

文章编号: 1000-7032(2024)08-1266-15

金属卤化物闪烁体薄膜的 X 射线成像研究进展

王鲁凯¹, 林宏健¹, 吴 坤¹, 曹亭亭^{1,2}, 李志远¹, 孙 炼¹,
张磊磊¹, 王尊刚^{1*}

(1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205;

2. 山东大学 晶体材料研究院, 山东 济南 250100)

摘要: X 射线成像在核辐射安全、无损检测、安全检查、医学诊断等领域有着广泛需求。然而,传统闪烁单晶受限于高成本耗时工艺、有限体积尺寸以及固有脆性,难以实现高效、灵活的 X 射线成像。相较而言,基于金属卤化物纳米晶/微晶设计的闪烁体薄膜具有简便制备、大面积尺寸、柔性变形、高效发光等显著优点,在 X 射线成像应用上展现出巨大潜力。本文详细综述了近几年金属卤化物闪烁体薄膜的 X 射线成像研究进展,首先以是否单独合成金属卤化物纳米晶/微晶为依据,将金属卤化物闪烁体薄膜制备方法概括分为两类:晶体复合成膜法、原位结晶成膜法,对比分析了两类制备方法的优缺点;其次明晰了金属卤化物晶体的发光机理,对改善闪烁体薄膜发光性能做出指导,并据此总结发光效率提升方法;再次归纳了与金属卤化物闪烁体薄膜 X 射线成像应用相关的各种性能,主要包括空间分辨率、柔韧性、稳定性和自修复性;最后根据研究现状对闪烁体薄膜进行总结与展望。

关键词: 金属卤化物晶体; 闪烁体薄膜; X 射线成像; 辐射发光; 制备方法

中图分类号: O482.31; TL816+.1 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240108

Research Progress in X-ray Imaging of Metal Halide Scintillator Films

WANG Lukai¹, LIN Hongjian¹, WU Kun¹, CAO Tingting^{1,2}, LI Zhiyuan¹, SUN Lian¹,
ZHANG Leilei¹, WANG Zungang^{1*}

(1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China;

2. Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhigang7991@163.com

Abstract: X-ray imaging has widespread demands in the fields of nuclear radiation safety, nondestructive testing, security inspection, and medical diagnosis. However, traditional scintillation single crystals have been impeded by high cost and time-consuming process, limited size, and intrinsic brittleness, which leads to extreme difficulty in achieving efficient and flexible X-ray imaging. In contrast, scintillator films based on metal halide nanocrystals/microcrystals have significant advantages such as simple fabrication, large area, flexible deformation, and efficient luminescence, providing a huge potential for X-ray imaging applications. In this work, the X-ray imaging research progress of metal halide scintillator films has been reviewed in detail in recent years. Firstly, according to whether the metal halide nanocrystal/microcrystal is synthesized individually or not, the preparation strategies of scintillator films have been generalized into two categories: crystal composite strategy and *in-situ* crystallization strategy, the advantages and disadvantages of which have been further analyzed in comparison. Secondly, the luminescence mechanism of metal halide crystals has been investigated, which has been utilized to improve the luminescence performances of scintillator films, gathering the effective methods for increasing the luminescence efficiency of scintillator

收稿日期: 2024-04-20; 修订日期: 2024-05-08

基金项目: 国家重点实验室科研基金(SKLNBC2021-02)

Supported by State Key Laboratory Scientific Research Foundation of China (SKLNBC2021-02)

films. Furthermore, various performances related to X-ray imaging of metal halide scintillator films have been further summarized, mainly including spatial resolution, flexibility, stability, and self-healing. Finally, the summarization and prospect have been put forward according to the current performances of scintillator films.

Key words: metal halide crystals; scintillator films; X-ray imaging; radioluminescence; preparation methods

1 引言

X射线探测器在核辐射安全、无损检测、安全检查、医学诊断等领域^[1-8]有着广泛需求。不同于半导体型X射线探测器,闪烁体型探测器的工作原理是将X射线转化为低频紫外光或可见光,经光电倍增管或光传感器生成可读取电信号^[9-10]。目前,用于X射线探测器的闪烁体主要有CsI(Tl)^[11]、NaI(Tl)^[12]、BGO^[13]、LYSO^[14]等晶体,然而,这些晶体制备多需要高温、高压等苛刻环境。此外,上述四种闪烁晶体中,CsI(Tl)、NaI(Tl)晶体具有长余辉^[15-16],极易导致X射线成像出现重影模糊;BGO晶体光产额相对较低^[17],易造成低空间分辨率和较差X射线成像质量;LYSO晶体虽具有较好X射线成像性能,但存在高成本问题^[18]。因此,开发低成本、可简单制备、高效发光的新型闪烁材料对X射线成像具有重要意义。

近年来,金属卤化物晶体材料在X射线成像方面展现出巨大潜力^[19-20],这得益于该类材料在化学组成方面的优越性。金属卤化物晶体中高 Z 原子(Z 代表原子序数)具有较大阻止截面,可高效衰减X射线^[21],显著提高光致发光量子效率(PLQY)与光产额^[22-25],代表性金属卤化物晶体为卤化铅钙钛矿(APbX_3)。但是,该材料在X射线成像上存在两方面缺陷:一是激发光谱与发射光谱之间存在较小的Stokes位移,表现出较为严重的辐射发光自吸收效应^[19, 21-25];二是铅元素有毒,难以满足健康环保要求^[26-28]。在卤化铅钙钛矿基础上,研究人员依靠组分工程开发出多种无铅金属卤化物晶体材料^[29],例如二价锡(Sn^{2+})、锗(Ge^{2+})离子代替铅离子获得无铅卤化物钙钛矿^[30-31],一价银(Ag^+)、金(Au^+)和三价铟(In^{3+})、铋(Bi^{3+})离子共同替代铅离子形成无铅双钙钛矿^[32-33],铜(Cu^+)、锰(Mn^{2+})离子代替铅离子衍生出低维类钙钛矿金属卤化物晶体^[34]。以上不同化学成分种类金属卤化物闪烁晶体为实现高灵敏、高空间分辨率X射线成像提供了更多选择与机会。此外,不同形态金属卤化物晶体在X射线成像上也存在差异性。

相较于单晶材料工艺耗时、尺寸有限以及固有脆性等缺陷^[35],金属卤化物纳米晶(Nanocrystal, NC)、微晶(Microcrystal, MC)可实现低成本、简便、宏量制备,能够与聚合物复合形成大尺寸、柔性闪烁晶体薄膜^[36, 37],灵活满足不同场景中X射线成像要求。

基于金属卤化物NC、MC研究现状,本文首先以是否单独合成金属卤化物晶粒为依据,对闪烁体薄膜制备方法进行概括分类,并对比分析优缺点;其次探讨金属卤化物晶体的发光机理及其薄膜高效发光方法;进一步分类归纳金属卤化物闪烁体薄膜的X射线成像性能,最后结合研究现状对闪烁体薄膜进行总结与展望。

2 金属卤化物闪烁体薄膜的制备方法

以制备过程中是否单独合成金属卤化物NC/MC为依据,将闪烁体薄膜的制备方法概括为两大类,分别为:晶体复合成膜法和原位结晶成膜法。

2.1 晶体复合成膜法

晶体复合成膜法是指先单独合成金属卤化物NC/MC的粉体或溶液、再经后处理工艺获得闪烁体薄膜的方法,该方法涉及金属卤化物NC/MC合成阶段(图1(a)、(b))和后处理复合成膜阶段(图1(c)、(d))。传统金属卤化物NC/MC的合成方法主要有:注射法^[38-40]、溶剂热法^[41]、配体辅助沉淀法^[42]、乳液法^[43-44]、反溶剂法^[36, 45]、球磨法^[46-48]和超声辅助合成法^[49],这些方法可精准调控金属卤化物晶体的组成成分、晶格结构、微纳形态以及辐射发光性能。在此基础上,通过将NC/MC混合至聚合物及其先驱体溶液中,依靠涂层法(旋涂、滴涂、刮涂)^[36, 45-46, 50-54]、真空抽滤法^[55]、浇筑法^[38-39, 56]等策略实现聚合物固化交联、溶剂快速挥发,进而获得闪烁体薄膜。在后处理复合成膜中,改变工艺参数可有效调控薄膜的柔韧性、密度、厚度、粗糙度以及透明度等物理特性。

