

文章编号: 1000-7032(2024)01-0044-15

二维有机-无机钙钛矿闪烁体性能研究进展

严维鹏*, 李斌康, 段宝军, 宋 岩, 宋顾周, 马继明

(西北核技术研究所 强脉冲辐射环境模拟与效应全国重点实验室, 陕西 西安 710024)

摘要: 二维有机-无机钙钛矿材料因具有优良的发光性能被广泛研究, 在 X/γ/中子射线探测和成像方面有较好的应用前景, 其闪烁性能甚至超过了商用闪烁体。本文从射线与物质相互作用原理和二维有机-无机钙钛矿材料的基本发光性质出发, 介绍了二维钙钛矿闪烁体相比传统闪烁体的发光优势, 综述了其在射线探测领域的最新成果。最后, 提出了目前面对的技术挑战和潜在解决方案, 并对二维有机-无机钙钛矿闪烁体的未来发展趋势进行了展望。

关键词: 二维有机-无机钙钛矿; 闪烁性能; 辐射探测

中图分类号: TL812 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230270

Research Progress of Performance of Two-dimensional Organic-inorganic Perovskite Scintillator

YAN Weipeng*, LI Binkang, DUAN Baojun, SONG Yan, SONG Guzhou, MA Jiming

(National Key Laboratory of Intense Pulsed Radiation Simulation and Effect,

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yanweipeng@nint.ac.cn

Abstract: Two-dimensional (2D) organic-inorganic perovskite materials were widely researched due to their outstanding luminescence performance, and have successfully applied in radiation detection, such as X-ray, γ-ray, and neutron detection and imaging application. The 2D perovskite exhibits excellent scintillation performance even better than commercial scintillator. This paper briefly introduces the physical mechanism of the reaction between radiation and substance, luminescence performance of 2D perovskite, and the luminescence advantage of 2D perovskite compared to conventional scintillator, and summarizes the latest achievement in radiation detection application of 2D perovskite. Finally, we bring out the technology challenge faced for 2D perovskite and the potential solution, and make an outlook for the development tendency in future.

Key words: two-dimensional organic-inorganic perovskite; scintillation performance; radiation detection

1 引 言

自从 Rontgen 在 1895 年发现了 X 射线, 正式揭开了闪烁材料研究的序幕, 到 1950 年, 由于光电管的出现使闪烁材料的研究步入了一个新的阶段^[1-3]。闪烁材料可以将辐射源发出的 X、γ 射线、中子、电子、α 粒子等辐射粒子转换为紫外或者可见光^[4-6], 配合光电管或者互补金属氧化物半导体

(Complementary metal-oxide semiconductor, CMOS) 相机等探测器件将光信号转换为电信号或者图像数据^[5,7-9], 对这些数据进行相应处理后可获得辐射源的性能参数或被照射物的内部信息。因此, 闪烁材料常应用于核医学诊断、高能物理测量等领域, 如 X 射线断层照相 (X-ray CT)、正电子发射断层扫描 (PET) 和闪光照相^[7,10-12]。快衰减时间、高

收稿日期: 2023-11-02; 修订日期: 2023-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(11975184)

Supported by National Natural Science Foundation of China(11975184)

荧光产额以及和探测器匹配的发射光谱是闪烁材料应用于这些领域的必要条件。对于 X 射线或者 γ 射线探测, 一般采用原子序数相对较高 (Z_{eff}) 的无机闪烁体提高对射线的吸收系数。目前, 常用无机闪烁体均存在一些不足, 如 NaI(Tl) 吸收系数小, 且容易潮解^[13-14]; 锗酸铋 (BGO) 衰减时间过长且荧光产额较低^[15-16]; 虽然硅酸镓 (LSO) 被认为是性能最完美的闪烁材料, 但是对于十纳秒或者几十纳秒特征尺度的辐射测量, 其衰减时间 (42 ns) 仍然较慢, 并且生产成本过高^[17-18]。卤化物钙钛矿材料具有制备简单、响应速率快和空间分辨好等优势, 可作为一种新型射线探测材料。孙锡娟^[19]、胡刚舰^[20]、孟钢^[21]和马闯^[22]等综述了这类材料在直接 X 射线探测中的应用; 宗佳^[23]、朱梦淇^[24]和马文博^[25]等综述了体单晶卤化物钙钛矿材料作为闪烁体在间接 X 射线探测中的应用。

近年来, 具有二维结构的有机-无机杂化钙钛矿单晶材料因其优良的闪烁发光性能被大量研究^[26-28], 如快衰减时间、高荧光产额及低生产成本; 相比于零维材料, 二维钙钛矿材料具有更好的光学透明性以及能够生长为具有一定厚度的单晶材料。对该类型材料的研究有望推动核医学及高能

物理测量的进一步发展。

2 二维有机-无机钙钛矿闪烁材料的优势

2.1 无机闪烁体发光机制

一般地, 可将闪烁材料的发光机制分为三部分, 如图 1 所示, 分别为转换、运输和发光阶段^[29-31]。在转换阶段, 闪烁材料吸收射线并生成高能电子或者空穴; 对于 X 射线和 γ 射线, 闪烁材料中发生的反应主要是光电效应、康普顿散射和电子对效应; 随后, 高能电子或者空穴通过与声子及其他电子相互作用释放能量, 形成低能电子或者空穴。在运输阶段, 由于材料中离子空位、晶界或者表面杂质等缺陷的存在, 部分低能电子或者空穴通过非辐射复合的方式损失能量, 可通过改善晶体质量或者表面钝化的方式降低这些缺陷密度。剩余电子或者空穴可通过库伦作用结合为电子-空穴对, 或者是被发光中心俘获。在最后的发光阶段, 电子-空穴对和发光中心退激发, 并通过辐射复合的方式释放出紫外或者可见光。上述发光机制可适用于大多数的无机闪烁体, 有机闪烁体发光机制相比无机闪烁体较为复杂, 在此不再赘述。

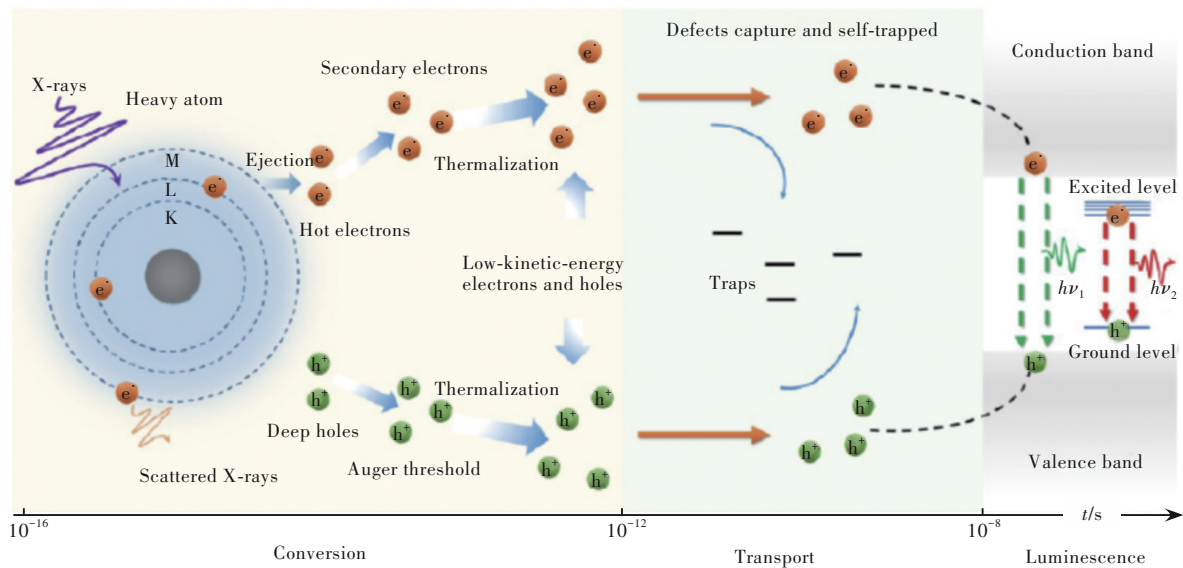


图 1 闪烁体发光物理机制^[29]

Fig.1 Luminous mechanism of scintillator^[29]

表 1^[32]中列出了常用无机闪烁体的基本性能。通常情况下, 纯的闪烁体基本为带边发光, 即导带底的电子和价带顶的空穴直接复合发光, 而发出的光又重新被材料吸收, 最终能量通过振动的方式释放, 导致发光效率较低。通过掺杂的方式可在导带与价

带中间重新建立一套能级跃迁机制, 使释放的光子能量小于导带和价带能量差, 不会被材料重新吸收, 提高了发光效率。当前常用的掺杂元素有 Ce、Tl、Yb、Eu 和 Li^[14,33-35]等, 如 NaI 和 NaI(Tl) 闪烁体, 在掺杂 Tl 元素后光产额提升了约 1 个量级。

表 1 常用无机闪烁体基本性能^[32]
Tab. 1 Characteristics of general inorganic scintillator^[32]

Scintillaor	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Molecular weight A	Effective charge Z_{eff}	Emission peak/nm	Decay time/ ns	Light yield/ (photons $\cdot\text{MeV}^{-1}$)
NaI(Tl)	3.67	150	38.3	415	230	38 000
BGO($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)	7.13	1 247	40.7	480	300	8 200
BaF ₂	4.89	175	33.2	220/310	0.6/630	1 400/9 500
CsI	4.51	260	54	305/450	2(35%)/20(65%)	2 000
CeF ₃	6.16	197	30	310/340	5/27	4 400
GSO($\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$)	6.71	422	33	440	56(90%)/400(10%)	9 000
YAP($\text{YAlO}_3:\text{Ce}$)	5.37	164	19.4	370	27	18 000
YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$)	4.56	594	17.6	550	88(72%)/302(28%)	17 000
LSO($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$)	7.4	458	36.4	420	42	25 000
LuAP($\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$)	8.4	250	32.9	365	17	17 000
LaCl ₃ ($\text{LaCl}_3:\text{Ce}$)	3.79	245	32.2	350	28	49 000
LaBr ₃ ($\text{LaBr}_3:\text{Ce}$)	5.08	379	41.6	380	16	63 000
LaF ₃ :CeF ₃	5.9 ~ 6.2	196 ~ 197	29.6	300/350	3, 27, 185 ~ 275	2 200

