

激光与光电子学进展

X射线成像用零维无铅杂化卤化物闪烁体研究进展(特邀)

李雯¹, 李云云¹, 迟晓慧¹, 吴云涛^{1,2*}¹中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体研究中心, 上海 201899;²强脉冲辐射环境模拟与效应国家重点实验室, 陕西 西安 710024

摘要 X射线闪烁体在医疗诊断、安全检查、工业无损探测等领域应用广泛。近十年来,零维结构有机-无机杂化金属卤化物因具有非潮解、高稳定性、无自吸收、高荧光量子效率等优异的物理性质和发光性能,在X射线成像领域逐渐受到关注并已展现出极大的应用潜力。本文将概述X射线闪烁体的基本探测原理和关键探测性能参数,介绍最具代表性的零维锰基、锡基、锑基和铜基卤化物闪烁体在X射线成像领域的研究进展,并展望此类零维杂化材料的未来发展方向。

关键词 零维结构; 杂化金属卤化物; 无铅卤化物; 闪烁体; 光致发光; 辐照发光; X射线探测; X射线成像

中图分类号 TN29

文献标志码 A

DOI: 10.3788/L0P232161

Research Progresses of Zero-Dimensional Lead-Free Hybrid Halides Scintillators for X-Ray Imaging (Invited)

Li Wen¹, Li Yunyun¹, Chi Xiaohui¹, Wu Yuntao^{1,2*}¹Artificial Crystals Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;²State Key Laboratory of Intense Pulsed Radiation Simulation and Effect, Xi'an 710024, Shaanxi, China

Abstract X-ray scintillators are widely used in medical diagnosis, safety inspection, industrial non-destructive detection, and other fields. In the past decade, zero-dimensional (0D) organic-inorganic hybrid metal halides have gradually attracted attention and shown great potential in X-ray imaging due to their excellent physical properties and luminescent properties such as non-deliquescence, high stability, no self-absorption, and high luminescent quantum efficiency. This article will overview the basic detection principles and key detection performance parameters of X-ray scintillators, introduce the research progresses of the most representative 0D manganese-based, tin-based, antimony-based, and copper-based halide scintillators in the field of X-ray imaging, and look forward to the future development direction of these 0D hybrid materials.

Key words zero-dimensional structure; hybrid metal halides; lead-free halides; scintillator; photoluminescence; radioluminescence; X-ray detection; X-ray imaging

1 引言

X射线自1895年被伦琴发现以来^[1],由于其穿透能力强的特点,X射线辐射探测作为一种强大的成像技术,广泛应用于医疗诊断、工业无损检测和基础科学研究等领域^[2-4]。X射线探测器的工作模式分为直接型和间接型两种。在直接探测模式下,利用半导体材料

将X射线直接转化为电信号,常见的直接型X射线探测材料包括非晶硒(α -Se)、硅(Si)、锗(Ge)以及碲锌镉(CdZnTe)等^[5-7]。间接探测模式则是通过闪烁材料将X射线转化为脉冲式紫外、可见光或近红外发光,然后通过光电探测器进一步将光信号转化为电信号。相比于直接型探测器,间接型X射线探测器可实现较低使用成本下的高分辨成像,是目前主流的X射线探测模

收稿日期: 2023-09-20; 修回日期: 2023-11-07; 录用日期: 2023-11-29; 网络首发日期: 2023-12-12

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2022YFB3503600)、国家自然科学基金(11975303,12211530561,12305211)、上海市自然科学基金(21TS1400100)、中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划项目(YSBR-024)、强脉冲辐射环境模拟与效应国家重点实验室专项经费资助(SKLIPT2119)、中国科学院上海硅酸盐研究所集成计算材料中心所创新项目(2020)、辐射物理及技术教育部重点实验室开放课题资助(2023SCURPT04)、中国科学院上海硅酸盐研究所青年基础基金部署(2022)、国家专项项目(2022000261)

通信作者: *ytwu@mail.sic.ac.cn

式^[8-10]。当前大多数商用 X 射线闪烁材料,例如 CsI:Tl 晶体或薄膜^[11]、Gd₂O₂S:Tb 陶瓷^[12]等,皆存在诸多技术瓶颈,如苛刻的制备工艺(高温合成),复杂的加工工艺,且面临长余辉造成的成像残影和高辐照剂量等问题^[13-14]。因此,为满足新一代高分辨动态 X 射线成像应用,亟需研发新型低成本、高探测效率、低余辉的闪烁材料。

近年来,有机-无机杂化金属卤化物(以下简称杂化金属卤化物)由于其优异的发光性能、良好的空气和辐照稳定性、可低成本溶液法制备等优点,已成为极具应用潜力的 X 射线探测闪烁材料。其中,杂化金属卤化物中最具代表性的铅基卤化物,如 CH₃NH₃PbBr₃ 等^[15-17],拥有较强的 X 射线吸收能力和高能量转换效率。但铅基卤化物由于铅元素的毒性、自吸收严重(斯托克斯位移偏小)、室温光产额低、热稳定性和化学稳定性差等问题,极大阻碍了其实际应用^[18-20]。因此,发展环保、高效、低成本的非铅金属卤化物闪烁体是目前 X 射线探测领域重要的研究方向。

由于杂化金属卤化物具有结构多样性,可将铅替换成其他无毒金属离子,如锰、铜、锌、锡、铋和铊离子等。此外,可以通过对极为丰富的有机阳离子结构进行调控,制备出在分子结构水平上具有不同维度的无铅杂化金属卤化物^[21-22]。值得注意的是,对于中心金属离子和卤素阴离子形成的金属卤化物多面体发光中心而言,中心金属离子的差异将显著影响杂化金属卤化物的多面体构型,进而决定杂化金属卤化物的发光特性,而大空间位阻的有机阳离子主要用于保护和分

离无机金属卤素多面体阴离子单元。随着结构维度的降低,晶格中无机阴离子多面体的电子更为局域,形成更强的量子限域效应^[23-24]。因此,大量零维杂化金属卤化物展现出大的斯托克斯位移、宽带发射和高的光致发光量子效率(PLQY),并且拥有高辐照发光(RL)效率。

本文将首先从 X 射线闪烁体的基本探测原理和关键性能参数入手,其次针对 X 射线成像应用,综述了近年来零维无铅杂化金属卤化物的研究进展,最后展望了这类新型闪烁材料的发展方向。

2 X 射线闪烁体的基本探测原理

X 射线闪烁体可以将 X 射线转换成紫外、可见光或近红外光,是间接型探测器的核心部件。如图 1 所示,X 射线光子主要通过瑞利散射、光电吸收、康普顿散射等相互作用模式与物质相互作用^[25]。当入射的 X 射线光子能量低于数百 keV 时,光电效应在 X 射线探测机制中起主导作用。原子吸收高能入射光子后,原子内层中的电子将从价带(VB)激发到导带(CB),大量的电子和空穴通过弛豫后分别在 CB 和 VB 中输运,随后电子和空穴对在发光中心通过辐射复合发光,闪烁体发射的光子进而被光电探测器件(例如硅光电倍增管、光电倍增管或电荷耦合器件)探测并转化为电信号,最后通过电信号处理和转换可以实现剂量、能谱或成像等应用^[26-28]。其中能量转移过程通常伴随着大量的非辐射事件,如自吸收、缺陷俘获、俄歇复合或激子猝灭等,导致了能量损耗和闪烁发光延迟。

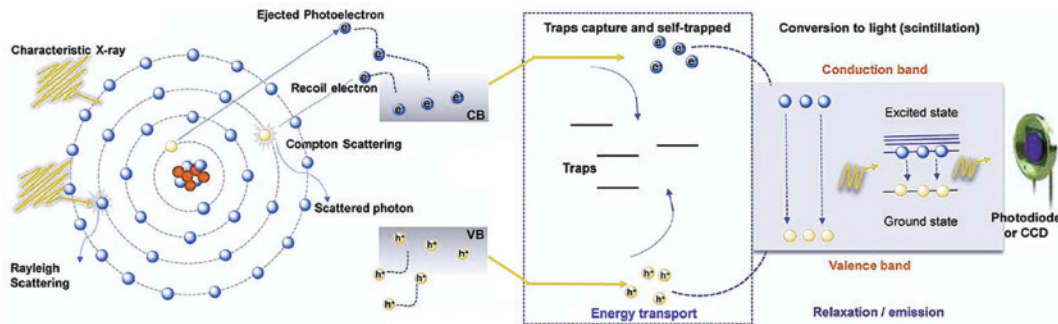


图 1 X 射线闪烁体探测器的作用原理^[25]

Fig. 1 Principle of X-ray scintillator detectors^[25]