通过排列组合NC/MC合成阶段和后处理复

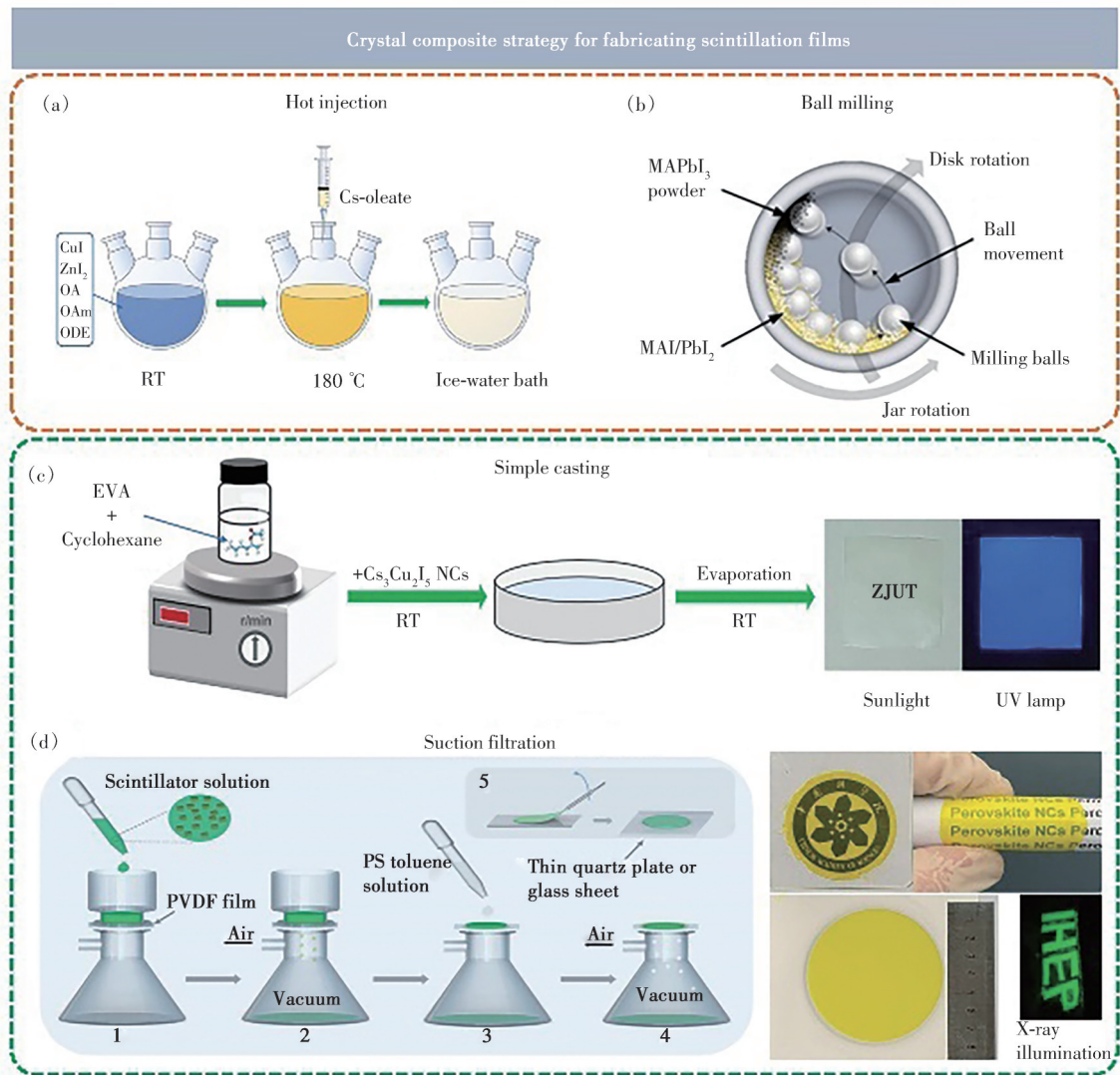


图 1 晶体复合策略制备闪烁体薄膜: (a)热注入法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Zn}^{2+}$ 纳米晶^[56]; (b)固体球磨法制备 MAPbI_3 微晶^[47]; (c)简单浇筑法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Zn}^{2+}$ NC@EVA 闪烁体薄膜^[56]; (d)真空抽滤法制备超薄 $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ NC@PVDF 闪烁体薄膜^[55]

Fig. 1 Crystal composite strategy for fabricating scintillator films. (a) Thermal injection strategy for preparing $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Zn}^{2+}$ nanocrystals^[56]. (b) Solid ball milling strategy for preparing MAPbI_3 microcrystals^[47]. (c) Simple casting strategy for preparing $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Zn}^{2+}$ NC@EVA scintillator films^[56]. (d) Vacuum filtration strategy for preparing ultrathin $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ NC@PVDF scintillator films^[55]

合成膜阶段的各种方法,晶体复合策略可为不同金属卤化物闪烁体薄膜提供定制的工艺路线。例如, Han 等^[38]首先依靠热注入法制备 K^+ 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 粉晶,随后通过简单浇筑法制备出直径为 5 cm、厚度为 0.15 mm 的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:\text{K}^+$ NC@PS 闪烁体薄膜; Zhu 等^[36]通过反溶剂法制备出 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ MC,将其分散至聚二甲基硅氧烷(PDMS)先驱体溶液、旋涂后得到大尺寸(20 cm×20 cm)的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PDMS 闪烁体薄膜; Qu 等^[56]采用热注入法制备出 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Zn}^{2+}$ NC,后浇筑 NC 与乙烯-乙

酸乙酯(EVA)聚合物混合溶液、室温溶剂挥发干燥得到 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Zn}^{2+}$ NC@EVA 闪烁体薄膜(图 1(a)、(c)),该组合方法赋予了闪烁体薄膜高透明度,成功地将薄膜厚度、表面粗糙度分别精准控制在 210 μm、12.6 nm;类似地, Wu 等^[55]采用热注入法制备出良好分散的 $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ NC 胶体,将 NC 胶体真空抽滤到多孔聚偏二氟乙烯(PVDF)膜表面得到超薄的 $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ NC@PVDF 闪烁体薄膜(图 1(d)),该薄膜厚度仅为 30 μm, X 射线成像能力远优于旋涂法获得的闪烁体薄膜。除液

相法制备纳米晶外, Li 等^[46]还通过固相球磨 CsI、CuI 粉制备出 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ MC 粉, 将其与 PDMS 溶液混合后, 依靠滴涂法获得低成本、柔性的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PDMS 闪烁体薄膜。

2.2 原位结晶成膜法

相较于晶体复合成膜法, 原位结晶成膜法倾向于在聚合物固化交联、薄膜溶剂挥发过程中生长闪烁晶体^[57-58], 不再需要单独合成金属卤化物晶体粉体或溶液。该方法可有效解决金属卤化物 NC/MC 在空气和水汽环境中不稳定性以及后续成膜过程中晶粒分布不均匀性等问题。常见的原位结晶成膜法又根据有无模板介质分为两种, 分

别为直接原位结晶成膜法和模板辅助原位结晶成膜法。

Zhou 等^[57]采用直接原位结晶成膜方法制备出 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)闪烁体薄膜(图 2(a)), 具体方法是: 通过第一次 50 °C 退火处理实现聚合物溶液固化成膜并形成 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶核; 第二次 80 °C 退火处理实现晶体颗粒在聚合物薄膜中均匀生长。类似地, Chen 等^[60]在 PMMA 聚合物中原位结晶生长出 CsPbBr_3 NC。Xia 等^[58]进一步优化原位结晶成膜策略, 直接热固化 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BrP}$ 、 MnBr_2 、热塑性聚氨酯(TPU)混合物溶液得到高质量的柔性 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2\text{MnBr}_4$ @TPU 闪烁