2.2 二维有机-无机钙钛矿闪烁体的发光优势

二维钙钛矿材料的晶体结构包括 Ruddlesden-Popper (R-P) 和 Dion-Jacobson (D-J) 构型^[36-38], 整体由层状结构堆叠而成, 如图 2(a) 所示。R-P 结构材料的化学式为 $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, 单价有机阳离子 R^+ 仅在一端与八面体结构通过氢键连接, 层之间错位分布, 并受范德华力的影响; R 一般为长链有机分子团, 如 *n*-butylammonium (BA), iso-butylammonium (iso-BA), *n*-pentylammonium (PA), *n*-hexylammonium (HA), *n*-octylammonium (OA), phenylethylammonium (PEA) 和 phenylmethylammonium (PMA)。D-J 结构材料的化学式为 $RA_{n-1}B_nX_{3n+1}$, 二价阳离子 R^{2+} 的两端均与八面体结构通过氢键连接, 因此层之间主要依靠 R 分子连接; R 一般为短链有机分子团, 如 (aminomethyl) piperidinium (AMP), (aminomethyl) pyridinium (AMPY) 和 phenylenedimethan ammonium (PDMA)。 B 一般为相对原子序数较高的元素, 如 Pb、Sn 等, 因此对 X 射线或 γ 射线具有高吸收系数^[39]。图 2(b) 所示为 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料的分子结构, 由 $[\text{PbBr}_6]^{2-}$ 构成的八面体和有机胺分子组成^[40]。由于层之间阳离子的空间间隔效应, 二维钙钛矿材料通常具有量子阱结构, 如图 2(c) 所示。其中, 无机层被视为“阱”, n 的数量决定了阱深和禁带宽度, 有机分子层被视为“屏障”, 有机分子的离子半径决定了屏障的宽度, 这

种结构导致生成的电子和空穴由于量子限域效应被强烈地限制在阱内并结合形成激子, 使电子和空穴的波函数重叠区域增加, 激子结合能相比于三维结构有所增加^[41]; 另外, 有机层的介电常数通常要高于无机层, 阱内电子和空穴之间的库伦效应不会受有机层的屏蔽, 导致了介电限制效应增强, 使两者之间的库伦效应增强, 导致激子结合能进一步增加。如图 2(d) 所示为三维材料、二维材料以及由于介电限制效应二维材料的吸收谱理论计算结果^[42], 并计算了相应的激子结合能 (E_b)。可以明显看出, 二维材料激子结合能高于三维材料, 由于介电限制效应二维材料的激子结合能进一步增加, 该结果与上述分析得出的结论一致。

综上所述, 由于二维钙钛矿材料中激子结合能的增加, 一般可高达百 meV, 相应地提升了激子的复合效率, 提高了发光效率; 另一方面, 由于强烈的量子限域效应, 相应地缩短了激子复合时间, 缩短了发光时间。另外, 在生长工艺方面, 传统无机闪烁体 (如 CsI:Tl 和 LSO 等) 一般采用 Czochralski 或 Bridgeman 的生长方式, 温度需要高于 1 700 $^{\circ}\text{C}$; 而二维钙钛矿材料在室温下即可合成, 降低了生长难度, 这对于开展实验研究非常友好。因此, 二维钙钛矿材料有望能够同时实现快发光时间和高发光效率。

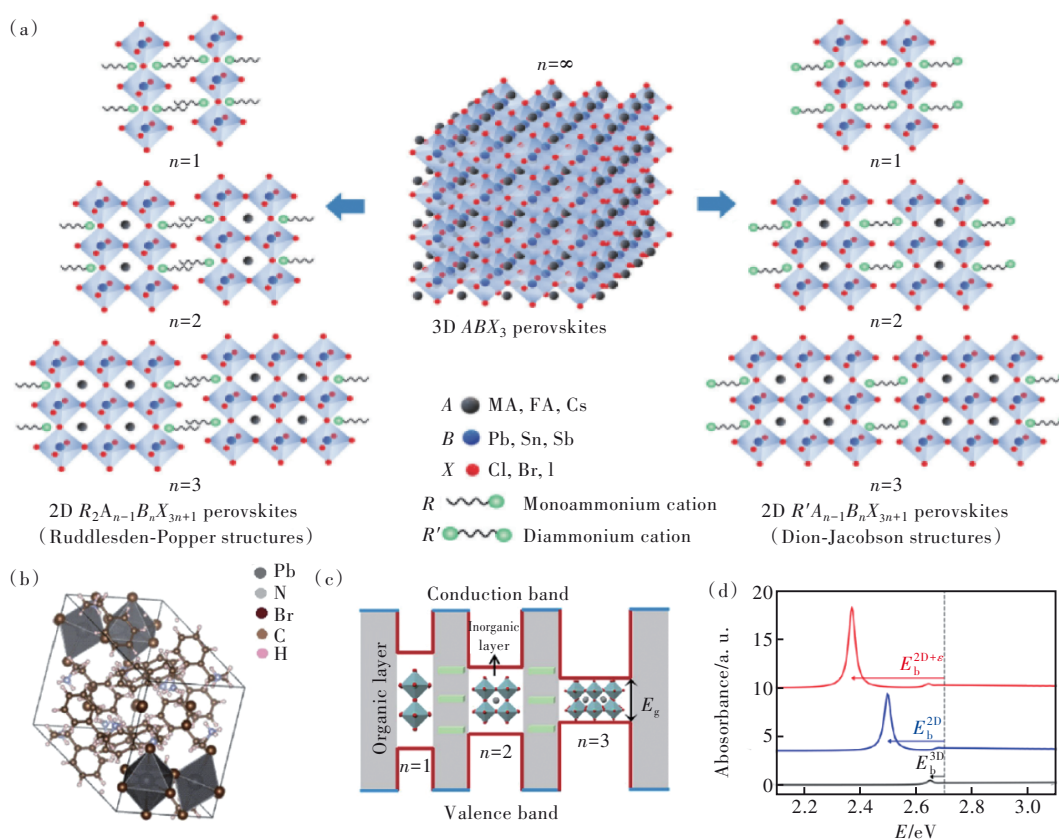


图2 (a)二维和三维钙钛矿材料的晶体结构^[39]; (b) PEA_2PbBr_4 材料的分子结构^[40]; (c)典型的量子阱结构^[41]; (d)二维和三维钙钛矿材料吸收谱理论计算结果^[42]

Fig.2 (a) Crystal structure of two and three dimensional perovskite material^[39]. (b) Molecular structure of PEA_2PbBr_4 ^[40]. (c) Schematic of quantum well^[41]. (d) Absorbance spectrum of two and three dimensional perovskite material^[42]

3 二维有机-无机钙钛矿闪烁体

目前对二维有机-无机钙钛矿闪烁体的研究主要以 R_2PbBr_4 结构为主, 部分工作研究了用 Sn 或者 Mn 元素代替 Pb 元素和 I 元素代替 Br 元素后材料的闪烁性能。

3.1 R_2PbBr_4 类型材料的闪烁性能

Kawano 等^[43]通过溶液分散方法合成了尺寸为 $17\text{ mm} \times 23\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$ (Phe) 二维钙钛矿单晶材料(图 3(a)), 密度为 2.36 g/cm^3 , 有效原子序数为 32.31, 并与硅酸钆(GSO:Ce)闪烁体的闪烁性能开展了对比研究。如图 3(b)所示, X 射线激发时衰减时间分别为 11 ns(81%)、36 ns(18%)和 236 ns(1%)。11 ns 的快衰减部分源于无机层中激子退激, 发射谱如图 3(c)所示, 发光峰值位于 437 nm 处。Phe 闪烁体在 ^{57}Co (122 keV)、 ^{133}Ba (356 keV)、 ^{22}Na (511 keV) 和 ^{137}Cs (662 keV) 不同能量辐射源激发时的幅度谱峰值与射线能量之间呈线性变化趋势(图 3(d)), 说明 Phe 闪烁体在 122 ~ 662 keV 射线能量

区间内具有良好的能量响应线性关系。由幅度谱测试结果可知(图 3(e) ~ (f)), Phe 的光产额为 14 000 photons/MeV; GSO:Ce 闪烁体的能量分辨率为 $(9 \pm 2)\%$ (^{137}Cs) 和 $(19 \pm 2)\%$ (^{57}Co), 相比之下, Phe 闪烁体能量分辨率较差, 为 $(29 \pm 6)\%$ (^{137}Cs) 和 $(43 \pm 7)\%$ (^{57}Co), 可能是由于激子的自吸收造成。

Blaaderen 等^[44]研究了 PEA_2PbBr_4 材料的闪烁性能随温度的变化规律(图 4(a))。当温度较高时只在 440 nm 附近出现单独的发射峰, 随温度降低, 发射光谱峰值逐渐向高能方向移动, 并且光谱半高宽逐渐减小; 当温度低于 150 K 时, 在 550 nm 附近新出现一个很宽的发射峰, 并且峰值强度随温度降低而升高, 该现象可能是材料中深能级缺陷的存在导致了激子的自俘获发光, 由于深能级缺陷能量较低, 所以发射光谱向长波方向移动, 并且降低温度加重了自俘获效应。随温度降低, 光谱强度呈上升-下降-上升趋势(图 4(b)), 在 250 K 时强度最大, 在 100 K 时强度最小, 相同现象同样出现在 Xie^[45]和 Maddalena^[46]等的研究工作中。图 4(c)具体分析了 10 ~ 200 K 时不同光谱位置处强