3 X 射线闪烁体的关键性能参数

3.1 吸收系数

当 X 射线在穿透被检测物体时,由于物体内部不同组成的衰减系数不同以及 X 射线穿透物体内部的厚度不同,从而引起透射物体的 X 射线的强度会有所差异。这种差异可以通过探测器记录下来,表现为图像的灰度差异,这就是 X 射线检测和成像的基本原理^[29-30]。X 射线穿透物体后的强度变化^[31]可表示为

$$\frac{I - I(d)}{I} = 1 - \exp(-\mu d), \quad (1)$$

式中: I 为 X 射线的初始强度; d 为 X 射线穿透物体的厚度; $I(d)$ 为穿透物体厚度为 d 的 X 射线强度; μ 为吸收系数。由式(1)可知,X 射线衰减能力主要与穿透物体的厚度 d 和吸收系数 μ 有关。当穿透物体确定(即物体厚度 d 确定)时,X 射线衰减能力主要由 μ ^[32]决定

$$\mu \approx \rho Z_{\text{eff}}^4 / A E^3, \quad (2)$$

式中: Z_{eff} 是有效原子序数; ρ 是密度; A 是原子质量; E 是辐射能量。因此,原子序数大、晶体质量高的材料具

有较大的吸收系数,可以在厚度减小的情况下吸收高能光子。

3.2 光产额

闪烁体的闪烁效率一般用光产额(LY)来描述。光产额也是衡量闪烁体性能的最重要指标之一。光产额越高,越容易实现X射线的高分辨成像。光产额(或闪烁产额)被定义为闪烁体暴露于电离辐射时,每单位能量发射的光子数(N_{ph}),单位 photons \cdot MeV $^{-1}$ 。因此,闪烁体的理论光产额^[25]可以近似用下式计算

$$N_{ph} = N_{eh}SQ = \frac{E_r}{E_{eh}}SQ = \frac{E_r}{\beta E_g}SQ, \quad (3)$$

式中: N_{eh} 是电离辐射产生的电子-空穴对的数量; E_r 是入射粒子的能量(单位 eV); E_{eh} 是产生一个热化电子-空穴对所需的平均能量(单位 eV); E_g 是闪烁体禁带宽度(单位 eV); S 是电子-空穴对向发光中心的能量传输/转移效率; Q 是最终发光过程的量子产率; β 是一个依赖于材料的常数。根据实验和理论数据对比, β 值的大小与闪烁体中的化学键和禁带宽度有关,宽禁带离子晶体的 $\beta \approx 2$,典型半导体材料的 $\beta \approx 3$,其差异可以从物理过程角度解释,半导体中电子和空穴同时热化而损失能量,而离子晶体中主要是电子热化。如图 2^[33]所示,根据 β 值,无机闪烁体可以分为三类:1)拥

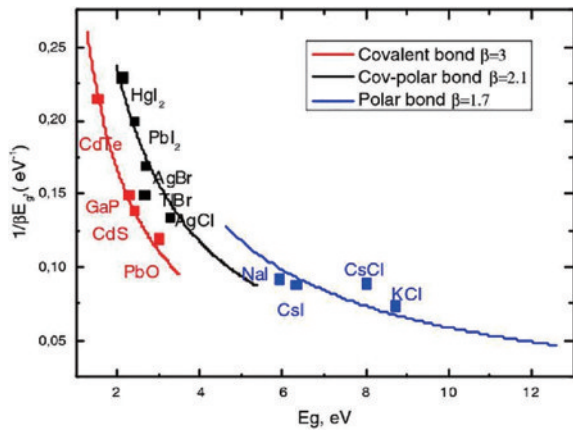


图 2 不同化学键无机闪烁体的 β 值^[33]

Fig. 2 The β value of inorganic scintillators with different chemical bonds^[33]

有宽价带和窄禁带的共价晶体, $\beta=3$;2)拥有部分离子键性质的共价极化晶体,价带宽度小于禁带, $\beta=2.1$;3)价带宽度远小于禁带的极化晶体, $\beta=1.7$ 。假设 S 和 Q 的值接近于1,那么闪烁光产额最终取决于 β 和 E_g ,与 β 、 E_g 成反比。即禁带宽度越窄的晶体越有利于获得更高的光产额,具体来说是指在卤化物晶体中,禁带宽度按照氟化物、氯化物、溴化物、碘化物的顺序递减,那么闪烁光产额则按照这个顺序增加。

测量闪烁体光产额的方法主要有以下几种:1)单光电子峰法(Single photopeak method^[34]或 Bertolaccini method^[35]),该方法主要采用放射性辐射源(^{137}Cs 、 ^{241}Am 等)激发,利用脉冲高度谱设备来采集单光电子峰及被测样品的全能峰信号,并考虑被测样品的RL发光在被光电读出器件(如光电倍增管)探测时的发射权重量子效率(EWQE),最终通过计算得到精确的光产额数据。2)基于能谱的相对法测试,同样采用脉冲高度谱测试装备,将被测样品与标样对比,该标样一般与被测样品的RL发光谱一致/相近,或者通过计算标样和被测样品的EWQE做精确校正。3)基于X射线激发光谱的相对法测试,该方法选用参比标样对照的方法进行X射线下稳态光产额的评估。对于存在余辉发光的X射线闪烁体,该方法的测试和使用需十分谨慎,因为测试得到的稳态光产额不仅包含了闪烁光信号,还可能包含非闪烁光信号(余辉)。目前大量研究选用参比标样测量材料相对稳态光产额的方法,基于该方法的主流测量装置如图 3^[36]所示。图 3(a)所示装置由于影响因素较多,通常易导致较大误差。随后,提出一种改进的基于积分球的测量方法,如图 3(b)所示,此方法可有效提高测量精度,目前大多数文章都采用了这种方法。然而,由于散射和波导效应,单晶或多晶薄膜都会损失部分光,这可能是导致光产额被高估的主要因素之一。例如,制备的大部分杂化卤化物闪烁体都为粉末或不规则小晶体,将其研磨压片与 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)单晶参比标样对照时,由于BGO单晶中存在强烈的横向光波导,大部分闪烁光会侧向逃逸,而不会被光谱仪捕获,这导致参比标样光产额偏低,样品光产额偏高。因此,将具有相同形状、质量、发

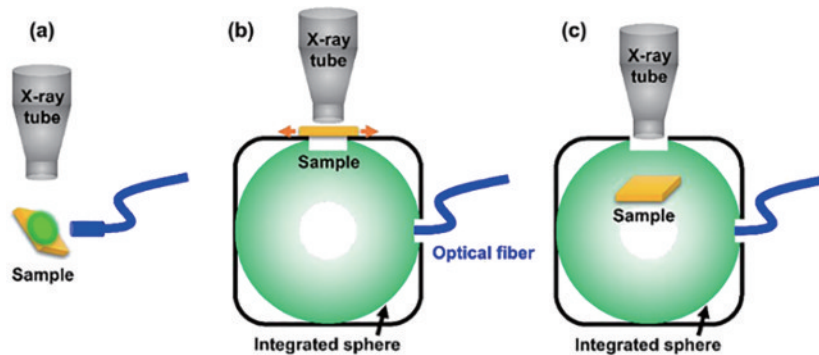


图 3 近年来广泛应用于光产额测量的方法^[36]

Fig. 3 Widely used reference method for light yield measurement in recent years^[36]

射波长等特征的参比标样和样品放入一个积分球中,采用相同测试条件进行测试,可以使精度更高,如图 3(c)所示。因此,研究人员有必要在以后的论文正文或实验部分提供详细的样品信息和测量参数,或提出一种标准化的评价方案来准确评估样品的光产额,为材料的后续应用提供性能指导。

3.3 闪烁衰减时间

发光中心的本征电子受激后从激发态跃迁回基态时向外发射光子,即荧光发光,该退激过程所需的时间通常被称为荧光衰减时间,只涉及基态和激发态的双能级系统^[37]。闪烁体吸收电离辐射和产生光子的过程并不是同步发生的,闪烁发光较荧光发光增加了电离辐射和能量传输的过程,因此闪烁衰减的过程更为复杂。闪烁体的发光动力学过程分为上升过程和衰减过程。闪烁上升时间被认为是闪烁体在电离辐射作用下,每单次激发后的光子发射率由最大值的 10% 上升到 90% 时所需要的时间,闪烁衰减时间为发光强度降低到最高强度的 $1/e$ ($e=2.718\cdots$) 时所对应的时间。

