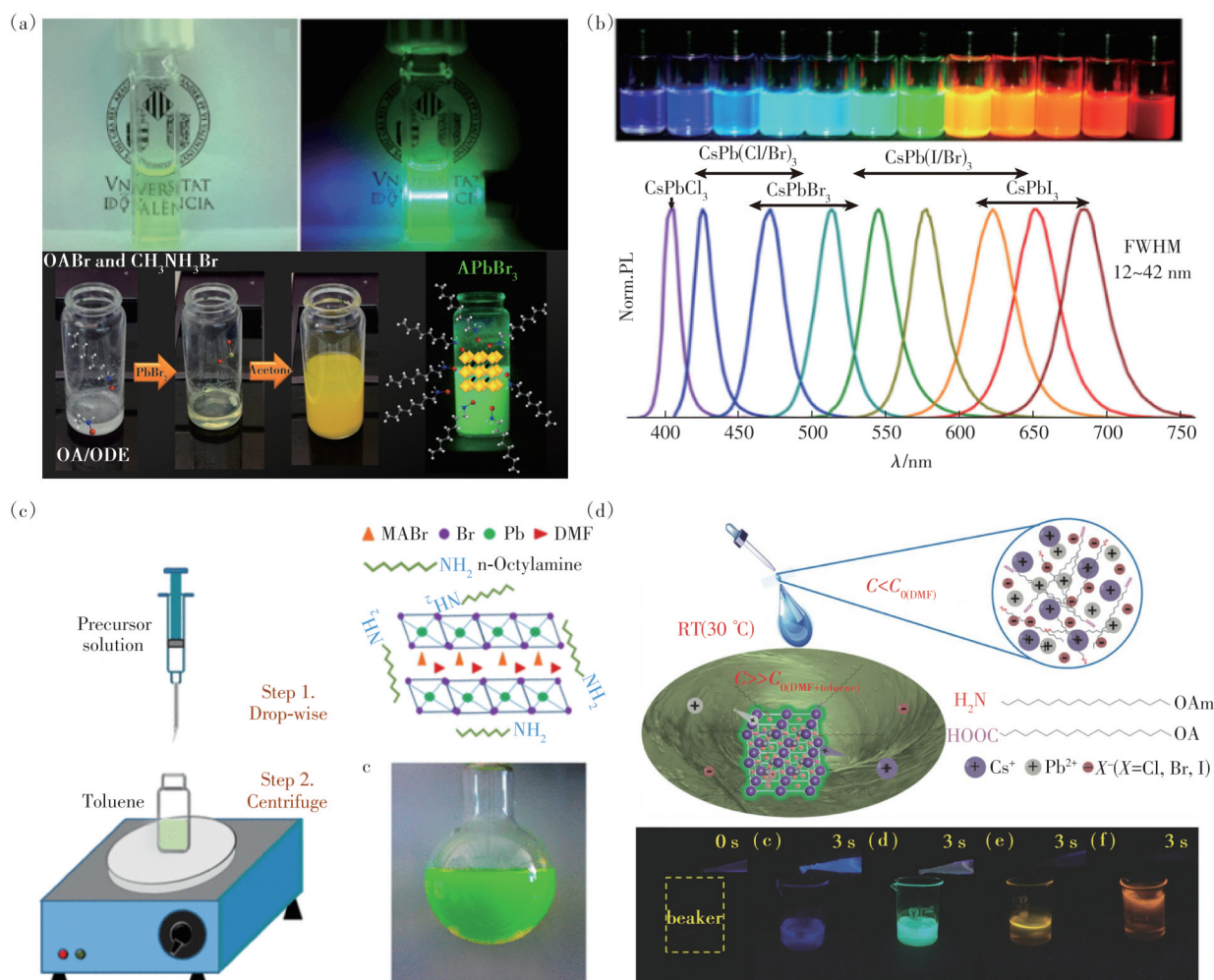


图1 (a)分散在甲苯里的MAPbBr₃ NCs在日光及紫外光下的照片^[22-23]; (b)钙钛矿溶液在紫外光下的照片以及其荧光光谱^[24]; (c)配体辅助再沉淀法的反应装置和过程示意图以及所制得的MAPbBr₃ NCs^[25]; (d)CsPbX₃(X=Cl, Br, I)形成示意图以及在紫外光下的实时荧光图像^[26]

Fig.1 (a) Photographs of MAPbBr₃ NC dispersed in toluene under sunlight and ultraviolet light^[22-23]. (b) Photos and PL spectra of perovskite solution under ultraviolet^[24]. (c) Schematic diagram of reaction device and process of ligand-assisted reprecipitation method and optical image of preparing of MAPbBr₃ NCs^[25]. (d) Schematic diagram for the formation of CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) and their real-time fluorescence image under ultraviolet^[26]

MAPbBr₃和CsPbBr₃ NCs液体闪烁体在X射线下均显示出明亮的绿色荧光,这一结果证实了钙钛矿液体闪烁体可有效吸收X射线产生辐射发光^[38]。由于钙钛矿纳米晶具有斯托克斯位移较小的特点,引起了不可忽略的自吸收效应,易造成辐射发光效率降低。通过在钙钛矿液体闪烁体中负载有机染料,可有效减轻自吸收效应的影响。例如,Pei等通过在钙钛矿液体闪烁体中添加微量的有机荧光染料吡咯亚甲基580(Pyromethene 580, PM-580),实现了从钙钛矿到染料的荧光共振能量转移(Fluorescence resonance energy transfer, FRET),使该液体闪烁体光产额达到8 800 pho-

tons/MeV。此外,采用有机染料敏化的方式亦可令有机染料将能量传递给钙钛矿纳米晶体,提高X/γ射线激发下的辐射发光效率^[39]。Liu等在CsPbBr₃ NCs的甲苯溶剂中添加了P-三联苯染料,光产额达到16 740 photons/MeV,高于商业液体闪烁体EJ-301^[40]。该染料敏化策略使得钙钛矿液体闪烁体对X/γ射线剂量的响应更为灵敏,适用于医疗成像和放射治疗中的剂量追踪。

基于钙钛矿液体闪烁体组分多样性及可控性,可满足不同类型辐射探测响应的需求。与X/γ射线响应不同的是,辐射粒子很难与高Z的全无机钙钛矿直接相互作用,通常会先与有机溶

剂中的低 Z 元素相互作用。例如,Tang等^[41]通过有机-无机杂化的方式,实现了对快中子的高灵敏响应。其原因是该类材料含有富氢的有机位点,能够有效增强辐射粒子与钙钛矿液体闪烁体的相互作用(如图2所示),提高对辐射粒子的捕获概率,产生更多的载流子沉积在钙钛矿纳米晶中,随后复合跃迁产生荧光,从而增强辐射发光。进一步拓展了钙钛矿液体闪烁体在不同类型的粒子、电离辐射探测中的应用潜力^[42]。此外,Niu等^[43]首次采用二维Dion-Jacobson型BDAPbBr₄钙钛矿开展快中子探测研究。BDAPbBr₄含有高氢