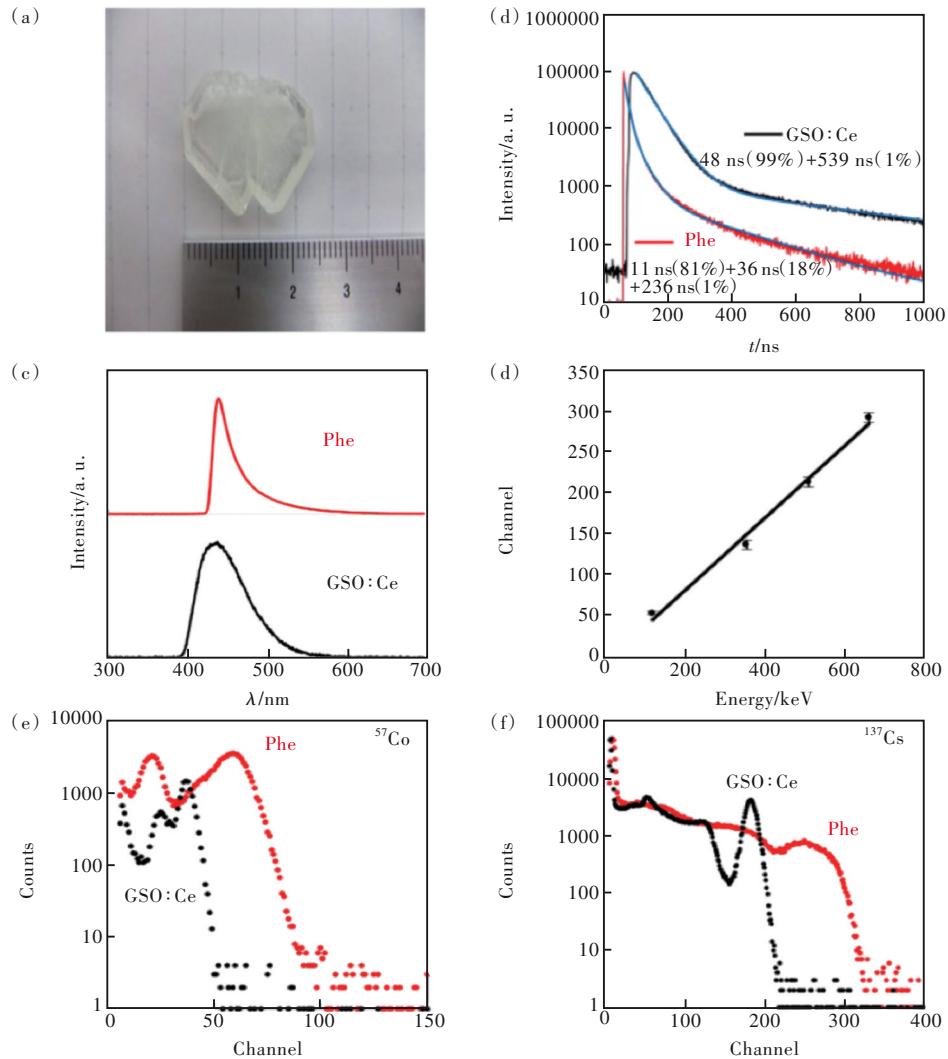


图3 (a) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ (Phe) 单晶材料尺寸^[43]; Phe 和 GSO:Ce 闪烁体在 X 射线激发下的时间响应曲线(b)和发射光谱(c)^[43]; (d) Phe 幅度谱峰值道址和伽马射线能量之间的变化关系^[43]; Phe 和 GSO:Ce 闪烁体在 ^{57}Co (e) 和 ^{137}Cs (f) 辐射源激发下的幅度谱结果^[43]

Fig.3 (a) A image to show the size of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ (Phe) single crystal^[43]. Time response (b) and emission spectra (c) of Phe and GSO:Ce under X-ray excitation^[43]. (d) Relationship of Phe between channel number and energy of γ -ray^[43]. Pulse height spectrum of Phe and GSO:Ce under ^{57}Co (e) and ^{137}Cs (f) excitation^[43]

度随温度的变化关系,主发射峰 410 nm 和 440 nm 处强度随温度降低而减小,相反,由自俘获产生的峰值位于 550 nm 处强度随温度降低而升高,这两种现象之间的竞争导致了总强度呈先下降后上升的变化趋势。此外,还需注意到一个现象,在 Blaaderen^[44]和 Jin^[47]等的研究工作中证明 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料存在自吸收效应,具体现象为:在紫外激光激发下,当探测器与激光呈 90° 时,发射峰位于 410 nm 和 440 nm;而当探测器与激光呈 180° 时,只有一个发射峰位于 440 nm,说明 410 nm 处荧光被吸收后重新发出峰值位于 440 nm 的荧光;当夹角为 90° 时,材料发出的荧光有一部分由于自吸收效应转化为 440 nm 处荧光,因此存在两个发射

峰;而当夹角为 180° 时,材料发出的荧光全部由于自吸收效应转化为 440 nm 处荧光,因此只有一个发射峰。Sheikh 等^[48]证明了 PEA_2PbI_4 材料的表面相比于内部具有更高的禁带宽度,当表面发射的荧光进入晶体内部,被重新吸收后释放出低能量的荧光,导致了自吸收效应的形成。该结论同样适用于 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料中自吸收效应的产生。 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料在 X 射线激发时的快衰减时间随温度降低呈先增大后减小的趋势(图 4(d)),最快衰减时间可达 1.54 ns,且由单一衰减成分变化为 10 K 时的双衰减成分;通过对比在探测器前放置/去除 455 nm 的长波通滤光片的衰减曲线,表明 10 K 时 1.54 ns 的快衰减时间源于 414 nm 荧光发

射,而慢衰减时间源于550 nm 荧光发射。PET系统通过探测人体内两个相反方向上的511 keV 伽马光子,进而获得活体断层图像^[49],对闪烁体时间性能要求很高。Jin等^[47]对比测量了 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 和硅酸钆镨(LYSO)闪烁体对 ^{22}Na 辐射源释放出的

一对511 keV 伽马光子的符合时间分辨,结果如图4(e)所示。 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料的时间分辨可达 (119 ± 3) ps,优于LYSO的 (179 ± 2) ps,该数据与Cala等^[40]的研究结果基本一致,证明 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料在PET应用中具有很大的潜力。

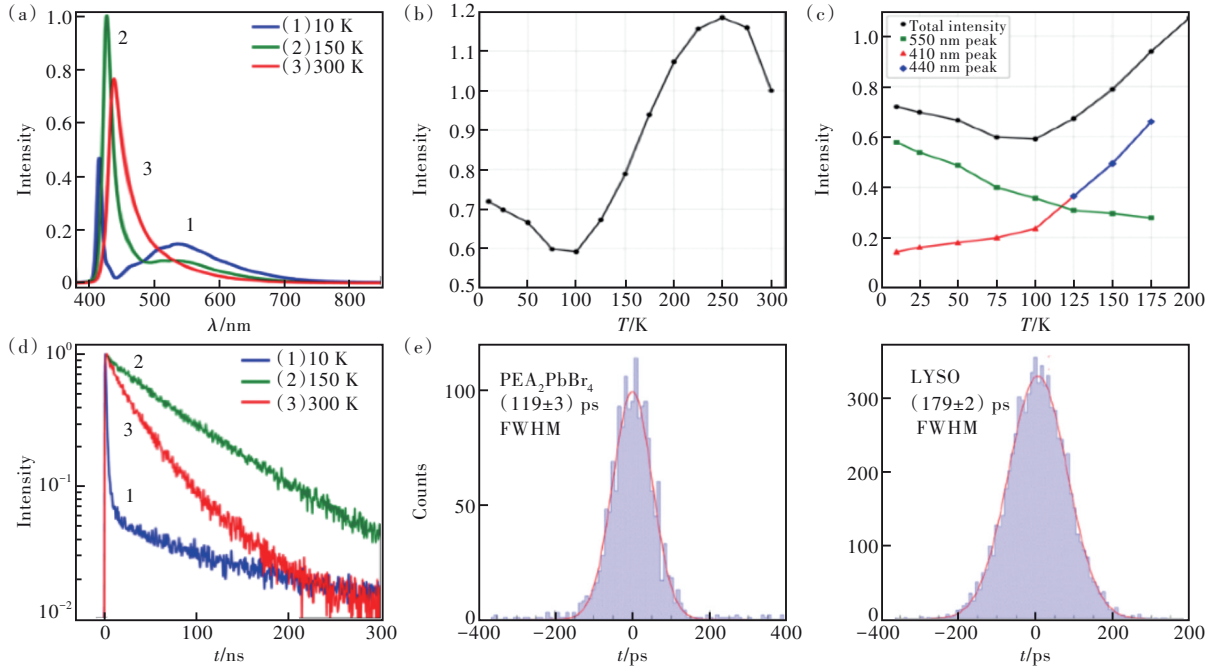


图4 (a) $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料的射线激发光谱随温度变化关系^[44];光谱总强度(b)和不同光谱位置处强度(c)随温度变化曲线^[44]; (d)衰减时间曲线随温度变化关系^[44]; (e) $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 和LYSO闪烁体的符合时间分辨实验结果^[47]

Fig.4 (a) Relationship of $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ between emission spectrum and temperature^[44]. Change curve of intensity of entire (b) and different position (c) of emission spectrum as temperature changing^[44]. (d) Relationship between decay time curve and temperature^[44]. (e) Result of coincidence time resolution of $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ and LYSO^[47]

3.2 掺杂对 R_2PbBr_4 类型材料闪烁性能的影响

Xie^[45]和Maddalena^[46]等研究了Li元素掺杂对phenylethylammonium lead bromide ($\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$)和butylammonium lead bromide (BA_2PbBr_4)等材料闪烁性能的影响。图5(a)中所示比值关系为LiBr和PbBr₂前驱液的容量比,由不同浓度Li掺杂的X射线衍射技术(XRD)测试结果可知,掺杂Li元素几乎不会影响材料的晶体结构。主要原因为:一方面,Li具有小的相对原子序数,相比其他元素其X射线截面太小;另一方面,Li元素半径过小而不会引起晶格变形。根据Li掺杂 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 和 BA_2PbBr_4 材料的X射线光电子能谱(XPS)测试结果(图5(b)),可得到Li掺杂 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料中Li和Pb的比例分别为5.4%和4.4%,Li掺杂 BA_2PbBr_4 材料中Li和Pb的比例分别为3.7%和3.8%。Li掺杂不会改变X射线激发发光峰值的位置(图5(c)),但是却展宽了发射光谱, $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料掺杂前后发射光谱的半宽