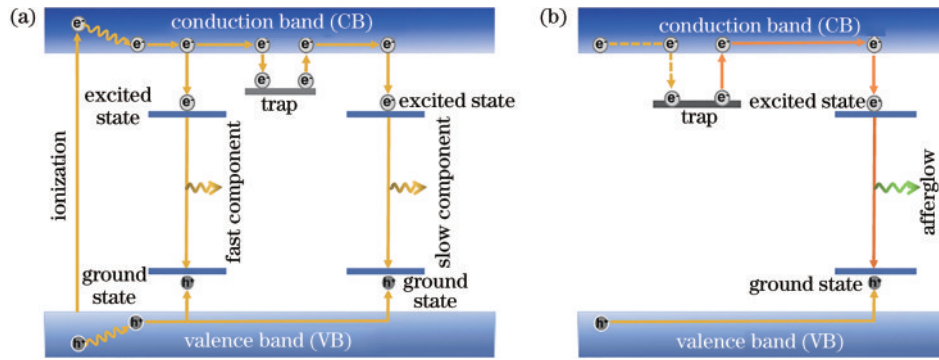


图 4 (a) 闪烁衰减时间和 (b) 余辉效应分别对应的发光机制^[44]

Fig. 4 Luminescence mechanism corresponding to (a) scintillation decay time and (b) afterglow^[44]

3.4 余辉

余辉不同于闪烁衰减时间。理想状态下,弛豫后的电子和空穴(载流子)分别在导带和价带中迁移,最终在发光中心辐射复合发光。但实际上,载流子在被发光中心捕获前会存在各种形式的能量损耗^[43]。当激发态载流子被浅能级陷阱捕获时会造成衰减慢分量,而当激发态载流子被深能级陷阱俘获时易导致余辉效应。由于深能级陷阱会完全“蚕食”原本容易被发光中心捕获的载流子,较长的脱陷时间会造成被释放的载流子在发光中心复合后的发光寿命往往达到分钟或小时级别,甚至更长,形成所谓的余辉[图 4(b)]^[44]。如目前商用 CsI:Tl 闪烁晶体被 X 射线辐照停止 3 ms 后,发光残留值还有最大值的约 0.05%^[45]。闪烁体的余辉特性对 X 射线探测或成像系统的图像质量有着严重影响,尤其是对于快速探测系统会造成图像滞后或重影。

3.5 检测限

X 射线剂量率的检测限(或称检出下限和最低可

闪烁衰减一般慢于荧光衰减,这是因为闪烁体受电离辐射激发后,载流子在能量传输过程中会被陷阱俘获和释放。一般情况下,浅能级陷阱会与发光中心争夺载流子,延迟载流子到发光中心的能量传递,但因脱陷时间较短(通常为纳秒或微秒级),一般会引入衰减慢分量[图 4(a)]。在不同的 X 射线应用场景下,对衰减时间的要求可能会有所不同^[38],而闪烁衰减时间越短,闪烁晶体的时间分辨率越好,从而实现更高的图像分辨率。一般认为快闪烁体是衰减时间 $\tau < 50$ ns 的材料,而 $\tau < 3$ ns 的晶体可称为超快闪烁体。超快闪烁体在医学成像领域具有优势,如通过飞行时间技术建造的正电子发射断层扫描设备(TOF-PET),要准确确定出 511 keV 光子复合的位置,必须具备小于 100 ps 的时间分辨率,从而确定湮灭事件发生的具体范围。高重复频率辐射成像和高亮度粒子物理实验均需要快响应辐射探测器,这些应用都希望闪烁体的衰减时间接近或小于纳秒量级^[39-42]。此外,闪烁体在不同带电粒子或射线激发下衰减时间差异特性可用于多粒子甄别。

检出剂量率)是 X 射线探测器的重要优劣指标。最低检测限指能够可靠识别的最小电信号,一般通过信噪比(SNR)为 3 时的辐射剂量率($\mu\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{nGy}\cdot\text{s}^{-1}$)表示^[30]。医用 X 射线诊断所需剂量约为 $5.5 \mu\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$,具有更低检测限的 X 射线探测器不仅能够减少医学成像和安检过程中使用的 X 射线剂量,从而降低辐射导致的患癌概率,同时也能提升成像系统空间分辨率。

3.6 空间分辨率

空间分辨率是指成像系统能够分辨出两个相邻对象之间最小距离的能力,通常用线对每毫米表示($\text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$)(其中线对是一条黑线和一条白线的序列)。标准线对卡可用于粗略估计 X 射线成像系统的空间分辨率,采用调制传递函数(MTF)可进行进一步量化^[46-47]。MTF 是衡量图像质量的最重要参数之一,可通过下式得到。

$$M_{\text{MTF}} = \frac{M_{\text{im}}}{M_{\text{obj}}}, \quad (4)$$

式中: M_{im} 和 M_{obj} 分别表示成像和掩模版中的调制。

$$M_{\text{im}} \text{ or } M_{\text{obj}} = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{I_{\text{max}} + I_{\text{min}}}, \quad (5)$$

式中: I_{max} 和 I_{min} 分别表示对比度函数的最大值和最小值。较高的空间分辨率意味着系统可以更好地区分组织或结构之间的微小变化,从而提供更详细的图像信息。但 X 射线成像系统的分辨率通常会受到各个组件的影响,包括光电材料、镜头以及记录和数据处理组件。

4 零维杂化无铅卤化物闪烁体

与材料形态水平上的纳米片、纳米线和量子点不同,根据金属卤化物多面体结构基元在分子结构水平上的连接方式,可以分为不同的维度,即三维网络、二维层状、一维链状和零维点状结构(图 5)^[48]。三维金属卤化物化学通式一般为 ABX_3 , 其中: A 为小半径有

机阳离子(如甲胺离子 MA^+ 、甲脒离子 FA^+ 等)或无机碱金属阳离子(如铯离子 Cs^+ 、铷离子 Rb^+ 等); B 为金属阳离子(如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 In^+ 、 Bi^{3+} 等); X 为卤素阴离子(如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^-), 其中金属卤化物多面体阴离子以共顶点的连接方式形成三维网络结构。二维层状结构通过三维网络结构沿晶面切割而形成具有角共享金属卤化物多面体。二维层状金属卤化物是一个庞大的材料体系,其典型代表性材料主要包括两种^[49-50]: Ruddlesden-Popper(RP)结构(化学通式 $\text{A}'_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$)和 Dion-Jacobson(DJ)结构(化学通式 $\text{A}'\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$), 其中, A' 为一价或二价阳离子, A 为小半径有机阳离子, n 为无机 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体层数)。二维层状结构通过进一步切割形成一维链状结构,并且通过切割一维链状结构获得零维点状不连续分布的金属卤化物^[51]。

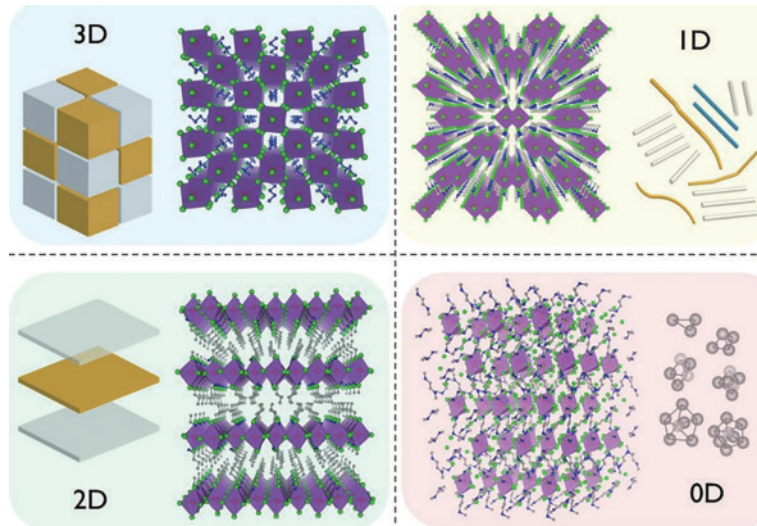


图 5 三维、二维、一维和零维钙钛矿的典型结构(紫色多面体为金属卤化物多面体)^[48]

Fig. 5 Typical structures of three-dimensional (3D), two-dimensional (2D), one-dimensional (1D), and zero-dimensional (0D) perovskites (purple polyhedron is metal halide polyhedron)^[48]

研究表明,低维(二维、一维和零维)材料在微观分子结构上通过有机阳离子将金属卤化物多面体发光基元有效间隔,导致量子限域效应。随着结构维度降低,将形成更强的限域发光,进而具有更高的发光效率。对于零维杂化金属卤化物,单个金属卤化物多面体阴离子被有机阳离子完全包围及隔离,在分子结构水平上形成零维点状孤立结构。此外,零维结构杂化金属卤化物的热稳定性、空气稳定性和耐辐照稳定性远优于其三维结构,为制备高稳定、高性能的 X 射线闪烁材料提供了坚实的基础。基于有机阳离子和金属卤化物多面体的差异,可以产生不同的晶体结构和可调的发光性质。图 6^[52]列举了目前所有零维杂化无铅金属卤化物闪烁体中不同金属卤素多面体发光基元的构型示意图。典型的金属卤素多面体构型包括四面体、跷跷板、金字塔和八面体等单一金属卤素多面体,以及其团簇或多聚体构型。基于此,本文将零维无铅杂化金属