含量的长链有机配体,其结构能与相邻的Pb-Br层紧密相连。当快中子与高氢含量的有机配体相互作用,产生的能量可通过这种紧密相连的结构高效传递至钙钛矿发光中心,从而为快中子信号的高效探测奠定了基础。与传统SiC的快中子探测器需要350 s才能达到稳定响应相比,BDAPbBr₄仅需100 s,表现出更快的响应特性,有助于降低信号干扰,提高探测效率。基于其优异的性能,BDAPbBr₄在快中子成像和放射治疗领域具有重要的应用潜力,有望满足未来高通量、高精度辐射探测场景的需求。

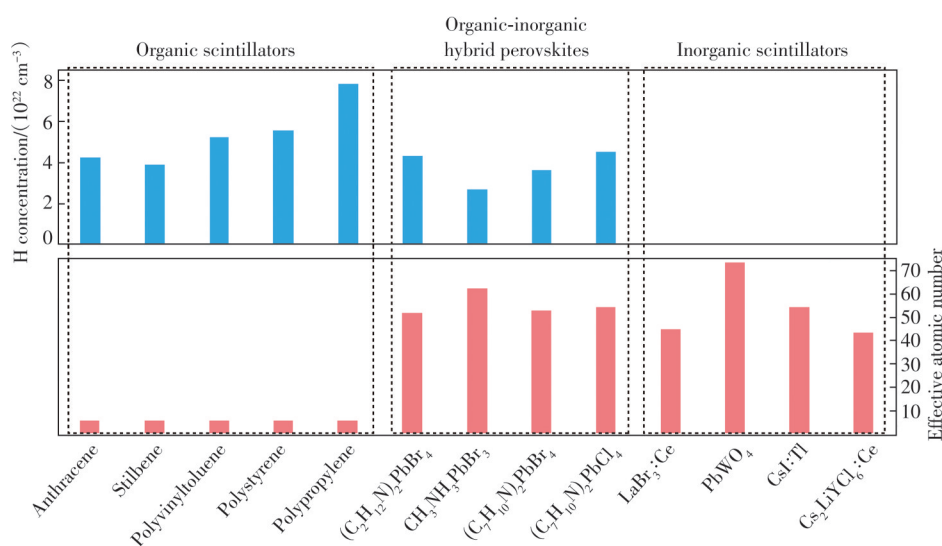


图2 在各种常用的有机、无机和有机-无机杂化材料中氢原子的浓度和有效原子序数^[41]

Fig.2 The concentration of hydrogen atoms and effective atomic number of commonly used organic, inorganic and organic-inorganic hybrid scintillators^[41]

钙钛矿液体闪烁体的长期稳定性是重要的性能之一。在实际应用中,钙钛矿纳米晶体面临的一个主要挑战是其自身较差的光稳定性和热稳定性,其主要原因是在氧气和水分的存在下容易降解^[44-45]。因此,为了克服这些稳定性问题,人们开发了许多策略来钝化不稳定的表面,主要包括采用有机配体或无机化合物对表面进行改性,以及使用一些稳定的外壳或防水材料包裹。例如,Yu等^[46]采用(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(3-aminopropyltriethoxysilane, APTES)作为CsPb(Br/I)₃ NCs的钝化剂。APTES的烷氧基水解后形成交联硅氧烷,可包覆钙钛矿纳米晶体,使PLQY提升至88%。与传统油酸/油胺配体钝化的CsPb(Br/I)₃ NCs浸泡在水中5天后荧光强度完全猝灭相比,APTES配体钝化的CsPb(Br/I)₃ NCs在水中浸泡3个月后,荧光强度仅衰减5%,显著改善了钙钛矿的稳定性。

另外,Lemmer等^[47]进一步研究了基于APTES与戊二酸酐(pentanedioic anhydride, APTES-PA)的双配体钝化体系,通过取代钙钛矿纳米晶体表面传统长链有机配体,显著提升了钙钛矿闪烁体的稳定性。经APTES/APTES-PA处理的钙钛矿在180 °C热处理后,保持62.3%的初始发光强度;相比之下,聚苯乙烯塑封的钙钛矿闪烁体仅能保持36.8%的发光强度。此外,经APTES/APTES-PA处理的钙钛矿在水中浸泡24 h后,发光强度仍保持为99.3%,证明有机硅烷能够有效钝化钙钛矿闪烁体表面缺陷,抑制其在高温下的相变,进一步提高钙钛矿闪烁体的热稳定性。在钙钛矿纳米晶体系中,引入特定配体不仅能显著提升其稳定性,还能借助缺陷钝化机制进一步增强荧光强度。例如,Li等^[48]通过双十二烷基二甲基氟化铵处理的CsPbBr₃ NCs能够有效减少纳米晶体中溴空位缺

陷,使其PLQY从52%大幅提升至97%。同时,随着含氟量的增加,CsPbBr₃ NCs的热稳定性得到进一步优化。即便在高达100 °C的高温环境下,其发光强度依旧能够保持稳定,几乎没有明显变化。

3 钙钛矿液体闪烁体的发光机理

钙钛矿液体闪烁体能够响应多种辐射类型

(如 α 、 β 、快中子和X/ γ 射线),理解其与不同类型的粒子、辐射发光机理对合理阐释钙钛矿液体闪烁体在辐射探测与成像中的应用具有重要意义,这也为进一步调控液体闪烁体发光效率提供了理论依据。