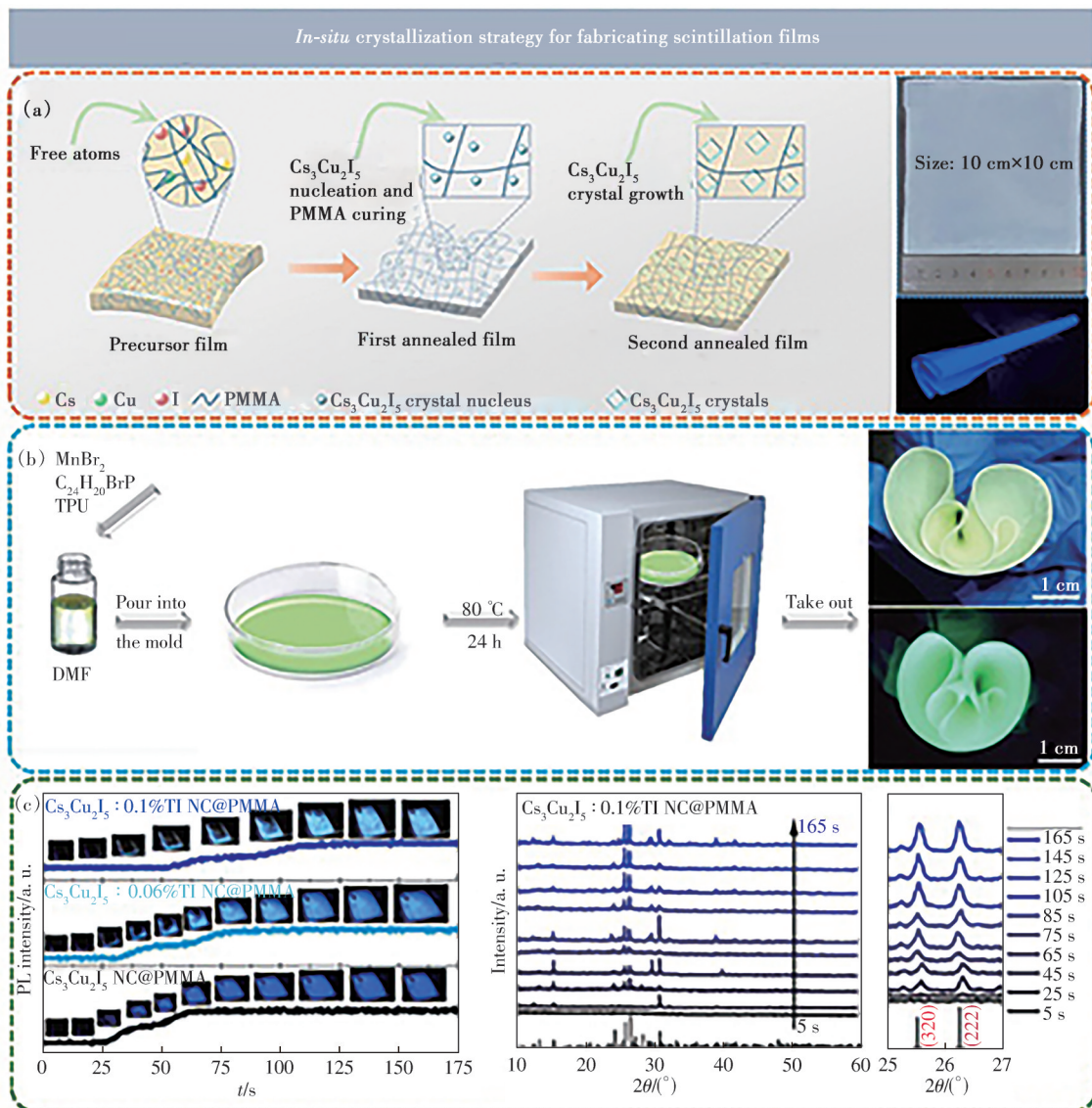


图 2 原位结晶成膜策略制备闪烁体薄膜: (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PMMA 闪烁体薄膜^[57]; (b) 柔性 $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2\text{MnBr}_4$ @TPU 闪烁体薄膜^[58]; (c) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$:Ti⁺ NC@PMMA 闪烁体薄膜^[59]

Fig. 2 *In-situ* crystallization strategy for fabricating scintillator films. (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PMMA scintillator films^[57]. (b) Flexible $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2\text{MnBr}_4$ @TPU scintillator films^[58]. (c) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$:Ti⁺ NC@PMMA scintillator films^[59]

体薄膜,该薄膜在 UV 照射下显示出明亮的绿色荧光(图 2(b)),证明了原位结晶成膜方法的可行性。Hu 等^[59]通过直接原位结晶成膜法制备出 Cs₃Cu₂I₅:Tl⁺@PMMA 闪烁体薄膜,在制备过程中, H₃PO₂ 具有强还原性,可有效抑制 Cu⁺ 氧化。如图 2(c)所示,75 °C 持续加热挥发溶剂,随着加热时间增加至 165 s,薄膜荧光亮度明显增大,这表明闪烁体薄膜内部生成了闪烁晶体。

此外, Li 等^[61]依靠模板辅助原位结晶成膜方法制备出 CsPbBr₃@PMMA 闪烁体薄膜,在制备过程中,纳米多孔的气相氧化硅充当模板剂,可有效避免 CsPbBr₃ NC 过快生长,防止晶粒在 PMMA 聚合物固化过程中聚集沉降。

2.3 成膜方法的优缺点比较

晶体复合成膜法和原位结晶成膜法两种策略的优缺点比较汇总于表 1。

表 1 晶体复合成膜策略与原位结晶策略的优缺点

Tab. 1 Advantages and disadvantages of crystal composite strategy and *in-situ* crystallization strategy

Methodology	Advantages	Disadvantages
Crystal composite strategy	(1) High universality, suitable for the preparation of most scintillator films (2) Precise control of crystal structure and scintillation performance	(1) Cumbersome process; costly and excessive material (2) Poor dispersion of nanocrystal powders in polymers, and not to achieve high crystal loading
<i>In-situ</i> crystallization strategy	(1) Simple technological process, suitable for rapid preparation of large size and flexible X-ray display screen (2) Avoiding excessive waste and waste liquid in the crystal synthesis process (3) Providing a domain-limited environment for crystal growth, avoiding the aggregation of nanocrystals to form clusters, and achieving high crystal loading in thin films	(1) Having certain limitations in preparation methods (2) Poor regulations of crystal structure and luminescence properties

晶体复合成膜策略的最大优势是制备方法的普适性,可借助传统 NC/MC 制备方法来精准调控晶体组成、结构及发光性能。但是,晶体复合成膜法的工艺过程过于繁琐,通常会导致高成本和材料浪费问题。另外,纳米晶粉末在聚合物中存在较差分散性,无法使闪烁体薄膜负载高晶体含量并高效闪烁发光。

相较而言,原位结晶成膜法无需单独制备晶体粉体过程,依赖薄膜中交联聚合物限域生长纳米晶体,有效抑制了晶体颗粒聚集、沉降等现象,在制备简便、大尺寸、柔性 X 射线成像屏方面更具优势。

3 发光机理及发光效率提高方法

理解金属卤化物晶体的辐射发光机理对合理阐释闪烁体薄膜 X 射线成像性能具有重要意义,这也为进一步调控闪烁体薄膜发光效率提供了理论依据。

3.1 发光机理

闪烁体薄膜的 X 射线成像性能与金属卤化物 NC/MC 的发光效率紧密相关,晶体辐射发光机理可借助图 3(a)进行解释。闪烁晶体与 X 射线之间的相互作用可概括为以下三个阶段:转换、传输和发光^[62]。首先是转换阶段,当能量低于 1 MeV 时,

X 射线与材料晶格原子之间发生光电效应、康普顿效应类型的相互作用,产生热电子和深空穴^[62-64];当辐射能量高于 1.02 MeV 时,主要发生电子对效应,加速生成载流子。此外,通过电子-电子散射和俄歇过程,闪烁体也会产生大量次级电子并转变为低动能的电荷载流子。其次是传输阶段,大量电子、空穴向发光中心迁移,该迁移过程在 10⁻¹²~10⁻⁸ s 范围内完成,在传输过程中,载流子可能发生非辐射复合或被缺陷捕获,从而使闪烁体表现出低发光效率和长响应时间^[63]。最后是发光阶段,载流子被发光中心捕获,辐射复合发出紫外或可见光^[65]。

3.2 发光效率提升方法

基于金属卤化物晶体发光机理,闪烁体薄膜 X 射线发光效率的影响因素主要有三方面:纳米晶体缺陷、闪烁光自吸收和薄膜光散射。为此,有必要有针对性地综述改善闪烁体薄膜发光效率的调控方法。

3.2.1 钝化晶体表面缺陷

因晶体生长过程突然终止,纳米晶体颗粒表面通常存在大量缺陷,这些缺陷将捕获电荷载流子,严重削弱发光效率并延长闪烁响应时间,不利于闪烁体薄膜实现高效 X 射线成像。依靠配体工程可有效抑制纳米晶体表面缺陷,例如长链伯烷

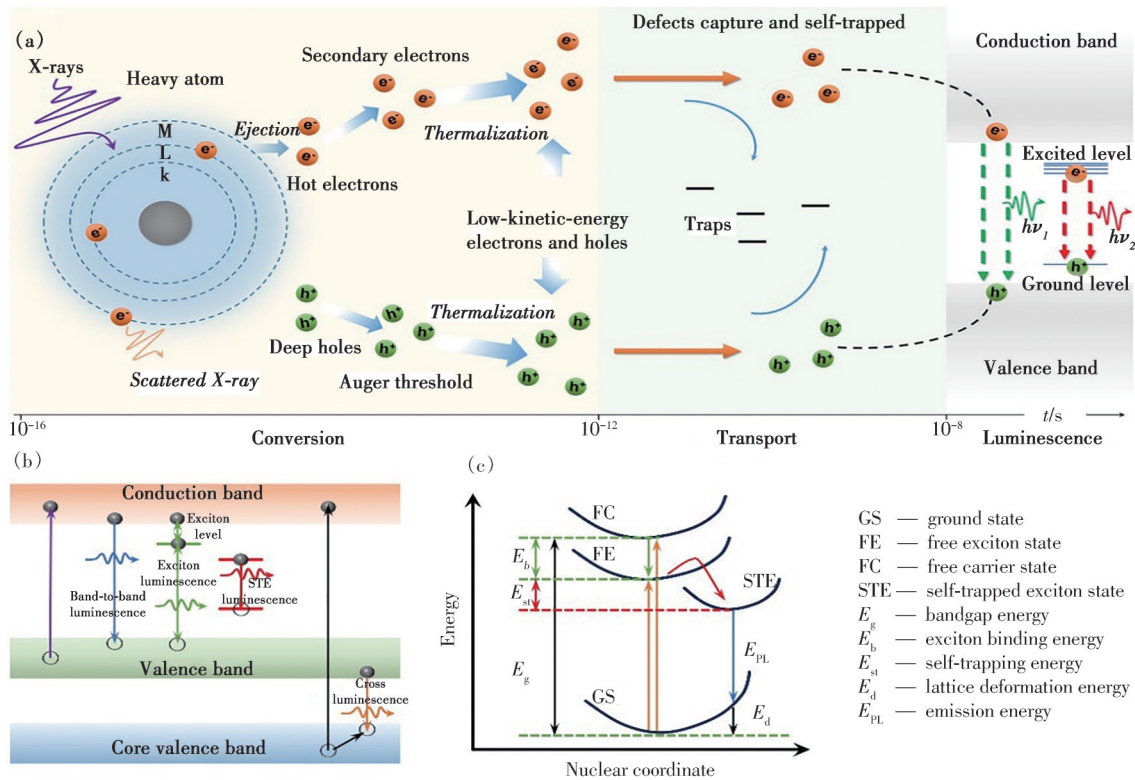


图 3 X 射线作用下闪烁体发光机理: (a) 闪烁体薄膜在 X 射线照射下的闪烁过程示意图^[62]; (b) 本征光致发光现象示意图, 包括带间发光、激子发光、STE 发光和交叉发光^[85]; (c) STE 的能级结构示意图^[85]