卤化物闪烁体按照不同的金属离子进行分类,以下主要概述具有高性能的锰基、铜基、锡基和铈基杂化金属卤化物的发展现状。

4.1 锰基卤化物闪烁体

锰基卤化物多面体构型通常包括四面体和八面体两种构型。锰基卤化物中 Mn^{2+} d-d 跃迁的发射特征强烈依赖于 Mn^{2+} 周围的配位环境。由于不同的晶体场效应,四面体和八面体配位的 Mn^{2+} 分别表现出绿色和红色发光,发光寿命从微秒(μs)到毫秒(ms)不等。锰基卤化物的发光强度与 Mn-Mn 发光中心之间的距离有关, Mn-Mn 间距离较长可有效减弱相邻卤化锰四面体或八面体单元之间的电子相互作用和非辐射能量转移,从而提高 PLQY^[53]。锰基卤化物展现出的可调节发光以及优异的发光性能,使其被广泛应用于发光二极管等领域,但对其用作 X 射线闪烁体的研究较少。

2020 年, Ma 等^[54]报道了首个用于 X 射线探测和

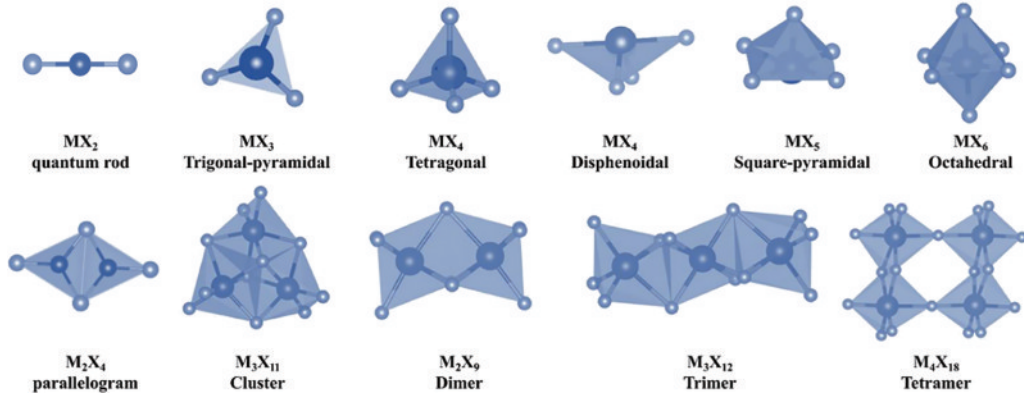


图 6 零维杂化金属卤化物闪烁体不同金属卤素多面体构型示意图, M 为金属离子(深蓝色), X 为卤素离子(淡紫色)^[52]

Fig. 6 Schematic diagram of different metal halide polyhedra configurations in zero-dimensional hybrid metal halide scintillators, where M represents metal ions (dark blue) and X represents halogen ions (light purple)^[52]

成像的绿色发光零维杂化锰基卤化物闪烁体 $(C_{38}H_{34}P_2)MnBr_4$, 在 X 射线激发下展现出低余辉、高达 $80000 \text{ photons} \cdot \text{MeV}^{-1}$ 的光产额和 $72.8 \text{ nGy} \cdot \text{s}^{-1}$ 的低检测限, 如图 7(a) 所示。基于 $(C_{38}H_{34}P_2)MnBr_4$ 闪烁体制备的柔性闪烁屏也初步显示出了较清晰的 X 射线成像图。这种具有低成本、制备简便和优异闪烁性能的杂化锰基卤化物闪烁体迅速引起了科学家们的广泛关注。同年, 浙江大学杨旻教授团队^[55]通过选择适当的

有机单元和卤素类型, 利用缓慢蒸发法制备出一维红色发光的 $C_4H_{12}NMnCl_3$ 和零维绿色发光的 $(C_8H_{20}N)_2MnBr_4$ 闪烁单晶, 在 X 射线激发下也表现出优异的闪烁性能 [图 7(b)], 分别具有 $50500 \text{ photons} \cdot \text{MeV}^{-1}$ 和 $24400 \text{ photons} \cdot \text{MeV}^{-1}$ 的稳态 X 射线光产额, $36.9 \text{ nGy} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $24.2 \text{ nGy} \cdot \text{s}^{-1}$ 的低检测限以及良好的辐照稳定性。但如图 7(c) 所示, $(C_8H_{20}N)_2MnBr_4$ 具有与商用闪烁体 CsI:Tl 相当的长余辉, 这对于成像是不良的。此后,

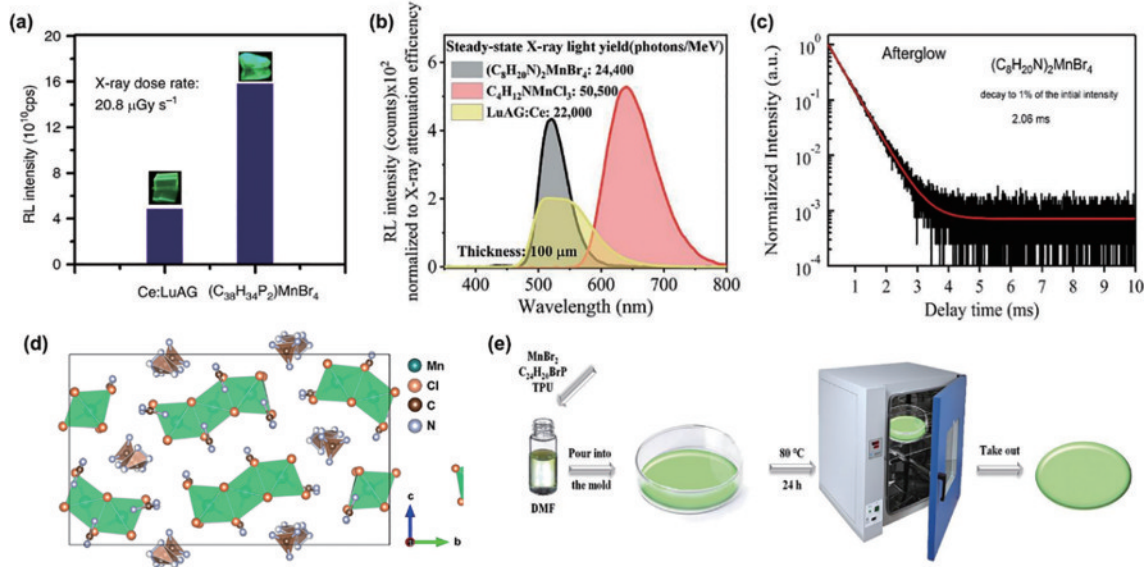


图 7 杂化锰基卤化物闪烁体及复合薄膜。(a) 参比标样 LuAG:Ce 和 $(C_{38}H_{34}P_2)MnBr_4$ 在 $20.8 \mu\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ 剂量率下的 RL 强度比较(插图显示了在相同 X 射线剂量照射下的晶体照片)^[54]; (b) $C_4H_{12}NMnCl_3$ 、 $(C_8H_{20}N)_2MnBr_4$ 和参比标样 LuAG:Ce (厚度为 $100 \mu\text{m}$ 的粉末压片样品) 的引入 X 射线衰减效率的 RL 谱图, 通过积分 RL 谱图, 并与参比标样 LuAG:Ce ($22000 \text{ photons} \cdot \text{MeV}^{-1}$) 的光产额进行比较^[55]; (c) $(C_8H_{20}N)_2MnBr_4$ 的余辉曲线^[55]; (d) $(Gua)_2MnCl_4$ 沿 a 轴的晶体结构^[60]; (e) $(C_{24}H_{20}P)_2MnBr_4$ -TPU 闪烁薄膜的原位制备方案示意图及闪烁薄膜照片^[61]

Fig. 7 Hybrid manganese based halide scintillators and composite films. (a) Comparison of RL intensities for the standard reference LuAG:Ce and $(C_{38}H_{34}P_2)MnBr_4$ under dose rate of $20.8 \mu\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ (inset shows the corresponding images under the same X-ray irradiation)^[54]; (b) RL intensity spectra (the thickness of $100 \mu\text{m}$) normalized to X-ray attenuation efficiencies of $C_4H_{12}NMnCl_3$, $(C_8H_{20}N)_2MnBr_4$, and the reference LuAG:Ce scintillator [light yields are calculated by integrating these RL spectra and comparing with light yield of reference LuAG:Ce scintillator ($22000 \text{ photons} \cdot \text{MeV}^{-1}$)]^[55]; (c) afterglow curves of $(C_8H_{20}N)_2MnBr_4$ ^[55]; (d) crystal structure illustration of $(Gua)_2MnCl_4$ along a -axis^[60]; (e) scheme depicting the fabrication and photographs of the $(C_{24}H_{20}P)_2MnBr_4$ -TPU scintillation film^[61]