当粒子辐射与钙钛矿液体闪烁体作用时,主要以溶剂介导的辐射能量传递为主。如图3(a)所示, α/β 带电粒子的能量主要通过直接电离使有

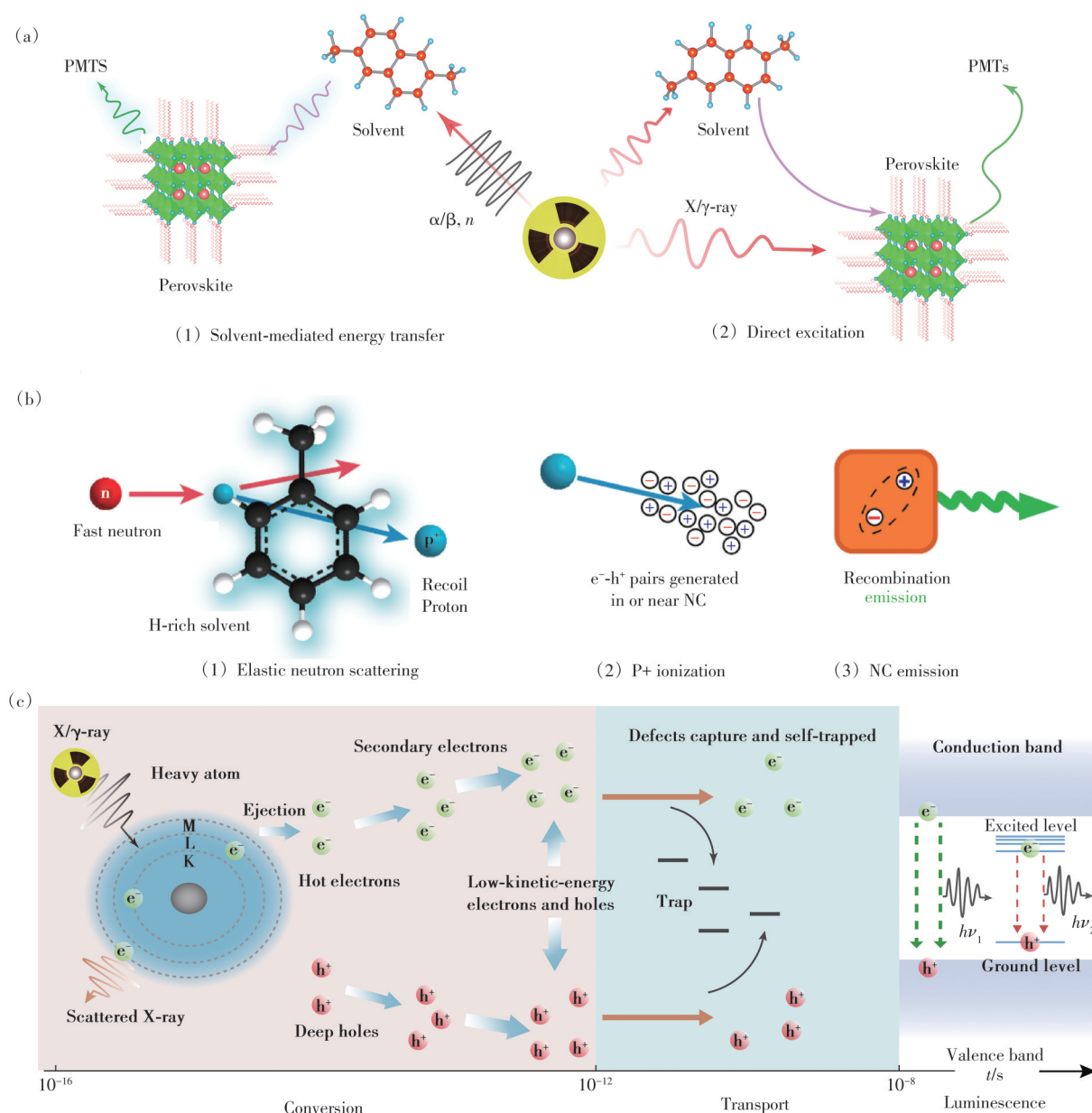


图3 (a)不同类型的粒子/电离辐射与钙钛矿液体闪烁机制示意图;(b)钙钛矿液体闪烁体与快中子通过反冲质子的能量转移过程示意图^[51];(c)钙钛矿液体闪烁体在X/ γ 射线直接激发的闪烁过程示意图

Fig.3 (a) Schematic diagram of the different types of particles/ionizing radiation and perovskite liquid scintillators mechanisms. (b) Schematic diagram of energy transfer process between perovskite liquid scintillator and fast neutron through recoil proton^[51]. (c) Schematic diagram of scintillation process of perovskite liquid scintillator under direct excitation of X/ γ -ray

机溶剂产生激发态。随后,激发态的能量通过溶剂介导的能量传递方式转移至钙钛矿闪烁体使其激发,并在退激时产生荧光^[49-50]。与 α/β 带电粒子不同的是,快中子与钙钛矿液体闪烁体作用时,由于两个质量相等的物体通过弹性散射的能量传递效率最高。因此,其作用方式最主要是与富含氢元素的有机溶剂或钙钛矿纳米晶直接发生弹性散射产生反冲质子(如图3(b)所示)。随后,反冲质子进一步将能量沉积产生一系列的电子与空穴,最终迁移至钙钛矿发光中心,辐射出可探测的荧光^[51]。

当高能X/ γ 射线与钙钛矿液体闪烁体发生作用时,主要有直接电离激发与辐射能量传递两种途径。在直接电离激发过程中,由于较高的等效原子序数,钙钛矿可以与高能射线直接发生作用。如图3(c)所示,其包括转换、传输和闪烁发光三个过程,从而实现辐射能量的有效捕获,并产生可探测的闪烁荧光信号^[52]。其中,转换阶段主要通过光电效应、康普顿散射以及电子对效应等^[53],在这个过程中,每个事件产生一个初级电子。这种初级电子可以通过库仑散射产生许多受激发的次级电子并转变为低动能的电子或者空穴。随后,在传输阶段,低能的电子或者空穴在向发光中心迁移的过程中,部分电子或者空穴可能会被材料自身的缺陷反复捕获,从而以热能等形式耗散。其余电子被发光中心捕获,并通过辐射复合的方式产生可探测的荧光^[54]。除此之外,由于钙钛矿液体闪烁体中以溶剂为主要成分,因此,除直接电离激发外,溶剂能够沉积较小部分高能射线的能量到达激发态,该过程与带电粒子作用下的溶剂介导的辐射能量传递过程相似。

钙钛矿液体闪烁体在不同辐射类型作用下呈现出直接电离激发与溶剂介导的辐射能量间接激发两种发光机制。基于上述机理,可通过表面配体优化策略,增加液体中钙钛矿闪烁体的分散密度,提高辐射能量沉积效率。同时,通过合适的功能分子引入,如选用适配的有机荧光染料作为移波剂,可有效改善高密度钙钛矿液体闪烁体固有的自吸收效应带来的辐射发光损耗问题。上述策略有望显著提升钙钛矿液体闪烁体对辐射能量的转换效率,从而改善高能射线探测的灵敏度与分辨率,为各类辐射作用下的探测成像与精准识别

应用带来新的突破。

4 钙钛矿液体闪烁体应用及展望

传统有机液体闪烁体存在荧光效率低、低X/ γ 射线吸收能力等问题,导致有机液体闪烁体在X/ γ 射线探测成像领域鲜少有报道。近年来,钙钛矿液体闪烁体在对X/ γ 射线的响应中,展现出高荧光量子产率、高辐射衰减能力等优异的光学特性,为液体闪烁体在高能射线辐射探测领域的发展带来新契机。此外,富含氢元素的特殊钙钛矿液体闪烁体显著增大了其与快中子的相互作用截面,为快中子探测提供了有效手段。随着钙钛矿液体闪烁体不断发展,其多样化的种类与光学性能有望进一步推动其在高能X/ γ 射线及快中子等粒子探测成像等领域的发展。