Fig. 3 Luminescence mechanism of scintillator under X-ray irradiation. (a) Schematic of the scintillation process of scintillator films under X-ray irradiation^[62]. (b) Schematic of various intrinsic photoluminescence phenomena, including band-to-band luminescence, exciton luminescence, STE luminescence, and cross luminescence^[85]. (c) Schematic of the energy level structure of STE^[85]

基胺配体(油胺)和长链羧酸配体(油酸)^[66]吸附在晶体表面、填补晶格缺陷空位, 可有效降低晶体缺陷密度。Li 等^[9]通过在辛酸溶液中浸泡 CsPbBr₃@聚丙烯(PP)闪烁体薄膜的方法实现了后钝化处理 CsPbBr₃ 晶体, 抑制了晶体表面缺陷, 闪烁体薄膜的 PLQY 由钝化处理薄膜前 54% 增加到钝化处理薄膜后 78%, 实现了对 X 射线高效辐射发光。

3.2.2 降低闪烁光自吸收

降低闪烁光自吸收的策略主要有两种: 一是在晶体中形成自陷激子态; 二是掺杂激活剂改变晶体发光中心。上述两种方法本质都是使闪烁晶体的激发光谱与发射光谱之间产生较大 Stokes 位移, 避免晶体发生光重吸收效应^[34]。

自陷激子态多形成于低维“软”晶格的金属卤化物晶体中, 发光机理可借助图 3(b)、(c) 进行解释: 当晶体与射线相互作用时, 晶体中电子被电离或激发, 产生一定数量电子和空穴, 二者依靠库仑吸引作用形成激子; 接下来, 部分电子与声子发生耦合, 诱导较强激发态的晶格发生瞬态畸变, 阻断

自由激子运动并在晶格畸变处形成自陷状态^[67-69], 自陷态与基态之间存在较小能量差, 这使得自陷激子复合发光表现出大 Stokes 位移和宽带发光特点。归功于自陷激子态引发的大 Stokes 位移, 零维 Cs₃Cu₂X₅ 晶体表现出较低的闪烁光自吸收效应, 可获得比三维 CsPbBr₃ 晶体更高的光产额^[63]。Zhu 等^[45]通过理论计算和实验证明, 在辐射激发下, Cs₃Cu₂I₅ 产生强限域的 Frenkel 激子, 该类激子具有更小的激子玻尔直径和更大的激子结合能, 容易自陷至畸变晶格中, 产生更好的抑制闪烁光自吸收效果。

掺杂激活剂是抑制闪烁光自吸收、提高闪烁体薄膜发光效率的另一有效手段, 这是因为激活剂可改变辐射发光中心, 避免闪烁晶体发射光谱与吸收光谱重合, 进而使闪烁体薄膜表现出高辐射发光强度和快荧光衰减。例如, 向 Cs₃Cu₂Cl₅ 晶体中掺杂 2% K⁺, 吸收光谱峰与发射光谱峰之间的 Stokes 位移增大至 223 nm, PLQY 由未掺杂前 70.23% 增加到掺杂后 81.39%^[38], 辐射发光的强度、稳定性得到

了明显改善;向 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ NC 中掺杂 TI^+ , 可使 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5@PMMA$ 闪烁体薄膜的光产额比未掺杂薄膜的光产额高一倍, 达到 $48\ 800\ \text{ph}\cdot\text{MeV}^{-1[59]}$ 。此外, 在 Zn^{2+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ NC 中, 密度泛函理论计算证明 Zn^{2+} 倾向于占据铜位点, 且富碘环境有利于抑制碘空位形成, 这丰富了带边的激发电子密度, 增大了激子结合能, 提高了 PLQY, 最佳掺杂浓度下的 PLQY 高达 92.8%, 比未掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ NC 提高了 28.5%^[56]。

3.2.3 抑制闪烁体薄膜光散射

为有效衰减 X 射线, 闪烁体薄膜厚度应控制在百微米尺度^[63]。过厚的闪烁体薄膜将增加光散射、降低光透明度, 限制 X 射线成像效率。闪烁体薄膜产生光散射主要与 NC/MC 晶粒尺寸、分布情况有关^[63]。

在晶粒尺寸方面, 均一化晶粒尺寸是抑制光散射的有效方法, 例如, Eu^{3+} 掺杂剂可以促进 CsPbBr_3 钙钛矿快速结晶, 形成更小且尺寸均一的晶粒, 有效抑制闪烁体薄膜的光散射并提高透明度^[70]。此外, 原位结晶成膜法也有利于实现晶粒尺寸均一化, 这主要与原位结晶成膜制备工艺有关。聚合物固化后, 金属卤化物析出成晶并被限

域在聚合物交联网络中, 有利于闪烁体薄膜在亚微观尺度上获得尺寸均一的“像素化”晶体结构^[71-73]。

在晶粒分布方面, 金属卤化物 NC/MC 易发生团聚, 从而将加剧光散射现象。目前, 多采用添加表面配体、封端剂、表面活性剂、离子液体等方法来防止纳米晶体发生聚集^[74-78], 但实际效果十分有限, 尤其是在高负载浓度下抑制纳米晶体发生团聚变得十分困难。为抑制团聚效应, 高黏度聚合物环境被用来生长纳米晶体^[60], 高黏度聚合物能够对纳米颗粒的无规则运动起到限制作用^[79], 有效降低颗粒迁移速率与聚集几率。此外, 在模板辅助原位结晶成膜方法中, 纳米多孔气相氧化硅作为模板剂, 可有效限制 CsPbBr_3 晶体的生长尺寸, 防止晶体颗粒在聚合物成膜过程中出现聚集团簇现象^[61]。

4 闪烁体薄膜的 X 射线成像性能

金属卤化物闪烁体薄膜的 X 射线成像性能汇总于表 2。除空间分辨率外, 本工作还重点关注与闪烁体薄膜 X 射线成像应用相关的柔韧性、稳定性、自修复性等性能。

表 2 金属卤化物闪烁体薄膜的 X 射线成像性能
Tab. 2 X-ray imaging properties of metal halide scintillator films

Scintillator film	Fabrication strategy	Dimension	Emission/ nm	Light yield/ ($\text{ph}\cdot\text{MeV}^{-1}$)/ PLQY	Decay time	Detection limit	Spatial resolution	RL stability	Ref.
CsPbBr_3 NC@PMMA	Hot-injection + Spin coating	—	550	177 000	2.87 ns	—	$9.8\ \text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ (MTF=0.2)	$>40\ \text{Gy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$	[40]
CsPbBr_3 QD@acrylate- resin sheets	Lamination	Thickness: 200 μm	534	21 500	175 ns	$104.23\ \mu\text{Gy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$	$4\ \text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ (MTF=0.2)	1 h (45 $\text{kV}\cdot$ 10 mA, 8 keV)	[80]
$\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ NC@PVDF/PS	Hot-injection + Suction filtration/ Spin coating	Thickness: 30 μm	—	33 000	—	—	$580\ \text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ (MTF=0.2)	0.3 h (4 $\text{mGy}\cdot\text{s}^{-1}$)	[55]
CsPbBr_3 NC@PMMA	Hot-injection+ Template-casting	100 cm^2	532	—	8.25 ns	$40.1\ \text{nGy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$	$8\ \text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ (MTF=0.2)	108 h (5.5 $\mu\text{Gy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$)	[81]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ QD@LM	Solution preparation+ Spin-coating	—	525	—	40.2 ns	$1.7\ \text{Gy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$	$5.35\ \text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ (MTF=0.3)	21 h (0.45 $\text{kGy}_{\text{air}}\cdot\text{h}^{-1}$)	[82]
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4:$ Mn@PMMA	Solution method + Blade coating	15 $\text{cm}\times 8\ \text{cm}$	610	85 000	179.6 ns	$16\ \text{nGy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$	~ 10.78 $\text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ (MTF=0.2)	—	[51]
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ NC@glass	Hot-injection + Drop coating	—	445	79 279	1.92 μs	—	0.32 mm	—	[66]
$\text{Cu}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PDMS	Ball-milling + Drip coating	Thickness: 100 μm	445	127 376; PLQY>90%	957 ns	—	$6.8\ \text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ (MTF=0.2)	1 h (183.8 $\mu\text{Gy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$)	[46]

表 2(续)