用于 X 射线探测和成像的杂化锰基卤化物闪烁体迅速发展。近期报道的 $(C_5H_6N)_2MnBr_4$ ^[56]、 $(TBA)_2MnCl_4$ 和 $(TEA)_2MnCl_4$ ^[57] 以及南京邮电大学刘淑娟团队^[58] 制备的一系列零维杂化锰基卤化物(简称 CP1-CP5) 都展现出了良好的 X 射线线性响应能力、较高的光产额、低检测限以及 $4\sim 6\text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的 X 射线成像空间分辨率。作者团队在 Ma 等^[59] 工作的基础上, 制备了一种零维 $(C_{40}H_{38}P_2)_2MnBr_4$ 闪烁体, 具有低余辉、 $32,000\text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$ 的光产额、 $288\text{ nGy}\cdot\text{s}^{-1}$ 的低检测限。目前, 已报道的零维杂化锰基卤化物闪烁体大都具有四面体配位构型并显示出绿色发光。2022 年, 作者团队报道了一种具有特殊零维结构的红色发光 $(Gua)_2MnCl_4$ 单晶闪烁体^[60]。如图 7(d) 所示, 其中由氯化锰八面体组成的三聚体 $[Mn_3Cl_{12}]^{6-}$ 在空间中被有机阳离子 Gua^+ 完全分隔, 在分子结构水平上形成零维结构。较绿色发光的杂化锰基卤化物闪烁体相比, $(Gua)_2MnCl_4$ 具有更大的斯托克斯位移, 可有效避免自吸收。 $(Gua)_2MnCl_4$ 柔性闪烁屏的 X 射线检测限为 $145.3\text{ nGy}\cdot\text{s}^{-1}$, 成像分辨率为 $8\text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。但传统的成像闪烁屏制备工艺采用将锰基卤化物研磨成粉末与

聚合物基质物理共混的方式, 面临团聚、发光不均匀、光散射严重以及透明度差等问题, 大大降低了成像空间分辨率。

为了进一步优化杂化金属卤化物闪烁体的 X 射线成像空间分辨率, 2022 年, 潘军教授和杨旻教授等^[61] 提出了一种原位制备含有 $(C_{24}H_{20}P)_2MnBr_4$ 纳米晶的大面积、高质量柔性闪烁屏薄膜的方法。如图 7(e) 所示, 该方法可有效抑制粉末团聚或大粒径粉末颗粒的产生, 缩短了制备时间和成本。制备的柔性 $(C_{24}H_{20}P)_2MnBr_4$ 闪烁薄膜展现出良好的力学稳定性和均匀性, 以及优异的闪烁性能, 包括 $0.608\text{ }\mu\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ 的检测限和 $14.5\text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的高空间分辨率。此外, 通过优化粉末与聚合物共混制备闪烁屏的传统工艺方法, 也制备出了均匀的 $(TBA)_2MnBr_4$ 闪烁薄膜, 该闪烁薄膜拥有 $63.3\text{ nGy}\cdot\text{s}^{-1}$ 的低检测限和 $68000\text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$ 的高光产额, 实现了 $15.4\text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的高空间分辨率^[62]。

与多晶薄膜和单晶阵列相比, 单晶更能反映材料的本征性能, 而且具有更高的光透过率, 可以有效避免多晶颗粒晶界间因光散射而引起的光学串扰, 进而提高 X 射线成像质量[图 8(a)]。中山大学匡代彬教授

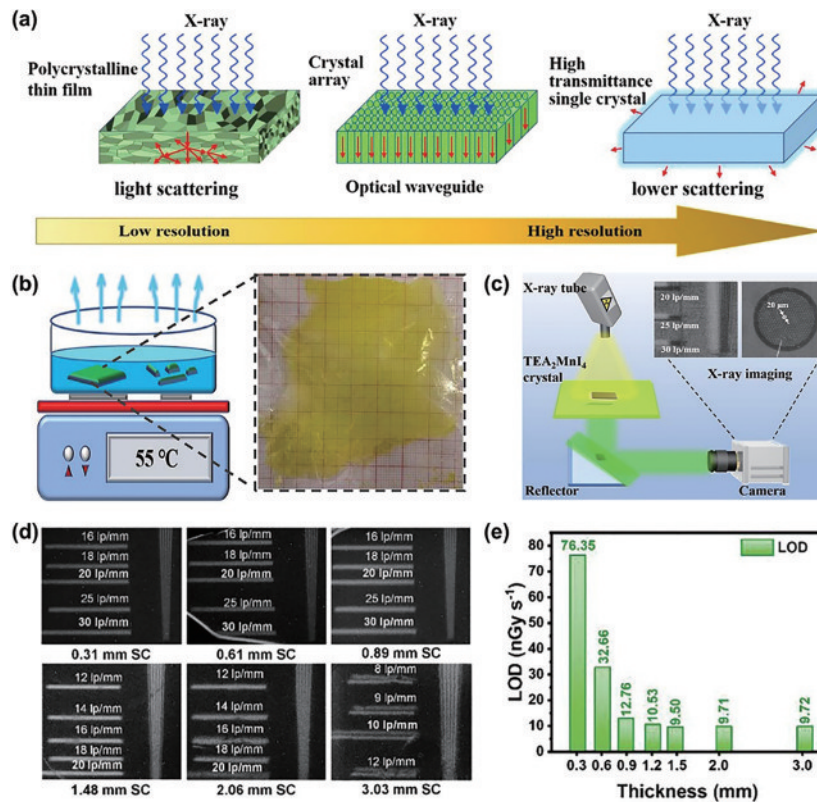


图 8 杂化锰基卤化物闪烁单晶。(a) 成像分辨率与光散射关系示意图^[63]; (b) 局部加热溶剂挥发法生长 TEA_2MnI_4 晶体示意图及大尺寸 TEA_2MnI_4 单晶在自然光下的照片^[63]; (c) TEA_2MnI_4 晶体的 X 射线成像系统示意图及标准线对卡和支架宽度为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的铜网 X 射线图像^[63]; (d) (e) 不同厚度 $(2\text{-DMAP})_2MnBr_4$ 单晶的 X 射线成像分辨率和最低检测限^[64]

Fig. 8 Hybrid manganese based halide scintillation single crystal. (a) Schematic diagram of the relation between imaging resolution and light scattering^[63]; (b) schematic diagram of a TEA_2MnI_4 crystal being grown by the local-heating solvent evaporation method, and photograph of TEA_2MnI_4 single crystal under daylight^[63]; (c) schematic diagram of X-ray imaging system, and X-ray imaging of TEA_2MnI_4 single crystal for standard pair card and a copper mesh with a scaffold width of $20\text{ }\mu\text{m}$ ^[63]; (d) X-ray imaging resolution and (e) low limit of detection of $(2\text{-DMAP})_2MnBr_4$ single crystals with different thicknesses^[64]

团队^[63]利用局部加热溶剂挥发法生长出了尺寸为 50 mm×60 mm×0.82 mm 的零维杂化锰基卤化物 TEA₂MnI₄ 层状单晶 [图 8(b)]。如图 8(c) 所示, 该晶体拥有 90% 以上的高透过率, 约 26300 photons·MeV⁻¹ 的 X 射线稳态光产额, 10.1 nGy·s⁻¹ 低检测限以及 >25 lp·mm⁻¹ 的超高空间分辨率。最近, 该团队还制备了三种厘米级尺寸的新型 (2-DMAP)₂MnX₄ (X=Cl, Br, I) 单晶^[64], 提出了一种可以调节单晶厚度的溶液后处理方法, 并且探究了不同单晶厚度对 X 射线成像质量和检测限的影响 [图 8(d) 和 (e)]。其中, (2-DMAP)₂MnBr₄ 倾向于结晶成最大尺寸为 15 mm × 15 mm 的片状单晶, 拥有 22000 photons·MeV⁻¹ 的 X 射线稳态光产额和 9.5 nGy·s⁻¹ 的低检测限。在单晶厚度为 0.31~0.61 mm 时表现出 20~25 lp·mm⁻¹ 的优异 X 射线成像空间分辨率。然而, 溶液法生长的金属卤化物单晶尺寸一般较小, 一定程度上限制了其商业化