4.1 高能辐射探测

MAPbBr₃和CsPbBr₃ NCs/甲苯液体闪烁体对X/ γ 射线具有快速的响应,能产生可探测到的荧光信号,而且可通过卤素成分的改变,使发光波长与最常见的光电探测器相匹配^[55-56]。此外,研究X/ γ 射线与钙钛矿液体闪烁体作用机理,有助于区分钙钛矿液体闪烁体与传统有机液体闪烁体对X/ γ 射线的相互作用的差异。Mahler等^[57]通过康普顿三重-二重符合比实验研究表明,X/ γ 射线与钙钛矿液体闪烁体相互作用时,其能量主要沉积在CsPbBr₃ NCs中(如图4(a)所示)。尤其在高浓度的CsPbBr₃ NCs液体闪烁体中,增加其与X/ γ 射线相互作用的概率,这与传统有机液体闪烁体将能量沉积在溶剂的理论不同。因此,高浓度的钙钛矿液体闪烁体更有利于被X/ γ 射线电离激发,在钙钛矿纳米晶中产生更多的载流子,从而增强复合跃迁产生荧光的概率。该研究表明,钙钛矿液体闪烁体在X/ γ 探测器领域具有发展潜力。

在高浓度的钙钛矿液体闪烁体中自吸收效应会被放大,从而降低可探测的荧光信号。为解决以上问题,如图4(b)所示,Pei等^[39]通过掺杂少量的有机荧光有机染料PM-580,可以将 γ 射线与CsPbBr₃ NCs液体闪烁体相互作用时沉积的能量快速传递至PM-580,减轻了高负载CsPbBr₃ NCs/PM-580液体闪烁体的自吸收效应。该工作制备出20% CsPbBr₃ NCs/0.75% PM-580和40% CsPbBr₃ NCs/0.75% PM-580(其中%为质量分数)的液体闪

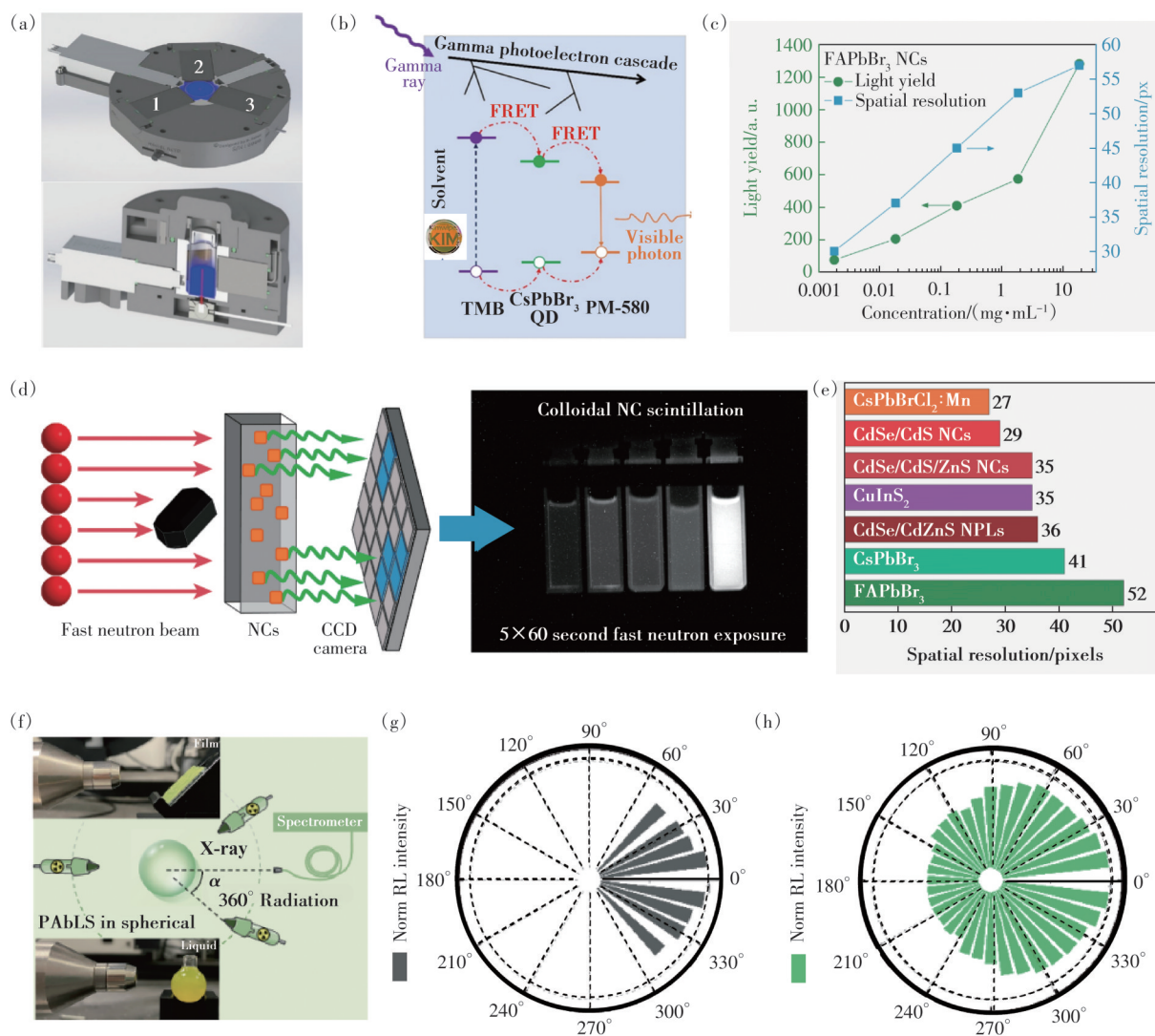


图4 (a)康普顿三重-二重符合比仪器装置^[57]; (b)负载40%CsPbBr₃ NCs和0.75% PM-580液体闪烁体的能量转移路线示意图^[39]; (c)光输出和空间分辨率与FAPbBr₃ NCs浓度的关系^[51]; (d)FAPbBr₃ NCs液体闪烁体快中子成像示意图^[51]; (e)不同NCs液体闪烁体在快中子辐照下的空间分辨率^[51]; (f)球形玻璃负载水基CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ NCs的全方向辐射探测示意图; (g)薄膜和(h)球形的辐射强度^[60]