由30 nm展宽为41 nm, BA_2PbBr_4 材料掺杂前后发射光谱的半宽由27 nm展宽为35 nm。计算了Li掺杂前后两种材料在 ^{241}Am (59.5 keV)、 ^{22}Na (511 keV)和 ^{137}Cs (662 keV)等辐射源激发时的光产额和对应能量的能量分辨率(图5(d)~(e))。结果表明,Li掺杂后 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料在59.5 keV和662 keV能量激发时的光产额分别提升了58%和78%,能量分辨率由掺杂前的 $(43.1\pm 2.1)\%$ (59.5 keV)和 $(11.2\pm 1.7)\%$ (662 keV)提升至 $(32.6\pm 1.3)\%$ (59.5 keV)和 $(9.5\pm 2)\%$ (662 keV);相反,Li掺杂后 BA_2PbBr_4 材料在59.5 keV、511 keV和662 keV能量激发时的光产额分别降低了12%、30%和20%,662 keV处能量分辨率由掺杂前的 $(13\pm 1.5)\%$ 提升至 $(10.9\pm 1.7)\%$ 。分析不同材料中Li掺杂引起光产额不同变化趋势的原因为: $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料中由于Li掺杂主要起表面钝化作用,减少了表面缺陷密度,使辐射复合效率提高,进而增加了光产额^[50];而 BA_2PbBr_4 材料

中 Li 掺杂降低了载流子运动速度并且增加了非辐射复合过程,最终减小了光产额。该研究中 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料在 662 keV 处的能量分辨率优于 Kawano 等^[43]的结果,可能是由于材料晶体质量不同造成的。 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料衰减时间的主要快成分由 13.4 ns 减小为掺杂后的 11.2 ns,而 BA_2PbBr_4 材料掺杂前后衰减时间保持一致(图 5(f))。因此,在 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料中掺杂 Li 元素可以增加光产额,提高能量分辨率和减少衰减时间;在 BA_2PbBr_4 材料中掺杂 Li 元素可以提高能量分辨率,但降低了光产额。另外, Li 掺杂 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料能够在低能 X 射线(8

keV)条件下清晰地识别 250 μm 的物体(图 5(g)),说明该材料具有良好的空间分辨能力^[45]。

Onoda 等^[51-52]实验研究了 Cd 和 Sn 元素掺杂对 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料闪烁性能的影响规律(图 6(a) ~ (f))。Cd、Sn 浓度的不同不会改变材料发射谱形状和峰值位置,衰减时间和光产额计算结果如表 2 所示。随 x 数值增加,衰减时间和光产额均呈先增加后下降的趋势,并且当 x 为 0.25 时达到最大值;另外,当 x 数值相等时, Cd 元素对材料闪烁性能影响较大。分析原因为 Cd 和 Sn 元素的掺杂影响了晶体结构,进而增强/减弱了量子限域效应,最

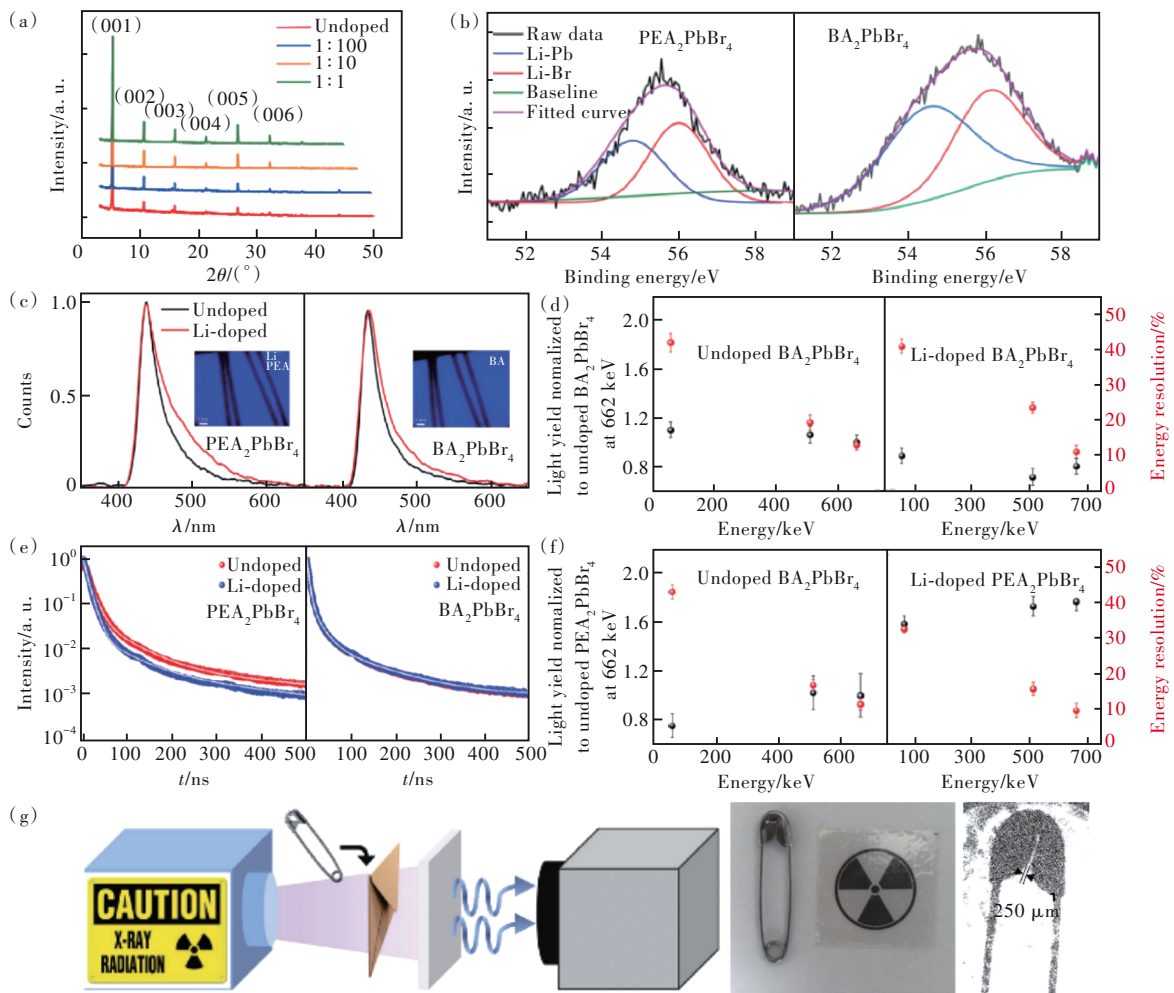


图 5 (a)不同 Li 掺杂浓度 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料的 XRD 结果^[45]; (b) Li 掺杂 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 和 BA_2PbBr_4 材料的 XPS 结果^[46]; (c) Li 掺杂前后 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 和 BA_2PbBr_4 材料的 X 射线激发光谱^[46]; (d) Li 掺杂前后 BA_2PbBr_4 材料在不同 γ 能量处的光产额和能量分辨率^[46]; (e) Li 掺杂前后 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 和 BA_2PbBr_4 材料的衰减时间曲线^[46]; (f) Li 掺杂前后 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料在不同 γ 能量处的光产额和能量分辨率^[46]; (g) Li 掺杂 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 材料的 X 射线成像结果^[45]

Fig.5 (a) XRD pattern of $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ with different Li dopant concentration^[45]. (b) Result of XPS of Li dopant $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ and BA_2PbBr_4 ^[46]. (c) Emission spectrum of $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ and BA_2PbBr_4 with/without Li dopant under X-ray excitation^[46]. (d) Light yield and energy resolution of BA_2PbBr_4 with/without Li dopant at different energy of γ -ray^[46]. (e) Decay time curve of $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ and BA_2PbBr_4 with/without Li dopant^[46]. (f) Light yield and energy resolution of $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ with/without Li dopant at different energy of γ -ray^[46]. (g) Result of X-ray imaging of Li doped $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ ^[45]

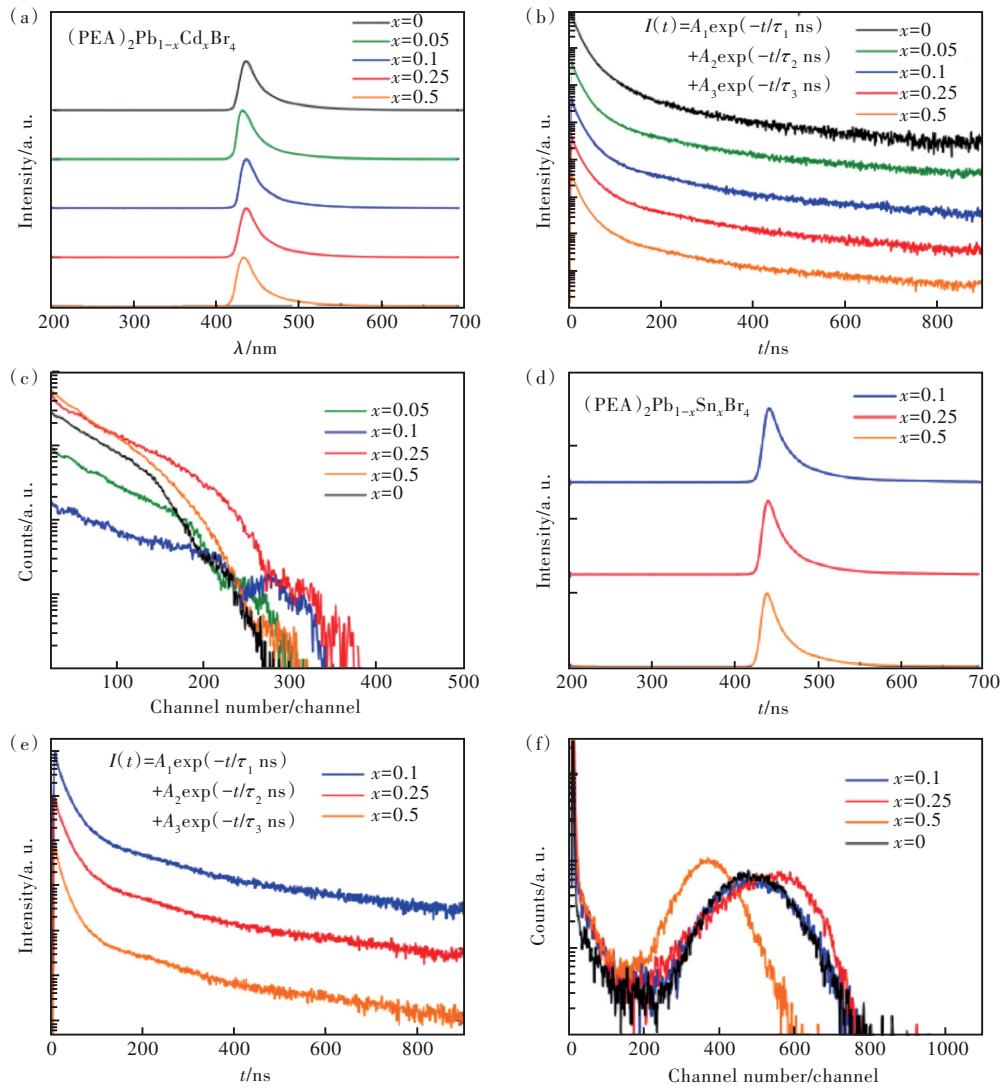


图 6 射线激发时 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Br}_4$ 材料发射光谱(a)、衰减时间(b)和幅度谱(c)随 x 变化关系^[51]; 射线激发时 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_4$ 材料发射光谱(d)、衰减时间(e)和幅度谱(f)随 x 变化关系^[52]