应用前景。

微晶玻璃和透明陶瓷闪烁体为实现低成本、大面积、高透明度的杂化金属卤化物闪烁屏提供了一种更为理想的选择。华南理工大学夏志国教授团队^[65]以化学计量比的乙基三苯基溴化磷 (ETPBr) 和溴化锰 (MnBr₂) 混合物为原料, 采用简便的熔融淬火法, 制备出形状灵活且直径超过 10 cm 的大型透明介质闪烁屏。结合粉末 X 射线衍射 (PXRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 表明, 该闪烁屏是由零维结构 (ETP)₂MnBr₄ 纳米晶均匀分散在非晶相中的杂化锰基卤化物透明介质形成的。如图 9(a) 所示, 该透明介质展现出 80% 以上的高透明度、35000 photons·MeV⁻¹ 的高光产额、103 nGy·s⁻¹ 的低检测限和 13.4 lp·mm⁻¹ 的高空间分辨率。这项研究结果充分展示了微晶玻璃闪烁材料在 X 射线成像用低成本、大面积闪烁屏中的巨大应用潜力。

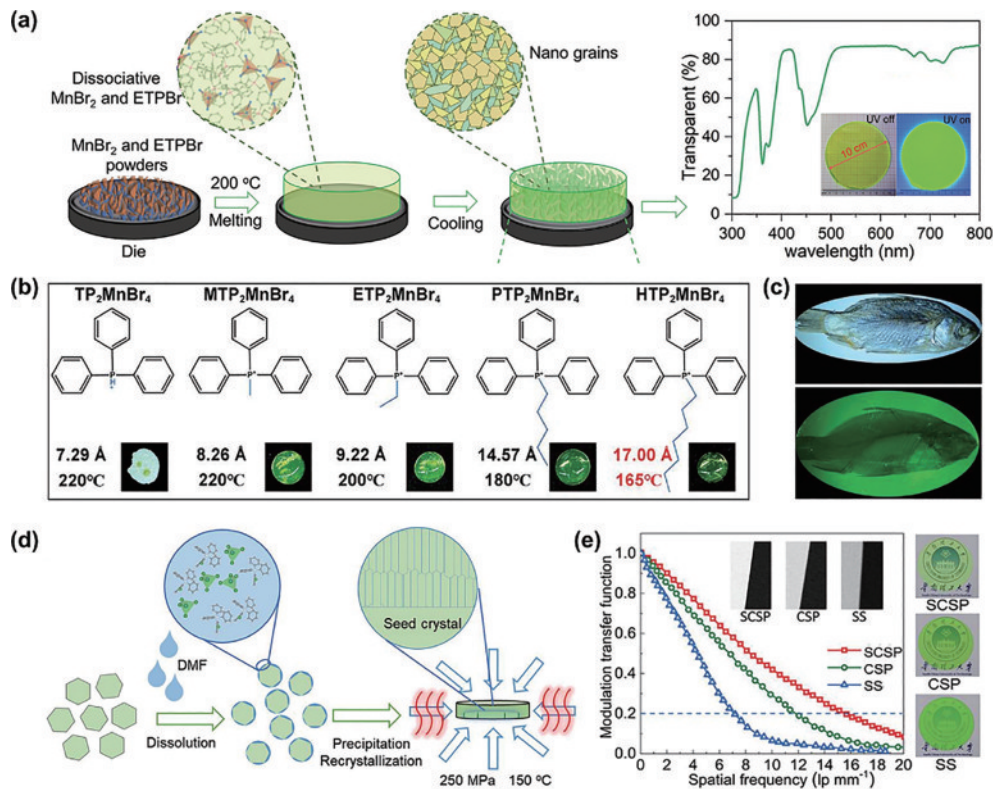


图 9 杂化锰基卤化物闪烁玻璃。(a) (ETP)₂MnBr₄透明介质的制备方案和透过率 [插图 (ETP)₂MnBr₄透明介质在自然光和紫外灯下的照片]^[65]; (b) 通过有机阳离子结构设计, 制备的 A₂MnBr₄ (A=TP, MTP, ETP, PTP, HTP) 的分子结构、熔融温度和样品照片^[67]; (c) 在日光 (上) 和 X 射线 (下) 照射下通过 HTP₂MnBr₄ 玻璃成像的鱼的照片^[67]; (d) 晶种诱导冷烧结法制备 TPP₂MnBr₄透明陶瓷的工艺示意图^[68]; (e) 采用 SCSP、CSP 和 SS 法制备的 TPP₂MnBr₄陶瓷照片和 X 射线成像图像的调制传递函数^[68]

Fig. 9 Hybrid manganese based halide scintillation glass. (a) Preparation scheme and transmittance of (ETP)₂MnBr₄ transparent medium [inset shows photographs of (ETP)₂MnBr₄ transparent medium under daylight and UV light]^[65]; (b) molecular structure, melting temperature, and sample photographs of X₂MnBr₄ (X=TP, MTP, ETP, PTP, HTP) prepared through organic cation structure design^[67]; (c) photographs of fish through HTP₂MnBr₄ glass under daylight (above) and X-ray irradiation (below)^[67]; (d) fabrication process of TPP₂MnBr₄ transparent ceramic via the seed-crystal-induced cold sintering process^[68]; (e) photographs of TPP₂MnBr₄ ceramic and modulation transfer functions of X-ray images obtained from SCSP, CSP, and SS^[68]

近期,匡代彬教授团队^[66]同样利用熔融淬火法制备了一种能够形成发光玻璃的新型零维杂化锰基金属卤化物(HTPP)₂MnBr₄,并研究了其晶体-玻璃的相互转化过程,揭示了玻璃态的无序性质。研究表明,(HTPP)₂MnBr₄可以在晶态和玻璃态之间可逆地转换,但玻璃态(HTPP)₂MnBr₄的 PLQY 和光产额仅为 28.5% 和 8600 photons·MeV⁻¹,显著低于晶态的 98.6% 和 23300 photons·MeV⁻¹。造成这一明显差异的原因是无序的大空间位阻有机阳离子和扭曲的四面体降低了体系的刚性,导致玻璃态的非辐射弛豫机率增加,从而导致发光性能下降。兰州大学靳志文教授团队^[67]从有机阳离子结构设计的角度,对零维锰基卤化物的基本物性参数进行了调整,制备了一系列杂化锰基透明玻璃[图 9(b)]。研究结果表明,更大空间位阻的阳离子可以诱导更低的熔化温度、更大的激子结合能、更大的离子迁移能和可调的硬度。其中,通过低温(165 °C)熔融淬火制备出了直径 10 cm 的 HTP₂MnBr₄ 透明晶圆。此外,如图 9(c)所示,制备的 30 cm × 30 cm 尺寸 HTP₂MnBr₄ 透明玻璃闪烁屏,具有 38000 photons·MeV⁻¹ 的光产额和 17.28 lp·mm⁻¹ 的高 X 射线成像空间分辨率。该可重复性、可扩展性、低温制备工艺方法为零维杂化锰基卤化物闪烁屏的进一步商业化应用提供了重要的借鉴意义。然而,含纳米晶的透明玻璃的发光强度和透明度强烈依赖于纳米晶数量,纳米晶过量易导致玻璃不透明,而过少会导致发光强度降低。

近期,夏志国教授团队^[68]利用一种新型晶种诱导冷烧结过程(SCSP),设计并合成了基于 TPP₂MnBr₄ 材料的具有高光产率、定向光传输和低光散射的大面积透明陶瓷闪烁体晶圆,如图 9(d)所示。从图 9(e)可以看出,相比于冷压烧结(CSP)和常规固态烧结(SS)法制备的样品,采用 SCSP 法制备的 TPP₂MnBr₄ 透明陶瓷拥有更为优异的透明度和 X 射线空间分辨率,具有约 78000 photons·MeV⁻¹ 的高光产额、8.8 nGy·s⁻¹ 的低检测限以及 15.7 lp·mm⁻¹ 的高空间分辨率。此外,该透明陶瓷闪烁体还拥有在高能 γ 射线激发下 17% @ 662 keV 的能量分辨率。该工作通过晶粒取向工程呈现了制备高透明度和大面积闪烁屏的成功范例,也进一步证明了透明且具有择优取向结构的零维杂化金属卤化物陶瓷闪烁体有望成为高性能 X 射线成像材料。

4.2 锡基、铋基和铜基卤化物闪烁体

不同于杂化锰基卤化物闪烁体通过 Mn²⁺ 离子的 d-d 禁戒跃迁发光,在其他零维结构杂化金属卤化物闪烁体中,金属卤化物多面体被大半径有机阳离子包围并分隔,诱导产生强限域效应,形成自限激子(STEs),从而产生强烈的激子复合和高效的自陷激子发光^[52]。STEs 可被看作是激发态的瞬态缺陷,材料受到光照激发时,电子和声子之间会产生强烈的耦合效应,从而