Fig.4 (a)Compton triple-double coincidence instrumentation device^[57]. (b)Schematic diagram of the energy transfer route loaded with 40% CsPbBr₃ NCs and 0.75% PM-580 liquid scintillator^[39]. (c)Light yield and spatial resolution as a function of FAPbBr₃ NCs concentration^[51]. (d)Schematic diagram of fast neutron imaging of FAPbBr₃ NCs liquid scintillators^[51]. (e) Spatial resolution of each colloidal NCs liquid scintillators under fast neutron irradiation^[51]. (f)Schematic diagram showing omnidirectional radiation detection (nearly 360°). Radiation angle-dependent RL intensity of (g)perovskite solid-film scintillators and (h)PAbLS loaded in spherical glass^[60]

烁体,其闪烁光产额分别为8 800 photons/MeV和7 300 photons/MeV。而且,即使CsPbBr₃ NCs的浓度增加一倍,其光产额几乎没什么变化。这说明,通过高效FRET途径可以在不改变或微小的波长偏移情况下,增加CsPbBr₃ NCs液体闪烁体中的浓度,从而增加与 γ 射线产生响应的概率。这对 γ

射线的探测具有重要意义,为优化 γ 射线探测性能提供了新思路。该策略同样适用于增加斯托克斯位移和更高PLQY的有机染料。使用该有机染料能获得更高的光产额和能量分辨率,从而有效提高 γ 射线探测的灵敏度。

快中子对低原子序数材料有着较高的响

应。因此,含有碳、氢等轻质元素的物体(大型活化石等)非常适合进行快中子辐射探测成像,这恰好弥补了X/γ射线对低Z材料响应较弱的不足。钙钛矿液体闪烁体因富含氢元素、高辐射衰减能力、高荧光量子产率等优异的光学性质,在快中子探测领域具有巨大的发展空间^[58-59]。如图4(c)~(e)所示,Kovalenko等^[51]报道了在FAPbBr₃ NCs钙钛矿液体闪烁体中,快中子更容易与富含氢元素的有机溶剂或者FAPbBr₃ NCs相互作用,通过弹性散射产生反冲质子。随后,反冲质子与含富氢的有机溶剂/钙钛矿有机配体相互作用,从而产生一系列的电子与空穴,最终迁移沉积至钙钛矿纳米晶体的发光中心,并通过辐射跃迁的方式产生荧光。其中,仅含有质量分数约2%的FAPbBr₃ NCs液体闪烁体的光输出已经达到商用ZnS:Cu(PP)标准物的19.3%。更重要的是,在浓度增加4个数量级时,FAPbBr₃ NCs液体闪烁体光输出增加了17倍,这是因为高负载的FAPbBr₃ NCs增加了与快中子相互作用的概率。然而,高浓度的FAPbBr₃ NCs液体闪烁体的自吸收效应会被放大,导致其空间分辨降低。而且,目前FAPbBr₃ NCs液体闪烁体尚未超过商业标准的光输出和空间分辨率,通过浓度优化以及掺杂有机染料引起大的斯托克斯位移等方式来降低钙钛矿自吸收效应并增强辐射发光,从而提高空间分辨率,有望填补钙钛矿液体闪烁体在快中子探测及成像等领域应用的空白。

钙钛矿液体闪烁体通常溶解在有毒和易燃的有机溶剂中,因此,必须小心密封以避免暴露在空气中,这给制造、运输和储存带来了巨大的挑战。针对此类问题,Li等研制出水基钙钛矿液体闪烁体^[60],采用聚乙二醇和低温作为空位抑制剂,成功制备了具有高PLQY水基钙钛矿液体闪烁体(Perovskite-mediated aqueous-based liquid scintillator, PAbLS)。该研究表明,在低温时,低极性的水溶液与卤化物阴离子的结合能增加,使阴离子更难以从钙钛矿表面解吸,从而增强了PAbLS的稳定性。PAbLS在水中存储100天发光强度几乎没有改变,并且该材料的PLQY高达96%,显著优于其他商业水基闪烁体^[60]。基于PAbLS液体闪烁体中形状/尺寸的可扩展性,在球形容器中的PAbLS可与X射线快速响应,并呈现出全向(近360°)辐

射强度的稳定性(图4(f)~(h)),为广角辐射探测的发展提供了新的机遇。

4.2 辐射成像

低剂量、高分辨率X射线成像在医学诊断中变得越来越重要。与固体闪烁体相比,钙钛矿液体闪烁体由于其光输出相对较低,在剂量测定和射线成像方面的能力有限。针对此类问题,如图5(a)~(d)所示,Cho等报道了在钙钛矿液体闪烁体中掺杂有机分子2,5-二苯基恶唑(2,5-diphenyloxazole, PPO)能显著增强其辐射发光强度^[61]。其原理是入射的X射线除了通过直接电离激发CsPbBr₃ NCs产生荧光外,还有部分X射线电离激发PPO将能量转移至CsPbBr₃ NCs,进行闪烁发光。PPO受激后生成高能电子-空穴对,随后,电子-空穴对通过FRET的方式将能量转移到CsPbBr₃ NCs的发光中心并复合发光,从而增强CsPbBr₃ NCs/PPO液体闪烁体的发光强度。此外,该工作还通过将CsPbBr₃ NC/PPO液体闪烁体注射到直径4英寸厚度为1 mm的石英容器内并将电源插头、线对卡等物品进行辐射成像,空间分辨率高达3.5 lp/mm,与单独的PPO和CsPbBr₃ NCs液体闪烁体相比高出数倍。

由于液体固有的光散射特性,往往会导致成像空间分辨率降低,这是限制其性能提升的关键因素。针对该问题,Chen等发展了一种基于含铅微孔光纤面板(孔径20 μm)的液体闪烁体X射线成像技术。钙钛矿液体闪烁体可以与微孔结构的容器实现理想的几何耦合,微孔光纤结构可以通过分离的单个微结构对光进行捕获,从而有效地抑制光的横向传播。同时,含铅微孔光纤面板可以增加与X射线的相互作用概率,从而增强辐射发光。如图5(e)~(h)所示,通过虹吸效应将CsPbBr₃ NCs/PPO液体闪烁体填满光纤面板中的含铅微孔阵列^[62]。与单一的CsPbBr₃ NCs、PPO相比,CsPbBr₃ NCs/PPO的含铅阵列面板辐射发光强度显著增强,可实现79.1 μGy/s的检测极限,空间分辨率高达4.6 lp/mm。该工作通过辐射发光的传播进行精确调控,进一步提升发光强度,为设计发展新型像素化液体闪烁体X射线成像探测器提供了新思路。