Fig.6 Emission spectrum(a), decay time curve(b), and pulse height spectrum(c) of $(\text{PEA})_2\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Br}_4$ as x changing^[51]. Emission spectrum(d), decay time curve(e), and pulse height spectrum(f) of $(\text{PEA})_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_4$ as x changing^[52]

表 2 不同 x 数值时 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Br}_4$ 和 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_4$ 材料衰减时间和光产额结果^[51-52]

Tab.2 Decay time and light yield of $(\text{PEA})_2\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Br}_4$ and $(\text{PEA})_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_4$ with different x ^[51-52]

$x(\text{Cd})$	τ_1/ns	τ_2/ns	$\text{LY}/(\text{lx}\cdot\text{MeV}^{-1})$
0	9.00	27.10	1.4×10^8
0.05	9.00	30.10	1.6×10^8
0.10	9.20	30.70	1.8×10^8
0.25	11.00	34.00	2.0×10^8
0.50	9.50	29.90	1.9×10^8
$x(\text{Sn})$	τ_1/ns	τ_2/ns	$\text{LY}/(\text{lx}\cdot\text{MeV}^{-1})$
0.10	9.15	25.52	1.4×10^8
0.25	10.40	27.23	1.6×10^8
0.50	6.72	18.79	1.1×10^8

终改变了材料的闪烁性能。Kawano 等^[27]研究了碘元素掺杂对 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 材料衰减时间的影响规律, 结果如表 3 所示。随 I 元素浓度增加, 材料在紫外激

表 3 不同 x 数值时 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_x\text{Br}_{4-x}$ 衰减时间计算结果^[27]

x	UV decay/ns	X-ray decay/ns
0	4.8	17.2
0.01	4.7	8.7
0.03	4.6	9.7
0.05	5.3	8.5
0.07	3.8	8.6
0.10	3.5	7.4
0.20	3.7	7.2
0.30	2.4	6.2

光和 X 射线激发下的衰减时间均呈减小趋势,且对射线激发时的衰减时间改变较大。碘元素相比 Br 元素对射线具有更大的吸收系数,由于激光照射时只有材料的无机层被激发,而射线照射时材料的无机和有机层均被激发,随着碘元素含量的增加,两种

激发条件下得到的衰减时间基本一致,这说明射线的吸收过程主要发生在无机层中。

Li 等^[53]在不同辐照条件下实验测量了 BA_2PbBr_4 材料的闪烁性能。由图 7(a)可知,材料发光强度与 X 射线辐照剂量率之间呈良好的线性,最低探测阈

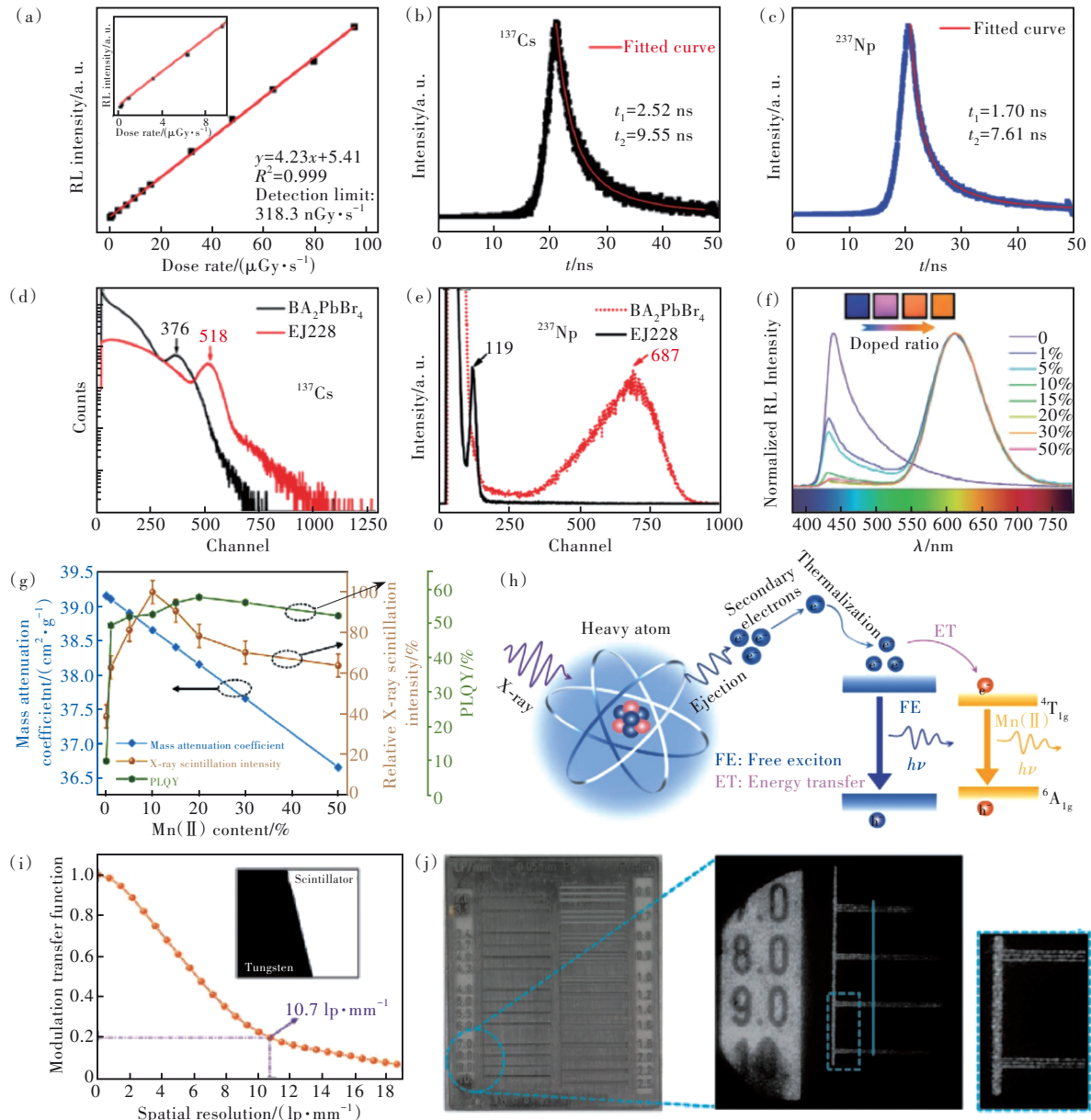


图 7 (a) BA_2PbBr_4 材料发光强度随 X 射线剂量的变化曲线^[53]; ^{137}Cs (b) 和 ^{237}Np (c) 激发材料时的衰减时间曲线^[53]; ^{137}Cs (d) 和 ^{237}Np (e) 激发材料时的幅度谱^[53]; (f) X 射线激发材料的发射光谱随 Mn 掺杂浓度的变化关系^[54]; (g) 材料的 X 射线吸收系数、发光总强度和量子效率随 Mn 掺杂浓度的变化曲线^[54]; (h) Mn 掺杂时材料的闪烁发光机制^[54]; (i) 利用 $\text{BA}_2\text{PbBr}_4:10\%\text{Mn}$ 材料获得的 X 射线钨刀口图像和 MTF 计算结果^[54]; (j) 利用 $\text{BA}_2\text{PbBr}_4:10\%\text{Mn}$ 材料获得的 X 射线分辨率卡图像^[54]

Fig. 7 (a) Radioluminescence intensity of BA_2PbBr_4 as X-ray dose changing^[53]. Decay time curve under ^{137}Cs (b) and ^{237}Np (c) excitation^[53]. Pulse height spectrum under ^{137}Cs (d) and ^{237}Np (e) excitation^[53]. (f) Emission spectra under X-ray excitation as concentration of Mn changing^[54]. (g) Mass attenuation coefficient, intensity of entire spectrum, and PLQY as concentration of Mn changing^[54]. (h) Scintillation mechanism while Mn doped^[54]. (i) X-ray tungsten knife-edge image and result of MTF acquired by $\text{BA}_2\text{PbBr}_4:10\%\text{Mn}$ ^[54]. (j) X-ray resolution card image acquired by $\text{BA}_2\text{PbBr}_4:10\%\text{Mn}$ ^[54]