Scintillator film	Fabrication strategy	Dimension	Emission/ nm	Light yield/ (ph·MeV ⁻¹)/ PLQY	Decay time	Detection limit	Spatial resolution	RL stability	Ref.
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ @PDMS	Antisolvent+ Spin coating	20 cm×20 cm; Thickness: 50 μm	445	48 800	969 ns	48.6 nGy _{air} ·s ⁻¹	17 lp·mm ⁻¹ (MTF=0.2)	—	[36]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ @PMMA	Antisolvent+ Blade coating	—	440	PLQY=76.65%	1 μs	124 nGy _{air} ·s ⁻¹	20.0 lp·mm ⁻¹ 106 μm	—	[45]
Cs ₃ Cu ₂ Cl ₅ :K ⁺ @PS	Hot-injection+ Casting	Φ=5 cm; Thickness: 0.15 mm	530	—	107.57 ns	63.5 nGy _{air} ·s ⁻¹	5 lp·mm ⁻¹	—	[38]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ :Zn ²⁺ NC@EVA	Hot-injection+ Casting	Thickness: 210 μm	440	—	3.7 μs	0.31 μGy _{air} ·s ⁻¹	15.7 lp·mm ⁻¹ (MTF=0.2)	1 h (0.2 mGy _{air} ·s ⁻¹)	[56]
Rb ₂ CuBr ₃ NC@PMMA	Hot-injection+ Casting	4 cm×4 cm	390	PLQY=85%	47.65 μs	63 nGy _{air} ·s ⁻¹	27.9 lp·mm ⁻¹ (MTF=0.2)	130 min (49.26 μGy _{air} ·s ⁻¹)	[39]
Rb ₂ CuBr ₃ @PS	Ligand-assisted reprecipitation + Casting	Φ 6 cm; Thickness: 100 μm	385	PLQY=59.06%	61.04 μs	—	0.29 mm	—	[42]
(C ₁₆ H ₃₆ N)- CuBr ₂ @PVDF	Solvent evaporation + Spin coating	—	498	24 134	232 μs	—	166 μm	—	[83]
(C ₈ H ₂₀ N) ₂ SnBr ₄ @ PMMA	Solvothermal + Spin coating	10 cm×10 cm; Thickness: 100 μm	596	—	3.34 μs	104.23 μGy·s ⁻¹	0.2 mm	—	[41]
(C ₃₈ H ₃₄ P ₂)- MnBr ₄ @PDMS	Grinding + Casting	4.5 cm×8.2 cm	517	~80 000	318 μs	461.1 nGy _{air} ·s ⁻¹	—	4 h (89.4 mGy·s ⁻¹)	[48]
Cs ₂ ZnBr ₄ :Mn ²⁺ @ PDMS	Solution preparation + Spin coating	10 cm×10 cm	526 or 655	15 600	255.9 or 163.6 μs	1.16 μGy _{air} ·s ⁻¹	5.06 lp·mm ⁻¹ (MTF=0.2)	—	[50]
Cs ₂ ZrCl ₆ @PDMS	Solution method + Spin coating	20 cm×20 cm	447	49 400	15.56 μs	65 nGy _{air} ·s ⁻¹	18 lp·mm ⁻¹	120 min (2.52 mGy _{air} ·s ⁻¹)	[53]
Cs ₂ HfCl ₆	Solution method + Blade coating and soft pressing	20 cm×20 cm; Thickness: 200 μm	427	21 700	12.29 μs	55 nGy _{air} ·s ⁻¹	11.2 lp·mm ⁻¹ (MTF=0.2)	—	[54]
Na ₃ Lu ₉ F ₃₂ :Tb ³⁺ - HNT@PUF	Hydrothermal+ Immersion	3.5 cm×2.5 cm× 1.5cm	544	15 800	—	—	—	—	[84]
CsPbBr ₃ NC@PMMA	<i>In-situ</i> crystallization	5 cm×5 cm	513	—	—	120 nGy _{air} ·s ⁻¹	12.5 lp·mm ⁻¹	1 h (0.6 mGy·s ⁻¹)	[60]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ @PMMA	<i>In-situ</i> crystallization	10 cm×10 cm; Thickness: 30 μm	448	PLQY=64%	—	2.87 μGy _{air} ·s ⁻¹	12.5 lp·mm ⁻¹ (MTF=0.2)	—	[57]
(C ₂₄ H ₂₀ P) ₂ MnBr ₄ NC@TPU	<i>In-situ</i> crystallization	Thickness: 115 μm	520	PLQY=85.68%	316.45 μs	0.608 μGy _{air} ·s ⁻¹	14.5 lp·mm ⁻¹ (MTF=0.2)	0.5 h (0.2 mGy _{air} ·s ⁻¹)	[58]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ :Tl ⁺ NC@PMMA	<i>In-situ</i> crystallization	Thickness: ~220 μm	510	48 800	—	305 nGy _{air} ·s ⁻¹	16.3 lp·mm ⁻¹ (MTF=0.2)	7 d (2 mGy _{air} ·s ⁻¹)	[59]
CsPbBr ₃ @PP	<i>In-situ</i> crystallization	10 cm×10 cm; Thickness: 0.1 mm	—	PLQY=78%	43 ns	—	—	—	[9]

PP-Polypropylene; EVA-Ethylene-vinyl acetate; PVDF-Polyvinylidene fluoride; PS-Polystyrene; PMMA-Poly-methyl methacrylate; TPU-Thermoplastic polyurethane; LM-Lauryl methacrylate; PUF-polyurethane foam; HNT-Halloysite nanotube.

4.1 空间分辨率

闪烁体薄膜的 X 射线空间分辨率与晶体发光效率紧密相关,具体调节发光效率的方法已综述于

3.2 部分。对比表 2 数据,归功于自陷激子发光,零维铜基卤化物闪烁体薄膜具有较好的 X 射线空间分辨率。例如,厚度 0.5 mm 的 Rb₂CuBr₃@PMMA 闪

闪烁体薄膜^[39]检测极限可低至 $63 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$, 远低于常规 X 射线诊断的要求 ($5\,500 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$), 当闪烁体薄膜的厚度从 0.10 mm 减小到 0.01 mm 时, 空间分辨率从 $7.0 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$ 提高到 $27.9 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$ ($\text{MTF}=0.2$), 最高空间分辨率已明显高于 CsI 商用平板 X 射线探测器; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PMMA 闪烁体薄膜^[45]表现出类似优异的空间分辨率, 达到了 $20.0 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$ ($\text{MTF}=0.2$), 约为 $106 \mu\text{m}$, 可高效成像笔内金属弹簧、壳内瓜子, 以及三维实时成像芯片的不同角度投影(图 4(a))。

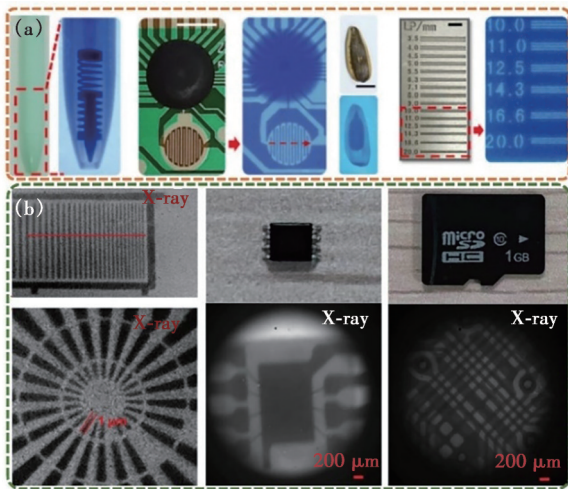


图 4 典型闪烁体薄膜的高空间分辨率 X 射线成像: (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PMMA 闪烁体薄膜^[45]; (b) $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ NC@PVDF/PS 闪烁体薄膜^[55]

Fig. 4 High spatial resolution X-ray imaging of typical scintillating films. (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PMMA scintillator films^[45]. (b) $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ NC@PVDF/PS scintillator films^[55]

此外, CsPbBr_3 钙钛矿复合闪烁膜也表现出优异的 X 射线成像潜力。如图 4(b) 所示, $8\% \text{ Ce}^{3+}$ 掺杂浓度、 $30 \mu\text{m}$ 厚度的 CsPbBr_3 NC@PVDF/PS 闪烁体薄膜^[55]的空间分辨率可达到 $580 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$ ($\text{MTF}=0.2$), 约为 862 nm , 是当前钙钛矿闪烁体薄膜中最好的空间分辨率结果, 可成功应用于 X 射线成像芯片、存储卡内部微纳结构。

4.2 柔韧性

柔性闪烁体薄膜在非平面、异型目标物体的 X 射线成像方面具有巨大的应用优势, 这归功于聚合物良好的力学性能。目前, 常用于闪烁体薄膜的聚合物基质主要有 PP、EVA、PVDF、PS、PMMA、TPU、甲基丙烯酸月桂酯(LM)等聚合物。在上述聚合物中, PVDF 聚合物赋予 $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})\text{CuBr}_2$ @PVDF 闪烁体薄膜^[83]良好的柔性弯曲性能, 可在弯曲状态下实现 X 射线成像(图 5(a)); PDMS 聚合物具有优异的