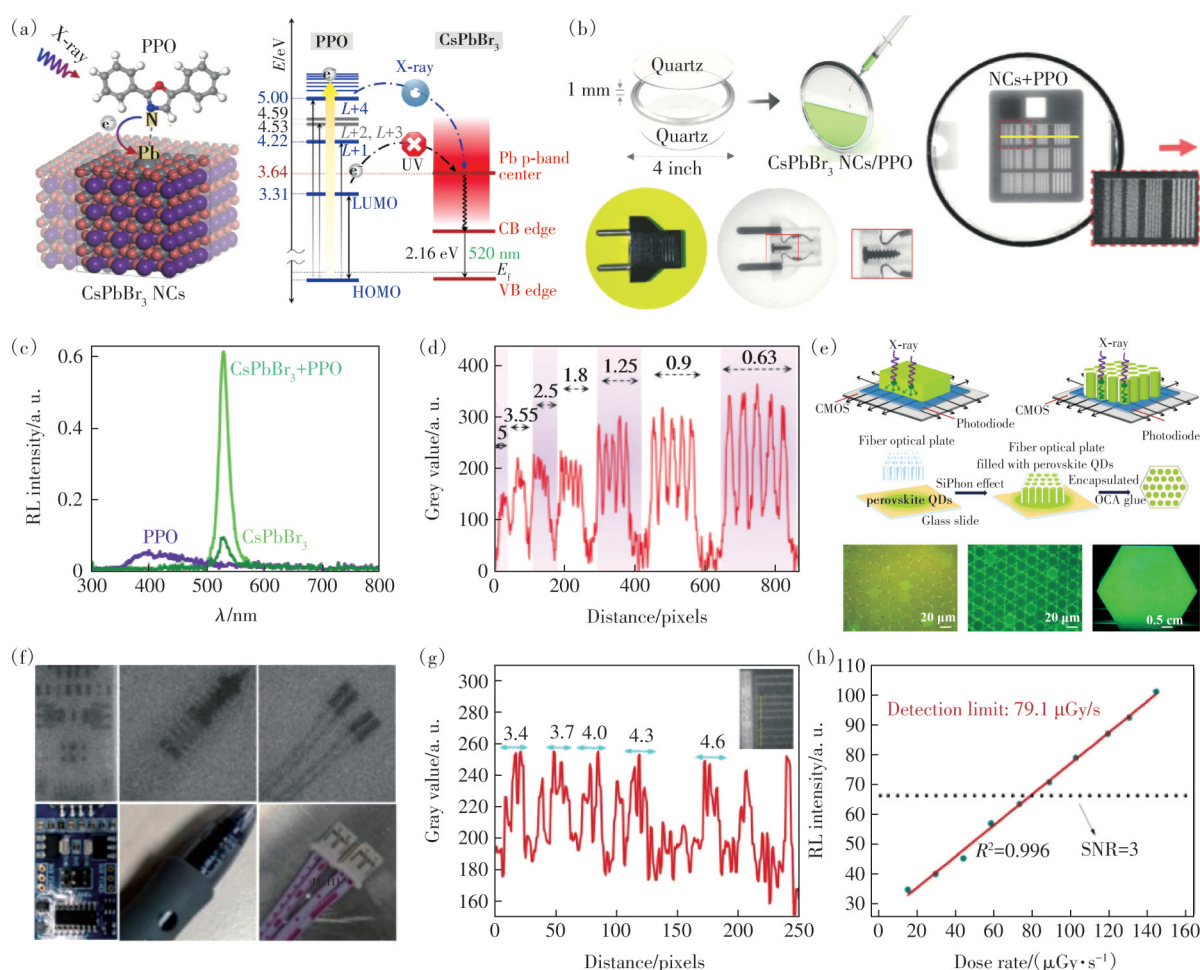


图5 (a)CsPbBr₃ NCs和PPO敏化以及CsPbBr₃ NCs/PPO液体闪烁体的能量转移示意图^[61]; (b)CsPbBr₃ NCs/PPO液体闪烁体注射到直径4英寸厚度为1 mm的石英玻璃容器中以以及电源插头和线对卡的光学和X射线图像^[61]; (c)CsPbBr₃ NCs/PPO、CsPbBr₃ NCs和PPO液体闪烁体的辐射发光光谱^[61]; (d)X射线线对沿着图(b)中的黄色线的灰度值强度变化,其中(0.63~5)表示lp/mm^[61]; (e)CsPbBr₃/PPO液体闪烁体像素阵列板制作工艺示意图和在日光和紫外光激发下的光学图像^[62]; (f)CsPbBr₃ NCs/PPO像素阵列板对电路板、圆珠笔和引线的X射线图像^[62]; (g)X射线线对沿着(f)插图中的黄线变化的黄色线的灰度值强度变化,其中(3.4~4.6)表示lp/mm^[62]; (h)CsPbBr₃ NCs/PPO LSS的辐射发光强度与X射线的剂量率^[62]

Fig.5 (a) Schematic diagram of CsPbBr₃ NCs and PPO sensitization and energy transfer of CsPbBr₃ NCs/PPO liquid scintillators^[61]. (b) Optical and X-ray images of CsPbBr₃ NCs/PPO liquid scintillators injected into a 4-inch diameter quartz glass container with a thickness of 1 mm, as well as a power plug and wire-to-card. (c) RL spectra of the hybrid CsPbBr₃ NCs/PPO, CsPbBr₃ NCs, and PPO liquid scintillators^[61]. (d) The change in the intensity of the gray value of the X-ray line pair along the yellow line in panel (b), where (0.63~5) represents lp/mm^[61]. (e) Schematic diagram of the fabrication process of CsPbBr₃ NCs/PPO liquid scintillator pixel array plate and optical image under sunlight and ultraviolet excitation^[62]. (f) X-ray images and photographs of a circuit board, ball-point pen, and lead wire using the CsPbBr₃ NCs/PPO pixel array board^[62]. (g) The change in the intensity of the gray value of the X-ray line pair along the yellow line in the inset (f), where (3.4~4.6) represents lp/mm^[62]. (h) Luminescence intensity of CsPbBr₃ NCs/PPO LSS versus dose rate of X-rays^[62]

5 结论与展望

本文简要介绍了近年来研发的钙钛矿液体闪烁体的可控制备方法,包括热注射法与配体辅助再沉淀法;随后,详细分析钙钛矿液体闪烁体的光学

特性、辐射响应行为及稳定性表现,并深入探讨了其与不同类型的粒子、电离辐射相互作用下的辐射发光机理。最后,得益于钙钛矿液体闪烁体优异的辐射吸收截面大、辐射发光性能等特点,重点介绍其在X/γ辐射探测和成像等领域的研究进展。