诱导激发态晶格的瞬态畸变,进一步俘获光生电子,即晶格自陷;被俘获的光生电子继而通过复合发光的形式释放能量^[69]。特征 STEs 发光通常具有大斯托克斯位移、宽光谱发射和高 PLQY 等特性,进而显示出高效的辐照发光和在 X 射线成像中的巨大应用前景^[24,69-70]。

零维锡基、铋基和铜基杂化卤化物都表现出了特征 STEs 发光,衰减时间与锰基卤化物相比较短,通常为 μs 量级,这些特性引起了人们关于其闪烁应用的广泛研究兴趣。

4.2.1 锡基和铋基卤化物闪烁体

到目前为止,用于 X 射线探测和成像用的零维杂化锡基和铋基卤化物的报道很少。在零维结构中,Sn²⁺ 与卤素离子进行结合通常形成 [SnX₄]²⁻ 跷跷板或者 [SnX₆]⁴⁻ 八面体构型。2019 年, Kovalenko 及其同事^[71]报道了一种跷跷板形的溴化锡多面体构型的零维锡基卤化物 Bmpip₂SnBr₄ (Bmpip=1-丁基-1-甲基哌啶鎓)。如图 10(a)所示, Bmpip₂SnBr₄ 表现出红色发射,具有大的斯托克斯位移和强烈的辐照发光,其闪烁光产额高于商用 NaI:Tl。然而,由于 Sn²⁺ 容易氧化为 Sn⁴⁺,导致这类材料的环境稳定性显著降低。此后,几乎没有看到关于零维杂化锡基卤化物闪烁体的报道。

Sb³⁺ 金属卤化物具有与 Sn²⁺ 相同的 5s² 孤立电子对,但不易被氧化。Sb³⁺ 通常在零维杂化金属卤化物中形成两种金属卤化物多面体构型:[SbX₅]²⁻ 金字塔形和 [SbX₆]³⁻ 八面体构型。其中, [SbX₅]²⁻ 在目前的报道中更为常见。2020 年, Ma 等^[72]报道了一种具有橙红色发光的零维 (PPN)₂SbCl₅ (PPN=双(三苯基正膦基)氯化铵阳离子)单晶,拥有约 49000 photons·MeV⁻¹ 的高光产额[图 10(b)]、191.4 nGy·s⁻¹ 的低检测限以及优异的环境和辐照稳定性,首次提出将杂化铋基卤化物用作 X 射线闪烁材料。直到 2023 年,报道了一种新型 PLQY 高达 98.42% 的零维杂化铋基闪烁体 C₅₀H₄₄P₂SbCl₅^[73]。C₅₀H₄₄P₂SbCl₅ 表现出发射峰位于 592 nm 的强黄色宽带发射,良好的环境和辐照稳定性,光产额约 44460 photons·MeV⁻¹[图 10(c)],检测限为 16.29 nGy·s⁻¹。如图 10(d)所示,采用传统的粉末与聚合物共混方法制备的 C₅₀H₄₄P₂SbCl₅ 闪烁屏展现出 8.2 lp·mm⁻¹ 的空间分辨率。最近,南京理工大学曾海波教授团队和意大利技术研究院等^[74]合作报道了一种具有 1.3 eV 大斯托克斯位移的橙色发光 Gua₃SbCl₆ 闪烁体。在分别使用软 X 射线和 122 keV ⁵⁷Co 伽马源的情况下,都观察到了 Gua₃SbCl₆ 闪烁体约 2000 photons·MeV⁻¹ 的光产额,并首次在杂化卤化铋闪烁体上进行了热受激发光实验来揭示陷阱态中热诱导电荷脱陷的特征,结果证明 Gua₃SbCl₆ 中存在显著的宽分布陷阱态。

4.2.2 铜基卤化物闪烁体

铜基卤化物由于其优异的光电性能和稳定性,已

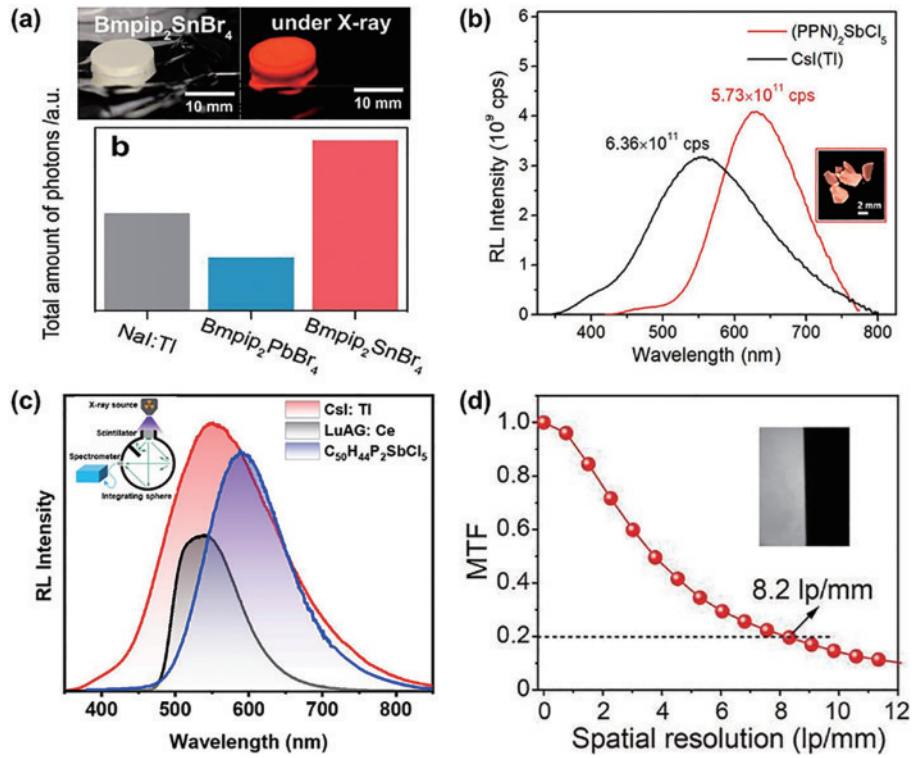


图 10 杂化锡基和锑基卤化物闪烁体。(a) $\text{Bmpip}_2\text{SnBr}_4$ 微球在环境光和 X 射线管激发 (70 kV、1 mA、1.8 s 曝光时间) 下的照片, 及在相同 X 射线激发下 $\text{Bmpip}_2\text{SnBr}_4$ 和参照标样 NaI:Tl 的归一化光子总量比较^[71]; (b) $(\text{PPN})_2\text{SbCl}_5$ 和 CsI:Tl 在 50 keV X 射线激发下的 RL 光谱 [插图为 X 射线照射下 $(\text{PPN})_2\text{SbCl}_5$ 的晶体照片]^[72]; (c) $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$ 、LuAG:Ce 和 CsI:Tl 在相同条件下的 RL 光谱 (剂量率 $179.6 \mu\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压 50 kV, 厚度 $100 \mu\text{m}$)^[73]; (d) $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$ 闪烁屏的 MTF 曲线^[73]

Fig. 10 Hybrid tin based and antimony based halide scintillators. (a) Photographs of $\text{Bmpip}_2\text{SnBr}_4$ pellet under daylight and X-ray tube excitation (70 kV, 1 mA, 1.8 s exposure time), and the comparison of the normalized total amount of photons between $\text{Bmpip}_2\text{SnBr}_4$ and reference NaI:Tl under the same X-ray excitation^[71]; (b) RL spectra of $(\text{PPN})_2\text{SbCl}_5$ and CsI:Tl under 50 keV X-ray excitation [inset shows a digital photograph of the $(\text{PPN})_2\text{SbCl}_5$ crystals under X-ray irradiation]^[72]; (c) RL spectra of $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$, LuAG:Ce and CsI:Tl under the same conditions (dose rate $179.6 \mu\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$, voltage 50 kV, thickness $100 \mu\text{m}$)^[73]; (d) MTF curve of $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$ scintillating screen^[73]