值为 $318.3 \text{ nGy}_{\text{air}}/\text{s}$, 明显低于医学探测剂量率值 ($5500 \text{ nGy}_{\text{air}}/\text{s}$)。由图 7(b)可知, ^{137}Cs 辐射源激发时材料衰减常数分别为 2.52 ns (99.99%) 和 9.55 ns (0.01%); 由图 7(c)可知, ^{237}Np 辐射源激发时材料衰减常数分别为 1.7 ns (99.99%) 和 7.61 ns (0.01%)。由图 7(d)~(e)所示幅度谱结果可知, ^{137}Cs 和 ^{237}Np 激发时材料光产额分别为 EJ228 的 0.72 倍和 5.8 倍。在 ^{237}Np 激发时材料具有更快的衰减时间和更高的光产额, 可能是 α 粒子的电离能力更强的原因。Shao 等^[54]研究了 Mn 掺杂对 BA_2PbBr_4 材料闪烁性能的影响, 未掺杂时射线激发发射峰位于 440 nm , 随 Mn 掺杂比例增加, 440 nm 处强度逐渐降低, 而在长波方向 610 nm 处出现新发射峰 (图 7(f))。由图 7(g)可知, X 射线吸收系数随 Mn 浓度增加逐渐减小, 因为 Mn 比 Pb 具有更小的 X 射线吸收系数 ($Z_{\text{Mn}}=25$, $Z_{\text{Pb}}=82$), 而 Mn 浓度增加导致了 Pb 浓度降低, 因此材料的 X 射线吸收系数逐渐减小; 光谱总强度和 PLQY 随 Mn 浓度增加呈先增加后减小趋势, 当 Mn 浓度为 10% 时光谱强度达到最大值, 当 Mn 浓度为 20% 时 PLQY 达到最大值。图 7(h)为 Mn 掺杂时 BA_2PbBr_4 材料发光机制示意图, 未掺杂 Mn 时材料为带边自由激子发光 (机制 1), 发光峰值位于 440 nm ; 掺杂 Mn 元素可使电子和空穴通过能量转移至低能级, 并通过 ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ 退激发光 (机制 2), 发光峰值位于 610 nm , 并且 Mn 浓度增加会提高能量转移效率。因此, 当材料被激发时, 两种发光机制相互竞争, 随 Mn 浓度增加, 机制 2 更具优势, 导致图 7(f)中 440 nm 处发

光逐渐降低。 $\text{BA}_2\text{PbBr}_4:10\%\text{Mn}$ 材料在 X 射线激发时能够清晰识别 10 lp/mm 的物体 (图 7(i)), 利用 X 射线钨刀口图像计算了相应的调制传递函数曲线 (MTF), 当 $\text{MTF}=0.2$ 时空间分辨达到 10.7 lp/mm (图 7(j))。图 7(i)~(j) 的结论证明 $\text{BA}_2\text{PbBr}_4:10\%\text{Mn}$ 材料能够在 X 射线成像系统中获取高空间分辨的图像。

3.3 其他元素代替 Pb、Br 后 R_2PbBr_4 材料的闪烁性能

Kowal 等^[55]研究了 PEA_2PbI_4 材料的闪烁性能。由图 8(a)可知, 该材料在 ^{137}Cs 激发时共计有 4 个衰减常数, 分别为 0.5 ns (10%)、 4.5 ns (2%)、 22 ns (48%) 和 450 ns (40%), 0.5 ns 的超快衰减时间小于最快的无机闪烁体 BaF_2 (0.8 ns), 但是该成分强度所占比例较低, 仅为 10%。由图 8(b)可知, 材料荧光产额较低, 为 $1 \times 10^7 \text{ lx/MeV}$, 并且对 662 keV 的 γ 射线能量分辨率仅为 35%, 明显弱于 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ ($11.2\% @ 662 \text{ keV}$)。材料在 300 K 时有两个明显的发射峰 (图 8(c)), 分别位于 523 nm 和 660 nm , 并且 660 nm 的发射峰主要是由表面缺陷态引起; 随温度降低, 发射峰逐渐向长波方向移动且发射光谱半宽逐渐减小, 发光强度逐渐增大, 660 nm 处强度大幅提升, 而 523 nm 处强度提升幅度较小。Xie 等^[56]对比了多种二维钙钛矿材料被射线激发时的荧光产额和衰减时间, 结果如图 8(d)~(e)所示。Br 基材料荧光产额总体高于碘基材料, 主要是由于碘基材料中高荧光猝灭系数

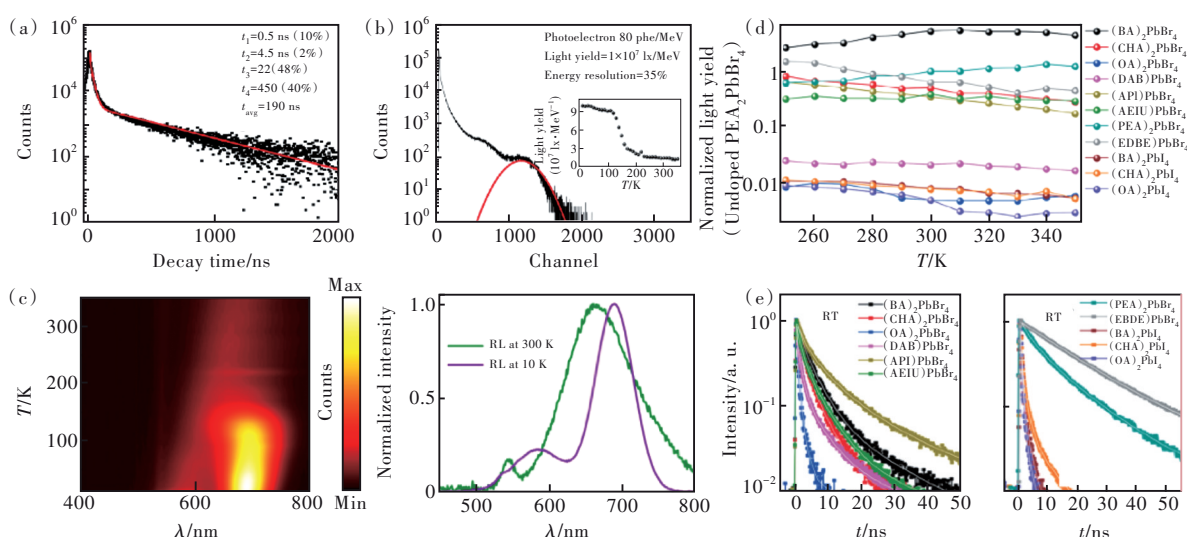


图 8 ^{137}Cs 激发 PEA_2PbI_4 材料时的衰减时间曲线 (a) 和幅度谱结果 (b)^[55]; (c) X 射线激发时材料发射光谱随温度的变化规律^[55]; 多种二维钙钛矿材料的荧光产额 (d) 和衰减时间曲线 (e)^[56]

Fig.8 Decay time curve (a) and pulse height spectrum (b) of PEA_2PbI_4 under ^{137}Cs excitation^[55]. (c) Emission spectrum as temperature changing under X-ray excitation^[55]. Light yield (d) and decay time curve (e) of multiple 2D perovskites^[56]

导致; 磷基材料衰减时间均小于 2 ns, 而大部分 Br 基材料衰减时间在 1.1~6.4 ns 范围内。

此外, 有研究报道了利用 Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 等二价阳离子代替 Pb^{2+} 的二维钙钛矿材料的闪烁性能。Cao 等^[57]合成的 $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_2\text{SnBr}_4$ 材料在 X 射线成像系统中能够获得不同物体的清晰图像, 如图 9(a) 所示,

在工业无损检测、电子元器件检测和生物成像领域有很大的应用潜力。Hardhienata 等^[58]发现 X_2MnCl_4 材料($\text{X}=\text{PEA}, \text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}(\text{PPA})$)只有在温度低于 100 K 时才会发出荧光, 如图 9(b) 所示, 是高温条件下热猝灭效应导致的非辐射复合效应占据了主导地位、而几乎不发生辐射复合发光过程造成。

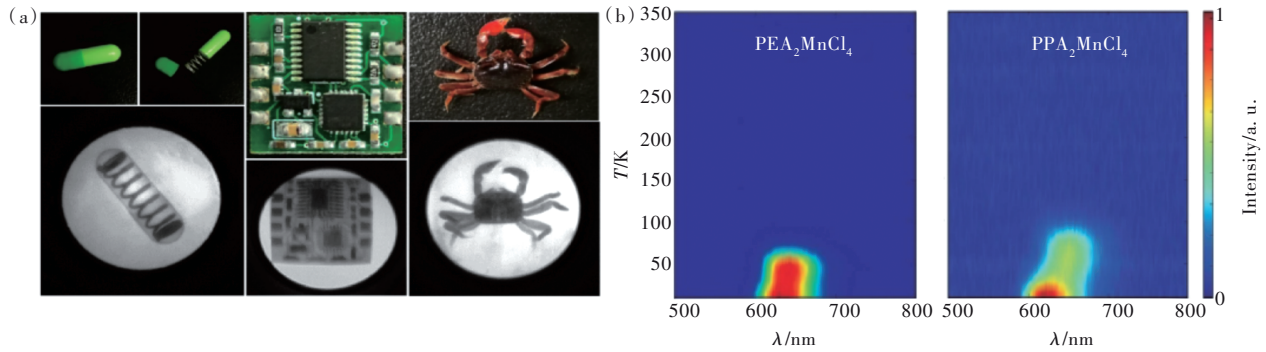


图 9 (a)由 $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_2\text{SnBr}_4$ 材料获得的 X 射线图像^[57]; (b) X_2MnCl_4 材料($\text{X}=\text{PEA}, \text{PPA}$)在射线激发下的发射光谱随温度变化关系^[58]

Fig.9 (a) X-ray image acquired by $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_2\text{SnBr}_4$ ^[57]. (b) Emission spectrum of X_2MnCl_4 ($\text{X}=\text{PEA}, \text{PPA}$) as temperature changing^[58]

3.4 R_2PbBr_4 材料在中子探测方面的研究

二维钙钛矿材料的有机分子富含氢元素, 可与中子发生弹性散射, 因此理论上对中子具备一定的

探测能力。Xia 等^[59]研究了 $\text{PEA}_2\text{Pb}(\text{Br}_{0.95}\text{Cl}_{0.05})_4$ 材料 (PLBC) 在中子作用下的闪烁性能, PLBC 中子截面和富氢塑料闪烁体 $(\text{C}_9\text{H}_{10})_n$ (PVT) 基本相当