尽管钙钛矿液体闪烁体的研究取得了可喜的进展,但仍存在诸多问题有待进一步深入研究。首先,钙钛矿液体闪烁体还存在铅元素等金属毒性、有机溶剂环境不友好以及大规模化制备成本高等问题,制约了其实际应用的推进。可通过非铅钙钛矿体系的研究和探索,引入具有亲水性的配体进行改性,从而发展水相、低毒性、环境友好型的钙钛矿液体闪烁体。此外,可依赖微流控等成熟的制备技术,精确控制溶液中反应体系的均匀性和稳定性,进而实现低成本、高质量、大规模的钙钛矿液体闪烁体的生产与制备。其次,钙钛矿液体闪烁体目前集中在单一辐射类型的探测,可通过更多功能性钙钛矿液体闪烁体的精准设计,实现多种辐射类型的识别与响应。最后,钙钛

矿液体闪烁体更具体的发光机理研究尚显不足,尤其是如何精准调控钙钛矿闪烁体和有机溶剂之间的能量传递和损耗的平衡,确保更多的能量能够有效地转化为荧光发射,成为当前研究的重点和难点。未来不仅需要更多先进的光物理表征手段进行实验研究,还需通过组分调控、染料等功能性分子引入、器件微纳结构设计等手段,开发具有低自吸收、高荧光输出、快速辐射发光的钙钛矿液体闪烁体,来推动其在多种辐射类型中的探测与成像等领域的应用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250124>

参 考 文 献:

- [1] LI H J, LI Y, ZHANG L, *et al.* A thermo-responsive MOFs for X-ray scintillator [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(32): 2405535.
- [2] YANG Z, YAO J S, XU L M, *et al.* Designer bright and fast CsPbBr₃ perovskite nanocrystal scintillators for high-speed X-ray imaging [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 8870.
- [3] PENG H, HUANG W J, KONG L H, *et al.* All-in-one double perovskite flexible film with highly efficient warm-white emission, near-infrared emission, and X-ray radioluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(27): 2422745.
- [4] LIU J Y, SHABBIR B, WANG C J, *et al.* Flexible, printable soft-X-ray detectors based on all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(30): 1901644.
- [5] BAI X, ZHANG Y T, ZHAO H P, *et al.* Flexible X-ray detector for cumulative dose monitoring through reversible photochromism and luminescence modulation [J]. *Adv. Sci.*, 2025, 12(6): 2412986.
- [6] 邵泽杰, 周海芳, 郑瑞锦, 等. 基于 NaGdF₄:Er³⁺/Yb³⁺/Al³⁺的复合薄膜上转换发光与光热性能 [J]. *发光学报*, 2025, 46(1): 89-97.
SHAO Z J, ZHOU H F, ZHENG R J, *et al.* Upconversion luminescence and photothermal properties of composite films based on NaGdF₄:Er³⁺/Yb³⁺/Al³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(1): 89-97. (in Chinese)
- [7] XU J H, LUO R, LUO Z C, *et al.* Ultrabright molecular scintillators enabled by lanthanide-assisted near-unity triplet exciton recycling [J]. *Nat. Photonics*, 2025, 19(1): 71-78.
- [8] DONG M Y, WANG Z Y, LIN Z Y, *et al.* Temperature-adaptive organic scintillators for X-ray radiography [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, 147(5): 4069-4078.
- [9] REYNOLDS G T, HARRISON F B, SALVINI G. Liquid scintillation counters [J]. *Phys. Rev.*, 1950, 78(4): 488.
- [10] 王鲁凯, 林宏健, 吴坤, 等. 金属卤化物闪烁体薄膜的X射线成像研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(8): 1266-1280.
WANG L K, LIN H J, WU K, *et al.* Research progress in X-ray imaging of metal halide scintillator films [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(8): 1266-1280. (in Chinese)
- [11] SUN R J, WANG Z F, WANG H Q, *et al.* Micrometer-resolution X-ray imaging enabled by a flexible perovskite screen [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(32): 36801-36806.
- [12] LI K, LONG Z X, YE Y, *et al.* Lead-free cesium europium bromide perovskite nanocrystals in glass for white light-emitting diode and X-ray imaging [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 507: 160795.
- [13] RAINÒ G, BECKER M A, BODNARCHUK M I, *et al.* Superfluorescence from lead halide perovskite quantum dot superlattices [J]. *Nature*, 2018, 563(7733): 671-675.

- [14] ZHU C L, BOEHME S C, FELD L G, *et al.* Single-photon superradiance in individual caesium lead halide quantum dots [J]. *Nature*, 2024, 626(7999): 535-541.
- [15] FEI L L, YANG L, LI P, *et al.* Unlocking near 100% PLQY: The impact of post-treatment on emission efficiency of Mn^{2+} : CsPbCl_3 nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(9): 2402826.
- [16] QIU F, PENG G Q, XU Y K, *et al.* Sequential vacuum evaporated copper metal halides for scalable, flexible, and dynamic X-ray detection [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(36): 2303417.
- [17] ZOU H R, ZHU W J, ZHAO J T, *et al.* Sub-10 nm lanthanide-doped $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ nanoscintillators for real-time high-resolution dynamic 3D X-ray imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(49): 2409156.
- [18] KIM J S, HEO J M, PARK G S, *et al.* Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2022, 611(7937): 688-694.
- [19] CHU S L, ZHANG Y H, XIAO P, *et al.* Large-area and efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes via blade-coating [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(16): e2108939.
- [20] ZHANG D Q, ZHANG Q P, REN B T, *et al.* Large-scale planar and spherical light-emitting diodes based on arrays of perovskite quantum wires [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(4): 284-290.
- [21] YUAN M J, QUAN L N, COMIN R, *et al.* Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(10): 872-877.
- [22] SCHMIDT L C, PERTEGÁS A, GONZÁLEZ-CARRERO S, *et al.* Nontemplate synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(3): 850-853.
- [23] GONZALEZ-CARRERO S, GALIAN R E, PÉREZ-PRIETO J. Maximizing the emissive properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(17): 9187-9193.
- [24] PROTESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X=\text{Cl, Br, and I}$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [25] ZHANG F, ZHONG H Z, CHEN C, *et al.* Brightly luminescent and color-tunable colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{Br, I, Cl}$) quantum dots: potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [26] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.* CsPbX_3 quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(15): 2435-2445.
- [27] CHEN L C, TSENG Z L, CHEN S Y, *et al.* An ultrasonic synthesis method for high-luminance perovskite quantum dots [J]. *Ceram. Int.*, 2017, 43(17): 16032-16035.
- [28] HU X B, XU Y Q, WANG J C, *et al.* *In situ* fabrication of superfine perovskite composite nanofibers with ultrahigh stability by one-step electrospinning toward white light-emitting diode [J]. *Adv. Fiber Mater.*, 2023, 5(1): 183-197.
- [29] BOSE R, YIN J, ZHENG Y Z, *et al.* Gentle materials need gentle fabrication: encapsulation of perovskites by gas-phase alumina deposition [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(9): 2348-2357.
- [30] LOW Y J, LIEW J Y C, KAMARUDIN M A, *et al.* Synthesis of cesium silver bismuth bromide double perovskite nanoparticles *via* a microwave-assisted solvothermal method [J]. *Mater. Today Chem.*, 2023, 29: 101477.
- [31] BRENNAN M C, TOSO S, PAVLOVETC I M, *et al.* Superlattices are greener on the other side: how light transforms self-assembled mixed halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(5): 1465-1473.
- [32] LONG Z, REN H, SUN J H, *et al.* High-throughput and tunable synthesis of colloidal CsPbX_3 perovskite nanocrystals in a heterogeneous system by microwave irradiation [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(71): 9914-9917.
- [33] JEON N J, NOH J H, YANG W S, *et al.* Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells [J]. *Nature*, 2015, 517(7535): 476-480.
- [34] PENG X G, MANNA L, YANG W D, *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals [J]. *Nature*, 2000, 404(6773): 59-61.
- [35] ALIVISATOS A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots [J]. *Science*, 1996, 271(5251): 933-937.
- [36] LI L S, HU J T, YANG W D, *et al.* Band gap variation of size- and shape-controlled colloidal CdSe quantum rods [J]. *Nano Lett.*, 2001, 1(7): 349-351.
- [37] CHEN Q S, WU J, OU X Y, *et al.* All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators [J]. *Nature*, 2018, 561(7721): 88-93.