柔韧性, 可使 Cs_2ZrCl_6 @PDMS 闪烁体薄膜^[53]在拉伸 150% 状态下实现清晰 X 射线成像, 也可使 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PDMS 闪烁体薄膜^[36]呈现出拉伸、皱缩、弯曲、扭曲和折叠等形态变化, 能对弯曲的铜网进行精密 X 射线成像(图 5(b)); Rb_2CuBr_3 @PS 闪烁体薄膜^[42]可在弯曲 400 次后保持高空间分辨率, 采用 PMMA 聚合物替换 PS 聚合物, Rb_2CuBr_3 NC@PMMA 闪烁体薄膜^[39]能够承受高达 2 000 次重复弯曲循环, 且其 PLQY 仍保持初始值的 85%。此外, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ QD@LM 闪烁体薄膜^[82]可实现在低剂量 X 射线曝光下非平面 X 射线成像, 样品在 2.5 mm 的弯曲半径下相对光输出仍为平面状态的 92%(图 5(c))。

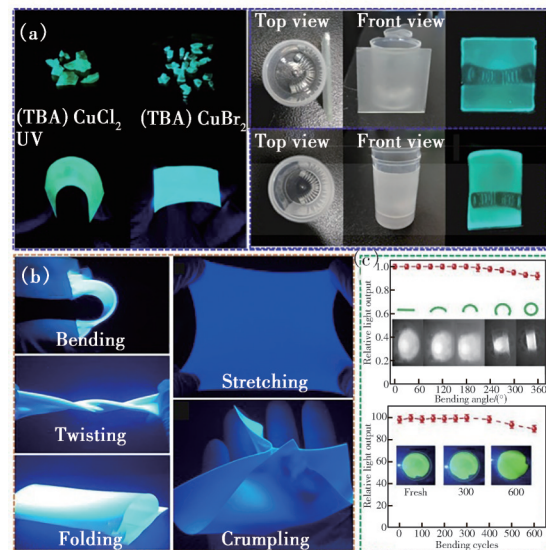


图 5 闪烁体薄膜的柔韧性: (a) $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})\text{CuBr}_2$ @PVDF 闪烁体薄膜的弯曲 X 射线成像^[83]; (b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PDMS 闪烁体薄膜的形状变化^[36]; (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ QD@LM 闪烁体薄膜在不同弯曲半径和弯曲次数下的相对光输出^[82]

Fig. 5 Flexibility of scintillator films. (a) X-ray imaging of $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})\text{CuBr}_2$ @PVDF scintillator films under bending state^[83]. (b) Shape change of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PDMS scintillator films^[36]. (c) Relative light output of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ QD@LM scintillator films at different bending radii and bending times^[82]

4.3 稳定性

聚合物基质不仅提高了闪烁体薄膜的力学柔韧性, 还可有效减少空气中水分和氧气对晶体发光性能产生负面影响。例如, PMMA 聚合物可确保 Rb_2CuBr_3 @PMMA 闪烁体薄膜在空气氛围中储存 28 d, PLQY 仍保持 84%^[39]; PMMA 聚合物也可

使 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 获得长期稳定的 X 射线成像能力, 闪烁体薄膜在空气氛围中放置 60 d 后仍能对胶囊内部弹簧进行 X 射线成像^[57]。此外, 具有三明治结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ QD@LM 闪烁体薄膜表现出优异的水稳定性, 在浸入水中 168 h 后, 相对光输出仍保持初始值的 96.7%^[82]。

除化学稳定性外, 闪烁体薄膜也表现出优异的发光稳定性。例如, Wang 等^[81]采用 $5.5 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 剂量率的 X 射线照射 CsPbBr_3 NC@PMMA 闪烁体薄膜, 可实现闪烁体薄膜持续 108 h 辐射发光, 这对医学诊断具有重要意义; Hu 等^[59]采用 $2 \text{mGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 剂量率的 X 射线照射闪烁体薄膜 12 h, 关闭 X 射线后再照射 12 h, 循环重复测试 7 d 后, 辐射总剂量达到 $604.8 \text{Gy}_{\text{air}}$, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5: \text{Tl}^+$ NC@PMMA 闪烁体薄膜的辐射发光强度仍保持初始值 80% 以上。

4.4 自修复性

X 射线与晶体相互作用后, X 射线携带的能量会导致晶体结构出现损伤^[86], 不可避免地损害闪烁体薄膜发光性能。为此, 要实现长期 X 射线成像, 自修复性应成为未来闪烁体薄膜的重点研究方向之一。

在光、pH 值、温度、压力等外界条件刺激下, 金属卤化物晶体能够实现微纳尺度自修复^[87]。例如, Ceratti 等^[88]报道了 MAPbBr_3 、 FAPbBr_3 、 CsPbBr_3 三种晶体在经受约 $110 \mu\text{m}$ 深度损伤后自修复愈合情况, 其中, FAPbBr_3 晶体自愈最快, 约为 1 h, CsPbBr_3 晶体自愈最慢, 约为 10 h; Khalfin 等^[89]也报道了在 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 双钙钛矿纳米晶体中产生空洞并实现本征自愈的实验情况。

基于金属卤化物 NC/MC 制备的闪烁体薄膜也能经简单处理后实现短时间内恢复发光性能效果。Chen 等^[60]制备出一种可自修复的 CsPbBr_3 @PMMA 闪烁体薄膜(图 6(a)), 该闪烁体薄膜在 X 射线环境中稳定发光的时间仅为 3 h, 在 80°C 热处理 30 min 后, 可实现闪烁性能快速自修复, 并且在经历 50 次损伤恢复循环后, 辐射发光效果仍保持初始水平。相较于加热自修复, Li 等^[61]提出一种更为简单的修复 CsPbBr_3 @PMMA 闪烁体薄膜的方法(图 6(b)), 将受损的闪烁体薄膜置于黑暗的氮气保护环境中 24 h, 可自发实现 CsPbBr_3 晶体“治愈”, 通过对比初始、损坏以及愈合闪烁体薄膜的 X 射线成像质量, 进一步验证了该方法的可行性。

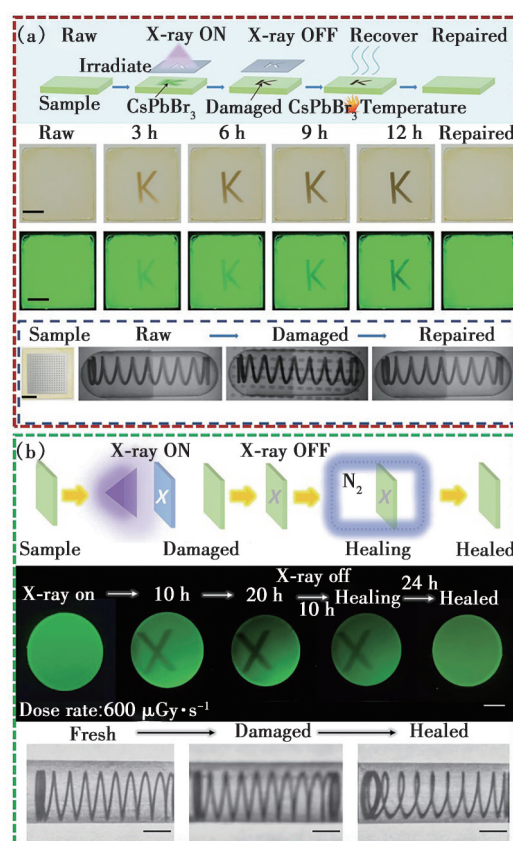


图 6 CsPbBr_3 @PMMA 闪烁体薄膜的自修复方法: (a) 加热自修复^[60]; (b) 暗室、氮气环境中自修复^[61]

Fig. 6 Self-healing methods of CsPbBr_3 @PMMA scintillator films. (a) Self-healing by heating^[60]. (b) Self-healing in a dark room and nitrogen environment^[61]

5 结论与展望

金属卤化物闪烁体薄膜是实现 X 射线成像的关键材料。本文从制备方法、发光机理、发光效率提升方法以及 X 射线成像相关性能等方面综述了近几年闪烁体薄膜的研究进展, 具体包括以下几个方面: (1) 将金属卤化物闪烁体薄膜的制备方法概括分为两大类: 晶体复合成膜法、原位结晶成膜法, 对比分析了两种方法的优缺点。晶体复合法可精准调控闪烁体薄膜中晶体组成、结构及发光性能, 有益于闪烁体薄膜实现高效 X 射线成像; 原位结晶成膜法具有简单的工艺过程, 更适合快速制备大尺寸、柔性 X 射线显示屏。(2) 探讨了金属卤化物晶体发光机理, 以此为依据, 归纳总结了金属卤化物闪烁体薄膜高效 X 射线辐射发光的调控方法, 主要包括: 钝化晶体表面缺陷、降低闪烁光自吸收和抑制闪烁体薄膜光散射。(3) 系统梳理了金属卤化物闪烁体薄膜的各项性能, 着重介绍了与 X 射线成像紧密相关的

空间分辨率、柔韧性、稳定性、自修复性等性能的研究进展。

挑战与展望:(1)金属卤化物闪烁体薄膜的X射线成像效果与晶体组成、结构缺陷、掺杂剂浓度和闪烁体薄膜厚度、均匀度、透明度等多因素有关,依靠现有制备工艺难以统筹调控闪烁体薄膜的空间分辨率、柔韧性、稳定性、自修复性等多方面性能,存在顾此失彼现象。未来仍需结合机器学习、仿真模拟等数智手段,创新闪烁体薄膜制备方法,简化工艺过程,开发新型材料,实现柔性、大尺寸、高发光效率的闪烁体薄膜简便研发与大规模应用。(2)金属卤化物闪烁体薄膜的X射线成

像相关性能仍有待提升。当前空间分辨率是研制闪烁体薄膜过程中所关注的重要指标,但是,面向非平面、富氧、高水汽等复杂应用场景,闪烁体薄膜的柔韧性、稳定性以及自修复性也愈加重要。未来仍需多方面考虑闪烁体薄膜的综合性能,改善闪烁体薄膜在X射线成像应用中的适用性与使用效果,提高闪烁体薄膜材料向X射线探测器器件实用化转化能力。

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.20240108>.