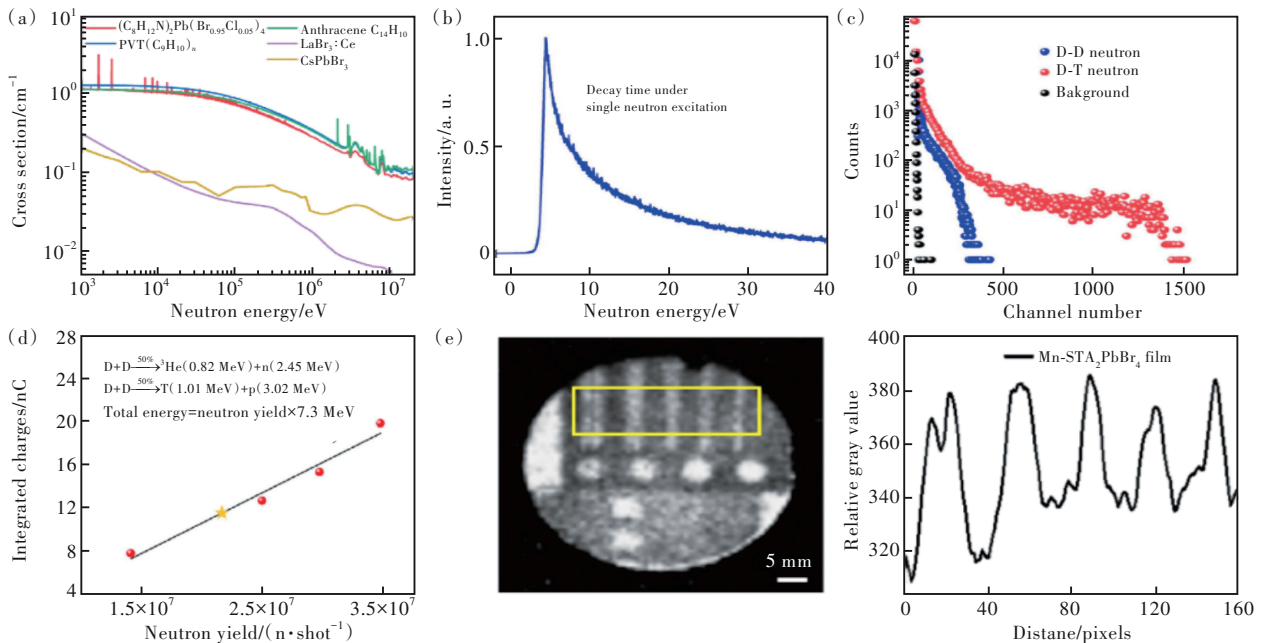


图 10 (a)不同材料的中子反应截面计算结果^[59]; (b) PLBC 对中子的时间响应^[59]; (c) PLBC 对 2.5 MeV 和 14.1 MeV 中子的幅度谱测试结果^[59]; (d) PLBC 对中子的响应强度和 neutron 数之间的对应关系^[59]; (e) 14.1 MeV 中子辐照时 $\text{Mn}-(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 材料获得的中子图像^[60]

Fig.10 (a) Results of cross section of different materials^[59]. (b) Time response of PLBC toward neutron^[59]. (c) Pulse height of PLBC toward neutron with energies of 2.5 MeV and 14.1 MeV^[59]. (d) Relationship between response intensity of PLBC toward neutron and neutron yield^[59]. (e) Neutron image acquired by $\text{Mn}-(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ under neutron excitation with energy of 14.1 MeV^[60]

(图 10(a)), 并且高出无机闪烁体 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 约一个量级, 说明 PLBC 具有和塑料闪烁体相当的中子探测效率。根据材料在 Am-Be 中子源作用下获得的时间响应曲线(图 10(b)), 上升时间和脉冲宽度分别为 0.78 ns 和 3.05 ns, 说明 PLBC 对中子有很快的时间响应。图 10(c)所示为材料在 14.1 MeV (D-T) 和 2.5 MeV (D-T) 中子激发时的幅度谱结果, 截止道数分别为 1465 和 270, 与中子能量呈线性变化趋势, 说明该材料对中子具有良好的能量响应线性。材料的中子响应强度和与中子产额之间呈良好的线性(图 10(d)), 说明 PLBC 在中子激发时的发光强度与中子剂量之间为线性, 并且中子灵敏度为 5.6×10^{-16} C/中子@2.5 MeV。Zheng 等^[60]利用生长的富氢二维钙钛矿材料 $\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ ($\text{Mn-STA}_2\text{PtbBr}_4$) 和钢分辨卡获得了清晰的中子辐射图像, 材料厚度为 1.135 mm, 中子能量为 14.1 MeV, 结果如图 10(e)所示。空间分辨达到 0.5 lp/mm, 该数值要弱于商用 ZnS (Ag):PP 闪烁体的中子空间分辨(2 lp/mm), 分析原因为受限于材料生长技术。因此, 二维钙钛矿材料在中子探测以及中子成像方面也具有较大的应用潜力。

4 总结与展望

二维有机-无机杂化钙钛矿闪烁体在 X/ γ /中子射线探测与成像等方面得到了广泛的研究, 在已发表的工作中, 一些材料的闪烁性能甚至已超过了成熟商用闪烁体, 比如 ns 量级的衰减常数和大于 10 000 ph/MeV 的光产额, 在医学成像和高能物理探测领域有很大的应用潜力。但是还存在一些未解决的问题, 仍有很大的发展前景。

一是大面积二维钙钛矿材料的生长和商业化应用。在高能物理探测领域, 比如闪光照相系统, 通过对辐射源区或被检测物体成像获得源区和物体内部的结构信息, 经常需要数十 cm^2 的大面积闪烁体, 而目前的研究工作还是以小尺寸 (<5 cm)

材料为主, 很难满足上述需求。发展大面积二维钙钛矿材料的生长技术, 不仅能够促进对材料物化性能的进一步认识, 而且能够提高材料生长工艺水平, 具有很大的发展潜力。另外, 对二维钙钛矿闪烁材料的研究目前还处于基础研究阶段, 若要促进该类型材料的进一步发展, 需要推动它们的成品化生产以满足商业化应用。

二是二维钙钛矿材料在脉冲辐射场中的应用。脉冲辐射源持续过程一般为数十 ns 量级, 射线剂量值为 Gy 量级, 剂量率高达 $\sim 10^9$ Gy/s 量级, 该数值较稳态辐射源(如西北核技术研究所的万居里钴源)高 ~ 8 个量级。当前材料的闪烁性能研究基本采用的为稳态辐射源, 虽然表现出良好的闪烁性能, 但在脉冲辐射场中的研究几乎没有, 无法作为脉冲辐射场参数诊断的基准数据。另外, 随着高能物理技术的发展, 脉冲辐射持续时间持续缩短, 为保证测试数据的准确度, 要求闪烁体性能进一步提升, 如百 ps 量级的衰减时间和高荧光产额, 基于二维钙钛矿材料强量子限域效应的优势, 深入研究该效应和发光时间之间的相关规律, 进而推动新材料的发展, 具有重要的学术价值。

三是光致激发和辐射致激发时材料不同的发光物理机制。相关研究表明二维钙钛矿材料在光致激发时比辐射致激发时具有更小的衰减时间, 对于该现象的解释, 目前还没有统一的结论。通过相关实验(比如瞬态吸收谱测量)或模拟方法(比如激发态载流子动力学模拟), 寻找不同激发源激发时材料中载流子运动规律, 并进行相关机制的研究, 有望能够解释不同激发源激发材料时发光物理机制的不同, 这对二维钙钛矿材料的发光机制可做进一步补充。

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.20230270>.

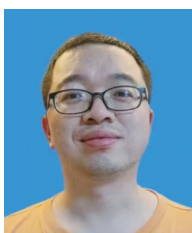
参 考 文 献:

- [1] KIM C, LEE W, MELIS A, *et al.* A review of inorganic scintillation crystals for extreme environments [J]. *Crystals*, 2021, 11(6): 669.
- [2] MADDALENA F, TIAHJANA L, XIE A Z, *et al.* Inorganic, organic, and perovskite halides with nanotechnology for high-light yield X- and γ -ray scintillators [J]. *Crystals*, 2019, 9(2): 88.
- [3] TAKAHASHI H, HIRADE N, UCHIDA N, *et al.* Silicon photomultiplier (Si-PM) comparisons for low-energy gamma