- [38] XU Q, HUANG J, LIU J, *et al.* Lead halide perovskite quantum dots based liquid scintillator for X-ray detection [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(20): 205201.
- [39] YU H, CHEN T H, HAN Z Q, *et al.* Liquid scintillators loaded with up to 40 weight percent cesium lead bromide quantum dots for gamma scintillation [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5(10): 14572-14581.
- [40] LIU M J, HUANG L, YUAN D, *et al.* Perovskite nanocrystals and dyes for high-efficiency liquid scintillator counters to detect radiation [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(1): 370-378.
- [41] XIA M L, NIU G D, LIU L Y, *et al.* Organic-inorganic hybrid perovskite scintillators for mixed field radiation detection [J]. *InfoMat*, 2022, 4(9): e12325.
- [42] SHAO W Y, LI Q, HE T Y, *et al.* Synergy of organic and inorganic sites in 2D perovskite for fast neutron and X-ray imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(40): 2301767.
- [43] GAO Y T, WAN P Y, JIN T, *et al.* Direct fast-neutron detection by 2D perovskite semiconductor [J]. *Small*, 2023, 19(40): 2301530.
- [44] ZHU C T, LIN F Y, ZHANG L, *et al.* Understanding the stability origins of ambient stable CsPbI₂Br inorganic halide perovskites [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10(24): 13124-13136.
- [45] YANG Y, OSTROWSKI D P, FRANCE R M, *et al.* Observation of a hot-phonon bottleneck in lead-iodide perovskites [J]. *Nat. Photonics*, 2016, 10(1): 53-59.
- [46] SUN C, ZHANG Y, RUAN C, *et al.* Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(45): 10088-10094.
- [47] CHEN J C, JIANG G C, HAMANN E, *et al.* Organosilicon-based ligand design for high-performance perovskite nanocrystal films for color conversion and X-ray imaging [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(14): 10054-10062.
- [48] LIU M M, WAN Q, WANG H M, *et al.* Suppression of temperature quenching in perovskite nanocrystals for efficient and thermally stable light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(5): 379-385.
- [49] REN J, WANG P, GU A T, *et al.* A review of recent improvements in novel liquid scintillator materials [J]. *Processes*, 2024, 12(6): 1223.
- [50] CALLAGHAN E J, KAPTANOGLU T, SMILEY M, *et al.* Characterization of the scintillation response of water-based liquid scintillator to alpha particles, and implications for particle identification [J]. *Eur. Phys. J. C*, 2023, 83(11): 1094.
- [51] MCCALL K M, SAKHATSKYI K, LEHMANN E, *et al.* Fast neutron imaging with semiconductor nanocrystal scintillators [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 14686-14697.
- [52] RODNYI P A. *Physical Processes in Inorganic Scintillators* [M]. London: CRC Press, 2020.
- [53] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, *et al.* Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(2): 739-768.
- [54] CHEN H W, LI Y L, ZHAO B, *et al.* Nanocrystals of metal halide perovskites and their analogues as scintillators for X-ray detection [J]. *Nano Futures*, 2022, 6(1): 012001.
- [55] LI Y F, FENG J, SUN H B. Perovskite quantum dots for light-emitting devices [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(41): 19119-19139.
- [56] GONG Z L, ZHENG W, GAO Y, *et al.* Full-spectrum persistent luminescence tuning using all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(21): 6943-6947.
- [57] BARAVAGLIO M, SABOT B, MADDALENA F, *et al.* Energy deposition in liquid scintillators composed of CsPbBr₃ colloidal nanocrystal dispersions [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(36): 17176-17186.
- [58] MORD V, MCCALL K M, SAKHATSKYI K, *et al.* Luminescent lead halide ionic liquids for high-spatial-resolution fast neutron imaging [J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(11): 3357-64.
- [59] 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.
- [60] LIAN H W, ZHANG W X, ZOU R, *et al.* Aqueous-based inorganic colloidal halide perovskites customizing liquid scintillators [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(51): 2304743.
- [61] CHO S, KIM S, KIM J, *et al.* Hybridisation of perovskite nanocrystals with organic molecules for highly efficient liquid scintillators [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 156.

- [62] HU M Z, WANG Y M, HU S P, *et al.* A pixelated liquid perovskite array for high-sensitivity and high-resolution X-ray imaging scintillation screens [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(38): 15635-15642.



谢雷(1991-),男,福建仙游人,博士研究生,2017年于福建师范大学获得学士学位,主要从事高能射线成像以及功能材料相关的研究。

E-mail: lxie@fzu.edu.cn



陈秋水(1987-),男,福建莆田人,博士,教授,博士生导师,2014年于清华大学获得博士学位,主要从事生命分析化学、生物医学成像和纳米光子学等领域的研究。

E-mail: qchen@fzu.edu.cn



陈小丰(1993-),男,福建福州人,博士,实验师,2022年于福州大学获得博士学位,主要从事金属卤化物闪烁体及其X射线发光成像等领域的研究。

E-mail: xfchen@fzu.edu.cn



杨黄浩(1975-),男,福建三明人,博士,教授,博士生导师,2002年于厦门大学获得博士学位,主要从事新型闪烁体、纳米光学传感、时空分辨化学成像方法学与仪器创制等领域的研究。

E-mail: hhYang@fzu.edu.cn