参 考 文 献:

- [1] KIM Y C, KIM K H, SON D Y, *et al.* Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging [J]. *Nature*, 2017, 550(7674): 87-91.
- [2] WEI H T, HUANG J S. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1066.
- [3] ZHU W J, MA W B, SU Y R, *et al.* Low-dose real-time X-ray imaging with nontoxic double perovskite scintillators [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 112.
- [4] WU Y, FENG J S, YANG Z, *et al.* Halide perovskite: a promising candidate for next-generation X-ray detectors [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2023, 10(1): 2205536.
- [5] LINET M S, SLOVIS T L, MILLER D L, *et al.* Cancer risks associated with external radiation from diagnostic imaging procedures [J]. *CA: A Cancer J. Clin.*, 2012, 62(2): 75-100.
- [6] AKCAY S, BRECKON T. Towards automatic threat detection: a survey of advances of deep learning within X-ray security imaging [J]. *Patt. Recognit.*, 2022, 122: 108245.
- [7] DE BEER F C. Neutron- and X-ray radiography/tomography: non-destructive analytical tools for the characterization of nuclear materials [J]. *J. Southern Afr. Inst. Min. Metall.*, 2015, 115(10): 913-924.
- [8] SHAO W Y, HE T Y, WANG L J, *et al.* Capillary manganese halide needle-like array scintillator with isolated light-crosstalk for micro-X-ray imaging [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(21): 2312053.
- [9] LI Z G, SUN Y J, ZHANG Y, *et al.* Surface defect passivation by ligand in polymeric melt encapsulated CsPbBr₃ perovskite nanocrystals/PP composite with high X-ray imaging performance [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2024, 134: 592-599.
- [10] NIKL M, YOSHIKAWA A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(4): 463-481.
- [11] GWIN R, MURRAY R B. Scintillation process in CsI(Tl). I. Comparison with activator saturation model [J]. *Phys. Rev.*, 1963, 131(2): 501-508.
- [12] BAUER R W, WEINGART R C. Fabrication of Thin NaI(Tl) scintillation layers for low energy X-ray detection [J]. *Nucl. Instrum. Methods*, 1967, 55: 55-60.
- [13] MOSZYŃSKI M, GRESSET C, VACHER J, *et al.* Timing properties of bgo scintillator [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 1981, 188(2): 403-409.
- [14] TAMULAITIS G, AUFRAY E, GOLA A, *et al.* Improvement of the timing properties of Ce-doped oxyorthosilicate LYSO scintillating crystals [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2020, 139: 109356.
- [15] MOSZYŃSKI M. Energy resolution and non-proportionality of scintillation detectors-new observations [J]. *Radiat. Measur.*, 2010, 45(3-6): 372-376.
- [16] HAWRAMI R, ARIESANTI E, FARSONI A, *et al.* Growth and evaluation of improved CsI:Tl and NaI:Tl scintillators

- [J]. *Crystals*, 2022, 12(11): 1517.
- [17] DROZDOWSKI W, WOJTOWICZ A J, KACZMAREK S M, *et al.* Scintillation yield of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) pixel crystals [J]. *Phys. B: Condensed Matt.*, 2010, 405(6): 1647-1651.
- [18] 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.
- [19] LU L, SUN M Z, WU T, *et al.* All-inorganic perovskite nanocrystals: next-generation scintillation materials for high-resolution X-ray imaging [J]. *Nanoscale Adv.*, 2022, 4(3): 680-696.
- [20] ZHOU Z J, JIANG T, YANG Y F, *et al.* Multifunctional chiral five-coordinated manganese (II) complexes for white led and X-ray imaging applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(7): 2302185.
- [21] XU X, QIAN W, XIAO S, *et al.* Halide perovskites: a dark horse for direct X-ray imaging [J]. *EcoMat*, 2020, 2(4): e12064.
- [22] KAKAVELAKIS G, GEDDA M, PANAGIOTOPOULOS A, *et al.* Metal halide perovskites for high-energy radiation detection [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2020, 7(22): 2002098.
- [23] CHEN Q S, WU J, OU X Y, *et al.* All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators [J]. *Nature*, 2018, 561(7721): 88-93.
- [24] PAN Z W, WU L, JIANG J Z, *et al.* Searching for high-quality halide perovskite single crystals toward X-ray detection [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(13): 2851-2861.
- [25] QUAN L N, RAND B P, FRIEND R H, *et al.* Perovskites for next-generation optical sources [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(12): 7444-7477.
- [26] HU H, DONG B H, ZHANG W. Low-toxic metal halide perovskites: opportunities and future challenges [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(23): 11436-11449.
- [27] LYU M, YUN J H, CHEN P, *et al.* Addressing toxicity of lead: progress and applications of low-toxic metal halide perovskites and their derivatives [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(15): 1602512.
- [28] XU T T, LI Y Y, NIKL M, *et al.* Lead-free zero-dimensional organic-copper (I) halides as stable and sensitive X-ray scintillators [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(12): 14157-14164.
- [29] WANG X T, ZHANG T Y, LOU Y B, *et al.* All-inorganic lead-free perovskites for optoelectronic applications [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2019, 3(3): 365-375.
- [30] LIANG H Y, YUAN F L, JOHNSTON A, *et al.* High color purity lead-free perovskite light-emitting diodes *via* Sn stabilization [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2020, 7(8): 1903213.
- [31] SUN P P, LI Q S, YANG L N, *et al.* Theoretical insights into a potential lead-free hybrid perovskite: substituting Pb^{2+} with Ge^{2+} [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(3): 1503-1512.
- [32] WANG B H, GAO B, ZHANG J R, *et al.* Thickness-induced band-gap engineering in lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ for highly efficient photocatalysis [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23(21): 12439-12448.
- [33] FILIP M R, LIU X L, MIGLIO A, *et al.* Phase diagrams and stability of lead-free halide double perovskites $\text{Cs}_2\text{BB}'\text{X}_6$: $B = \text{Sb}$ and Bi , $B' = \text{Cu}$, Ag , and Au , and $X = \text{Cl}$, Br , and I [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(1): 158-170.
- [34] ZHAO X, NIU G D, ZHU J S, *et al.* All-inorganic copper halide as a stable and self-absorption-free X-ray scintillator [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(5): 1873-1880.
- [35] ZHOU W, LIU S B, CHEN W Q, *et al.* Efficient and self-healing copper halide $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ film assisted by microwave treatment for high-resolution X-ray imaging [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(17): 25086-25093.
- [36] ZHOU Y, WANG X J, HE T Y, *et al.* Large-area perovskite-related copper halide film for high-resolution flexible X-ray imaging scintillation screens [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(2): 844-846.
- [37] WANG B Q, YANG X, CHEN S, *et al.* Flexible perovskite scintillators and detectors for X-ray detection [J]. *iScience*, 2022, 25(12): 105593.
- [38] HAN L L, SUN B B, GUO C, *et al.* Photophysics in zero-dimensional potassium-doped cesium copper chloride $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ nanosheets and its application for high-performance flexible X-ray detection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(6): 2102453.
- [39] WANG B Q, JIA Z L, YANG X, *et al.* Flexible and stable copper-based halide scintillator for high-performance X-ray imaging [J]. *Chem. Commun.*, 2022, 58(95): 13206-13209.