- ray readouts with BGO and CsI (Tl) scintillators [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accelerat. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, 2021, 989: 164945.
- [4] CIEŚLAK M J, GAMAGE K A A, GLOVER R. Critical review of scintillating crystals for neutron detection [J]. *Crystals*, 2019, 9(9): 480.
- [5] CHEN X, ZHANG Z C, ZHANG K, *et al.* Study on the time response of a barium fluoride scintillation detector for fast pulse radiation detection [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2020, 67(8): 1893-1898.
- [6] ZAREI H, NAGAO Y, YAMAMOTO K, *et al.* The performance study of developed cost-effective Compton Camera based on Ce:GAGG scintillator using experimental measurements and CCMOD of GATE simulation module [J]. *J. Inst.*, 2022, 17(10): P10012.
- [7] YAMAMOTO S, KATAOKA J, OSHIMA T, *et al.* Development of a high resolution gamma camera system using finely grooved GAGG scintillator [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accelerat. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, 2016, 821: 28-33.
- [8] WHITNEY C M, SOUNDARA-PANDIAN L, JOHNSON E B, *et al.* Gamma-neutron imaging system utilizing pulse shape discrimination with CLYC [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accelerat. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, 2015, 784: 346-351.
- [9] KAMADA K, YANAGIDA T, KUROSAWA S, *et al.* Read out test of Pr:LuAG scintillator coupled to organic wavelength shifter using Si based photodetectors [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2014, 61(1): 452-455.
- [10] LECOQ P. Development of new scintillators for medical applications [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accelerat. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, 2016, 809: 130-139.
- [11] XIE S W, ZHANG X, ZHANG Y B, *et al.* Evaluation of various scintillator materials in radiation detector design for positron emission tomography (PET) [J]. *Crystals*, 2020, 10(10): 869.
- [12] HE W, ZHAO Y Y, ZHAO X, *et al.* A CNN-based four-layer DOI encoding detector using LYSO and BGO scintillators for small animal PET imaging [J]. *Phys. Med. Biol.*, 2023, 68(9): 095021.
- [13] SHENG D J, TIAN L C, ZHAO Z J, *et al.* Low-activity gamma source direction detection system based on NaI scintillator detector [J]. *Measurement*, 2023, 207: 112373.
- [14] SHIRAN N V, GEKTIN A V, BOYARINTSEVA Y, *et al.* Eu doped and Eu, Tl co-doped NaI scintillators [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2010, 57(3): 1233-1235.
- [15] LIU Y D, LIU F Y, TANG W, *et al.* Light extraction enhancement of BGO scintillator by monolayers of SiO₂ periodic array [J]. *AIP Adv.*, 2019, 9(10): 105217.
- [16] GONZALEZ-MONTORO A, POURASHRAF S, CATES J W, *et al.* Cherenkov radiation-based coincidence time resolution measurements in BGO scintillators [J]. *Front. Phys.*, 2022, 10: 816384.
- [17] REN G H, FENG H, DING D Z, *et al.* Luminescence properties and their temperature dependence of Lu₂SiO₇:Ce scintillation crystals [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2010, 57(3): 1291-1294.
- [18] YAN W P, LI B K, DUAN B J, *et al.* Temperature dependence of luminescence characteristics of LYSO:Ce scintillator under X-ray excitation [J]. *AIP Adv.*, 2022, 12(6): 065003.
- [19] 孙锡娟, 夏梦玲, 许银生, 等. 钙钛矿直接型 X 射线探测成像研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(7): 1014-1026.
SUN X J, XIA M L, XU Y S, *et al.* Research progress of perovskite direct X-ray imaging [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(7): 1014-1026. (in Chinese)
- [20] 胡刚舰, 陈琦, 魏薇, 等. 基于材料调控的直接转换型铅卤钙钛矿 X 射线探测器研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(5): 771-785.
HU G J, CHEN Q, WEI W, *et al.* Research progress of direct perovskite X-ray detector based on material regulation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(5): 771-785. (in Chinese)
- [21] 孟钢, 叶雨琪, 范黎明, 等. 卤化物钙钛矿射线探测器材料研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2020, 35(11): 1203-1213.
MENG G, YE Y Q, FAN L M, *et al.* Recent progress of halide perovskite radiation detector materials [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2020, 35(11): 1203-1213. (in Chinese)
- [22] 马闯, 赵奎. 钙钛矿单晶 X 射线探测器: 未来可穿戴电子器件的 B 位工程 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 486-495.
MA C, ZHAO K. Perovskite single-crystal X-ray detectors: B-site engineering for future wearable electronics [J]. *Chin.*

- J. Lumin.*, 2023, 44(3): 486-495. (in English)
- [23] 宗佳, 李维俊, 刘璐璐, 魏浩桐. 杂化 X 射线探测器的优势与进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 496-507.
ZONG J, LI W J, LIU L L, *et al.* Advances and progress of hybrid X-ray detectors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 496-507. (in English)
- [24] 朱梦淇, 温航, 王彪, 等. 钙钛矿型闪烁晶体的研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(10): 1844-1857.
ZHU M Q, WEN H, WANG B, *et al.* Research progress of perovskite-type scintillation crystals [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2021, 50(10): 1844-1857. (in Chinese)
- [25] 马文博, 匡翠方, 刘旭, 等. 基于新型金属卤化物半导体和闪烁体的 X 射线探测与成像研究进展 [J]. *光学学报*, 2022, 42(17): 1704002.
MA W B, KUANG C F, LIU X, *et al.* Research progress of X-ray detection and imaging based on emerging metal halide semiconductors and scintillators [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2022, 42(17): 1704002. (in Chinese)
- [26] KAWANO N, KOSHIMIZU M, SUN Y, *et al.* Effects of organic moieties on luminescence properties of organic-inorganic layered perovskite-type compounds [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(17): 9101-9106.
- [27] KAWANO N, KOSHIMIZU M, SUN Y, *et al.* Mixed-crystal effect on the scintillation properties of organic-inorganic layered perovskite-type compounds [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2014, 53(2S): 02BC20.
- [28] KISHIMOTO S, SHIBUYA K, NISHIKIDO F, *et al.* Subnanosecond time-resolved X-ray measurements using an organic-inorganic perovskite scintillator [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(26): 261901.
- [29] 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.
- [30] LIU F Z, WU R, WEI J, *et al.* Recent progress in halide perovskite radiation detectors for gamma-ray spectroscopy [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(3): 1066-1085.
- [31] ZHOU F G, LI Z Z, LAN W, *et al.* Halide perovskite, a potential scintillator for X-ray detection [J]. *Small Methods*, 2020, 4(10): 2000506.
- [32] MCFEE J E, FAUST A A, ANDREWS H R, *et al.* A comparison of fast inorganic scintillators for thermal neutron analysis landmine detection [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2009, 56(3): 1584-1592.
- [33] CHEWPRADITKUL W, MOSZYNSKI M. Scintillation properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Lu_2SiO_5 and LaBr_3 crystals activated with cerium [J]. *Phys. Proced.*, 2011, 22: 218-226.
- [34] MOSZYNSKI M, SYNTFELD-KAZUCH A, SWIDERSKI L, *et al.* Energy resolution and slow components in undoped CsI crystals [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2016, 63(2): 459-466.
- [35] ZHANG K, HU H S, SONG Z H, *et al.* Experiment investigation on pulsed gamma-ray fluence rate effect on Yb-doped yttrium aluminum garnet scintillator [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2021, 92(6): 063304.
- [36] DI J Y, CHANG J J, LIU S. Recent progress of two-dimensional lead halide perovskite single crystals: Crystal growth, physical properties, and device applications [J]. *EcoMat*, 2020, 2(3): e12036.
- [37] YUSOFF A R B M, NAZEERUDDIN M K. Low-dimensional perovskites: from synthesis to stability in perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(26): 1702073.
- [38] LIU P R, YU S W, XIAO S J. Research progress on two-dimensional (2D) halide organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Sustainable Energ. Fuels*, 2021, 5(16): 3950-3978.
- [39] GHIMIRE S, KLINKE C. Two-dimensional halide perovskites: synthesis, optoelectronic properties, stability, and applications [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(29): 12394-12422.
- [40] CALA' R, FRANK I, PAGANO F, *et al.* Sub-100-picosecond time resolution from undoped and Li-doped two-dimensional perovskite scintillators [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, 120(24): 241901.
- [41] LI Y M, LEI Y T, WANG H X, *et al.* Two-dimensional metal halides for X-ray detection applications [J]. *Nanomicro Lett.*, 2023, 15(1): 128.
- [42] PEDESSEAU L, SAPORI D, TRAORE B, *et al.* Advances and promises of layered halide hybrid perovskite semiconductors [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 9776-9786.
- [43] KAWANO N, KOSHIMIZU M, OKADA G, *et al.* Scintillating organic-inorganic layered perovskite-type compounds and the gamma-ray detection capabilities [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 14754.
- [44] VAN BLAADEREN J J, MADDALENA F, DANG C, *et al.* Temperature dependent scintillation properties and mechanisms

- of (PEA)₂PbBr₄ single crystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(32): 11598-11606.
- [45] XIE A Z, HETTIARACHCHI C, MADDALENA F, *et al.* Lithium-doped two-dimensional perovskite scintillator for wide-range radiation detection [J]. *Commun. Mater.*, 2020, 1(1): 37.
- [46] MADDALENA F, XIE A Z, ARRAMEL, *et al.* Effect of commensurate lithium doping on the scintillation of two-dimensional perovskite crystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(7): 2504-2512.
- [47] JIN T, LIU Z, LUO J J, *et al.* Self-wavelength shifting in two-dimensional perovskite for sensitive and fast gamma-ray detection [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 2808.
- [48] SHEIKH T, SHINDE A, MAHAMUNI S, *et al.* Possible dual bandgap in (C₄H₉NH₃)₂PbI₄ 2D layered perovskite: single-crystal and exfoliated few-layer [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(12): 2940-2946.
- [49] SWIDERSKI L, MOSZYNSKI M, NASSALSKI A, *et al.* Light yield non-proportionality and energy resolution of praseodymium doped LuAG scintillator [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2009, 56(3): 934-938.
- [50] WU T, LI J N, ZOU Y T, *et al.* High-performance perovskite light-emitting diode with enhanced operational stability using lithium halide passivation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(10): 4099-4105.
- [51] ONODA D, AKATSUKA M, KAWANO N, *et al.* Development of (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Cd_xBr₄ crystal scintillators with two-dimensional quantum-well structures [J]. *J. Lumin.*, 2021, 237: 118157.
- [52] ONODA D, AKATSUKA M, KAWANO N, *et al.* Scintillation properties of (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Sn_xBr₄ crystals having two-dimensional quantum-well structures [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 114: 111002.
- [53] LI Y, CHEN L, LIU B, *et al.* Scintillation performance of two-dimensional perovskite (BA)₂PbBr₄ microcrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(47): 17124-17128.
- [54] SHAO W Y, WANG X, ZHANG Z Z, *et al.* Highly efficient and flexible scintillation screen based on manganese (II) activated 2D perovskite for planar and nonplanar high-resolution X-ray imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(6): 2102282.
- [55] KOWAL D, MAKOWSKI M, WITKOWSKI M E, *et al.* PEA₂PbI₄: fast two-dimensional lead iodide perovskite scintillator with green and red emission [J]. *Mater. Today Chem.*, 2023, 29: 101455.
- [56] XIE A Z, MADDALENA F, WITKOWSKI M E, *et al.* Library of two-dimensional hybrid lead halide perovskite scintillator crystals [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(19): 8530-8539.
- [57] CAO J T, GUO Z, ZHU S, *et al.* Preparation of lead-free two-dimensional-layered (C₈H₁₇NH₃)₂SnBr₄ perovskite scintillators and their application in X-ray imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(17): 19797-19804.
- [68] HARDHIENATA H, AHMAD F, ARRAMEL N, *et al.* Optical and X-ray scintillation properties of X₂MnCl₄ (X = PEA, PPA) perovskite crystals [J]. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2020, 53(45): 455303.
- [59] 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): 97-108.
- [60] 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.



严维鹏(1992-),男,甘肃武威人,博士研究生,助理研究员,2016年于西北核技术研究所获得硕士学位,主要从事闪烁材料的性能研究。

E-mail: yanweipeng@nint. ac. cn