- [40] HEO J H, SHIN D H, PARK J K, *et al.* High-performance next-generation perovskite nanocrystal scintillator for nondestructive X-ray imaging [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(40): 1801743.
- [41] CAO J T, GUO Z, ZHU S, *et al.* Preparation of lead-free two-dimensional-layered $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_2\text{SnBr}_4$ perovskite scintillators and their application in X-ray imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(17): 19797-19804.
- [42] HAN L L, ZHANG H, NING Y Y, *et al.* Environmentally stable one-dimensional copper halide based ultra-flexible composite film for low-cost X-ray imaging screens [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 430: 132826.
- [43] 赵海峰. 表面配体工程调控钙钛矿纳米晶合成及光电应用研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2021.
ZHAO H F. *Engineering Perovskite Nanocrystals via Surface Ligands in Optoelectronics Applications* [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2021. (in Chinese)
- [44] 李宏渊, 孟哈日巴拉. 金属卤化物钙钛矿量子点的制备及其光催化应用研究进展 [J]. *无机盐工业*, 2023, 55(2): 36-44.
LI H Y, HARI B. Research progress of preparation and photocatalytic application of metal halide perovskite quantum dots [J]. *Inorganic Chem. Ind.*, 2023, 55(2): 36-44. (in Chinese)
- [45] ZHU W G, LI R Z, LIU X W, *et al.* Photophysical properties of copper halides with strongly confined excitons and their high-performance X-ray imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(26): 2316449.
- [46] LI N, XU Z W, XIAO Y R, *et al.* Flexible, high scintillation yield $\text{Cu}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ film made of ball-milled powder for high spatial resolution X-ray imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(5): 2102232.
- [47] LEUPOLD N, SCHÖTZ K, CACOVICH S, *et al.* High versatility and stability of mechanochemically synthesized halide perovskite powders for optoelectronic devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(33): 30259-30268.
- [48] XU L J, LIN X S, HE Q Q, *et al.* Highly efficient eco-friendly X-ray scintillators based on an organic manganese halide [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 4329.
- [49] 陈威燃, 马林, 赵婷, 等. 稀土掺杂卤化铅钙钛矿的制备、性能与辐射探测器 [J]. *化学进展*, 2023, 35(12): 1864-1880.
CHEN W R, MA L, ZHAO T, *et al.* Rare earth doped lead halide perovskites: synthesis, properties and radiation detectors [J]. *Progr. Chem.*, 2023, 35(12): 1864-1880. (in Chinese)
- [50] SU B B, HAN K, XIA Z G. Mn^{2+} -doped Cs_2ZnBr_4 scintillator for X-ray imaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(24): 8052-8061.
- [51] 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.
- [52] CAO F, YU D J, MA W B, *et al.* Shining emitter in a stable host: design of halide perovskite scintillators for X-ray imaging from commercial concept [J]. *ACS Nano*, 2019, 14(5): 5183-5193.
- [53] ZHANG F, ZHOU Y C, CHEN Z P, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence zirconium-based perovskites for large-area and ultraflexible X-ray scintillator screens [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(43): 2204801.
- [54] ZHANG F, ZHOU Y C, CHEN Z P, *et al.* Large-area X-ray scintillator screen based on cesium hafnium chloride microcrystals films with high sensitivity and stability [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2023, 17(5): 2200848.
- [55] WU X C, GUO Z, ZHU S, *et al.* Ultrathin, transparent, and high density perovskite scintillator film for high resolution X-ray microscopic imaging [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2022, 9(17): 2200831.
- [56] QU K, LU Y B, RAN P, *et al.* Zn(II)-doped cesium copper halide nanocrystals with high quantum yield and colloidal stability for high-resolution X-ray imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(7): 2202883.
- [57] ZHOU W, ZHU X D, YU J, *et al.* High-quality $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PMMA scintillator films assisted by multiprocessing for X-ray imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(32): 38741-38749.
- [58] XIA K Y, RAN P, WANG W W, *et al.* *In situ* preparation of high-quality flexible manganese-halide scintillator films for X-ray imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(20): 2201028.
- [59] HU X D, YAN P, RAN P, *et al.* *In situ* fabrication of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$:Tl nanocrystal films for high-resolution and ultrastable X-ray imaging [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(13): 2862-2870.
- [60] CHEN W Q, ZHOU M, LIU Y, *et al.* All-inorganic perovskite polymer-ceramics for flexible and refreshable X-ray imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(2): 2107424.

- [61] LI Y W, XU Y L, YANG Y J, *et al.* Template-assisted fabrication of flexible perovskite scintillators for X-ray detection and imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(16): 2300169.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] NIKL M. Scintillation detectors for X-rays [J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2006, 17(4): R37-R54.
- [65] DING Y, LIN R C, LIANG Y L, *et al.* High-efficiency down-conversion radiation fluorescence and ultrafast photoluminescence (1.2 Ns) at the interface of hybrid Cs₄PbBr₆-CsI nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(30): 7342-7349.
- [66] LIAN L Y, ZHENG M Y, ZHANG W Z, *et al.* Efficient and reabsorption-free radioluminescence in Cs₃Cu₂I₅ nanocrystals with self-trapped excitons [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2020, 7(11): 2000195.
- [67] DOHNER E R, HOKE E T, KARUNADASA H I. Self-assembly of broadband white-light emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(5): 1718-1721.
- [68] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(3): 619-627.
- [69] 林俊哲, 郭丹, 翟天瑞. 非铅金属卤化物闪烁体材料与薄膜成像器件研究进展(特邀) [J]. *激光与光电子学进展*, 2024, 61(3): 0316005.
LIN J Z, GUO D, ZHAI T D. Research progress in lead-free metal halide scintillator materials and imaging devices (Invited) [J]. *Laser Optoelectr. Progr.*, 2024, 61(3): 0316005. (in Chinese)
- [70] MA W B, JIANG T M, YANG Z, *et al.* Highly resolved and robust dynamic X-ray imaging using perovskite glass-ceramic scintillator with reduced light scattering [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2021, 8(15): 2003728.
- [71] PENG G Q, AN B Y, CHEN H Y, *et al.* Self-organizing pixelated Cs₄PbBr₆ scintillator plate for large-area, ultra-flexible, high spatial resolution and stable X-ray imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(1): 2201751.
- [72] LIN Z Y, LV S C, YANG Z M, *et al.* Structured scintillators for efficient radiation detection [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2022, 9(2): 2102439.
- [73] WANG Q, JIN Z W, ZHANG X S, *et al.* Cellular architecture-based all-polymer flexible thin-film photodetectors with high performance and stability in harsh environment [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2017, 2(11): 1700185.
- [74] BODNARCHUK M I, BOEHME S C, BRINCK STEN, *et al.* Rationalizing and controlling the surface structure and electronic passivation of cesium lead halide nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(1): 63-74.
- [75] CAI W Q, CHEN Z M, LI Z C, *et al.* Polymer-assisted *in situ* growth of all-inorganic perovskite nanocrystal film for efficient and stable pure-red light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(49): 42564-42572.
- [76] ZHANG J B, JIANG P F, WANG Y, *et al.* *In situ* synthesis of ultrastable CsPbBr₃ perovskite nanocrystals coated with polyimide in a CSTR system [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(2): 3080-3085.
- [77] WANG Y N, HE J, CHEN H, *et al.* Ultrastable, highly luminescent organic-inorganic perovskite-polymer composite films [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(48): 10710-10717.
- [78] ZHOU Q C, BAI Z L, LU W G, *et al.* *In situ* fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(41): 9163-9168.
- [79] LI R N, CHEN F, LAM C H, *et al.* Viscosity of pmma on silica: epitome of systems with strong polymer-substrate interactions [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(19): 7889-7893.
- [80] MADDALENA F, WITKOWSKI M E, MAKOWSKI M, *et al.* Stable and bright commercial CsPbBr₃ quantum dot-resin layers for apparent X-ray imaging screen [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(49): 59450-59459.
- [81] WANG B Q, PENG J L, YANG X, *et al.* Template assembled large-size CsPbBr₃ nanocomposite films toward flexible, stable, and high-performance X-ray scintillators [J]. *Laser & Photon. Rev.*, 2022, 16(7): 2100736.
- [82] XU Q, ZHOU S, HUANG J, *et al.* Ultra-flexible and highly sensitive scintillation screen based on perovskite quantum dots for non-flat objects X-ray imaging [J]. *Mater. Today Phys.*, 2021, 18: 100390.
- [83] LIAN L Y, WANG X, ZHANG P, *et al.* Highly luminescent zero-dimensional organic copper halides for X-ray scintillation [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(29): 6919-6926.

- [84] ZHANG H L, ZHANG B, CAI C Y, *et al.* Water-dispersible X-ray scintillators enabling coating and blending with polymer materials for multiple applications [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 2055.
- [85] LI S R, LUO J J, LIU J, *et al.* Self-trapped excitons in all-inorganic halide perovskites: fundamentals, status, and potential applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(8): 1999-2007.
- [86] JU D X, ZHOU M, RAN P, *et al.* Melt-processable and thermally driven self-healing luminescent Cu(I) hybrid metal halides [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2023, 5(11): 2978-2986.
- [87] AIZENSHTEIN B, ETGAR L. *In situ* intrinsic self-healing of low toxic Cs₂ZnX₄ (X= Cl, Br) metal halide nanoparticles [J]. *Small*, 2024, 20(2): 2305755.
- [88] CERATTI D R, RAKITA Y, CREMONESI L, *et al.* Self-healing inside APbBr₃ halide perovskite crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(10): 1706273.
- [89] KHALFIN S, VEBER N, DROR S, *et al.* Self-healing of crystal voids in double perovskite nanocrystals is related to surface passivation [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(15): 2110421.



王鲁凯(1993-),男,山东莱州人,博士,助理研究员,主要从事无机闪烁晶体、核辐射探测与测量、纳米孔气凝胶材料等领域的研究。

E-mail: wanglukai18@alumni.nudt.edu.cn



王尊刚(1979-),男,山东滨州人,博士,副研究员,主要从事闪烁晶体、核辐射探测器及应用技术等领域的研究。

E-mail: zhigang7991@163.com