成为闪烁领域的新兴材料。2020 年, Alexey 及其同事^[75]在研究 $(\text{MeNH}_3)_2\text{Cu}_2\text{I}_3$ 的光电性能的过程中, 发现在 9~18 keV 软 X 射线照射下 $(\text{MeNH}_3)_2\text{Cu}_2\text{I}_3$ 表现出强烈的橙黄色发光, 展现出将其作为闪烁体应用的潜力。2021 年, 华中科技大学唐江教授团队^[76]报道了两种零维杂化铜基卤化物 $(\text{TBA})\text{CuX}_2$ (TBA = 四丁基铵, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), 分别具有 92.8% 和 80.5% 的高 PLQY, 其优异的发光性能归因于隔离的 $[\text{CuX}_2]^-$ 量子棒中 STEs 的形成。如图 11(a) 所示, 在 X 射线激发下, $(\text{TBA})\text{CuX}_2$ 单晶还显示出强辐照发光、良好的线性响应和 $24000 \text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$ 高光产额。此外, 通过原位合成的 $(\text{TBA})\text{CuX}_2$ 柔性复合膜还实现了平面和非平面物体的清晰成像。2022 年, 广西大学林涛团队^[77]将四丁基铵的烷基链长度缩短, 制备的 $\text{TEA}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ (TEA = 四乙基铵) 晶体 PLQY 和光产额分别降低至 55% 和 $8000 \text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$ 。造成发光性能显著下降的原因可能是更短烷基链的有机配体减小了 $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ 平面菱形构型发光中心的距离, 减弱了限域效应, 进而导致了 STEs 发光减弱。

同年, 作者团队成功制备了两种零维结构的 $(\text{Bmpip})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ (Bmpip = 1-丁基-1-甲基哌啶) 和 $(\text{PPh}_4)_2\text{CuBr}_2$ (PPh_4 = 四苯基磷) 单晶闪烁体^[78]。如图 11(b) 所示, 与最近报道的其他铜基卤化物的发光性质显著不同, 这两种材料均表现出缺陷束缚的激子发射, 分别具有几十纳秒的快闪烁衰减时间。其中, $(\text{Bmpip})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶性能更为优异, 拥有 48.2% 的 PLQY、 $16000 \text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$ 的稳态闪烁光产额、56 ns 的快平均衰减时间以及 $710 \text{ nGy}\cdot\text{s}^{-1}$ 的低检测限。随后, 深圳大学王瑀团队^[79]将 $(\text{Bmpip})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 中的卤素 Br 部分替换为 I, 制备了一种基于杂化亚铜溴/碘化物的 X 射线闪烁体 $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCuBrI}$ (BMPCBI)。与 $(\text{Bmpip})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 的缺陷束缚发光性质截然不同, BMPCBI 表现出来自 STEs 的发光, 具有 $2.23 \mu\text{s}$ 的衰减时间 [图 11(c)]、99.5% 的高 PLQY、 $25000 \text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$ 的高光产额和 $40.4 \text{ nGy}\cdot\text{s}^{-1}$ 的低检测限。基于 BMPCBI 粉末制备的 $500 \mu\text{m}$ 厚的闪烁屏表现出 $5.6 \text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的空间分辨率, 表明其在可穿戴和便携式设备中的潜在应用。

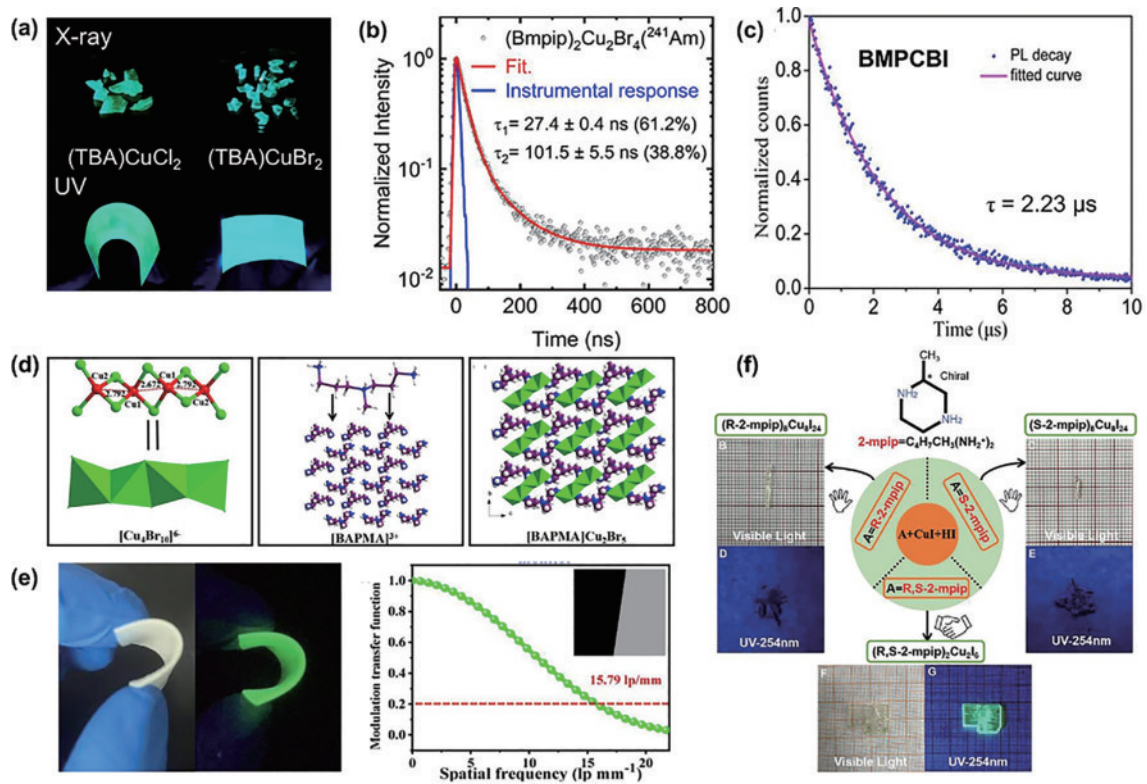


图 11 杂化铜基卤化物闪烁体。(a) (TBA)CuX₂ (X=Cl, Br) 单晶在 X 射线下的照片 (上) 和 (TBA)CuX₂ 柔性膜在紫外灯下的照片 (下)^[76]; (b) (Bmpip)₂Cu₂Br₄ 在 ²⁴¹Am 下的闪烁衰减曲线^[78]; (c) BMPCBI 的荧光衰减曲线^[79]; (d) [Cu₄Br₁₀]⁶⁻ 四聚体、[BAPMA]³⁺ 阳离子和 [BAPMA]Cu₂Br₅ 沿 *b* 轴的详细结构图^[80]; (e) [BAPMA]Cu₂Br₅ 柔性闪烁屏的照片 (左) 及 MTF 曲线 (右)^[80]; (f) 含有不同手性 *R*-2-mpip、*S*-2-mpip 和 *R,S*-2-mpip 阳离子的碘化亚铜杂化晶体在可见光和紫外灯辐照条件下的照片^[82]

Fig. 11 Hybrid copper based halide scintillators. (a) Photographs of (TBA)CuX₂ (X=Cl, Br) single crystals under X-ray irradiation (above), and (TBA)CuX₂ flexible films under UV excitation (below)^[76]; (b) scintillation decay profile of (Bmpip)₂Cu₂Br₄ at ²⁴¹Am^[78]; (c) PL decay curve of BMPCBI^[79]; (d) detailed structural view of the [Cu₄Br₁₀]⁶⁻ tetramer, [BAPMA]³⁺ cation, and [BAPMA]Cu₂Br₅ along the *b*-axis^[80]; (e) photographs of [BAPMA]Cu₂Br₅ flexible scintillation screen (left) and MTF curve (right)^[80]; (f) photographs of copper iodide hybrid crystals containing different chiral *R*-2-mpip, *S*-2-mpip, and *R,S*-2-mpip cations under visible light and UV irradiation condition^[82]

2023 年,一种新型的杂化卤化亚铜 [BAPMA]Cu₂Br₅ (BAPMA=N, *N*-二(3-氨基丙基)甲胺) 被报道^[80]。如图 11(d) 所示,两个 [Cu(1)Br₄]³⁻ 和两个 [Cu(2)Br₄]³⁻ 四面体以边共享的方式相互连接,形成线性的 [Cu₄Br₁₀]⁶⁻ 四聚体结构单位,四聚体被有机阳离子 [BAPMA]³⁺ 分隔,形成分子结构水平上定义的零维结构。[BAPMA]Cu₂Br₅ 显示出高效的宽带黄绿色发光,具有 53.4% 的 PLQY、43744 photons·MeV⁻¹ 的高稳态光产额、74 nGy·s⁻¹ 的低检测限。如图 11(e) 所示,制备出的表面积 25 cm²、厚度 0.7 mm 的 [BAPMA]Cu₂Br₅ 柔性薄膜闪烁屏实现了 15.79 lp·mm⁻¹ 的高性能 X 射线成像。近期,济宁学院雷晓武教授和岳呈阳教授团队^[81] 报道了具有光致发光、辐照发光和非线性光学三模切换的 [ETPP]₂Cu₄Br₆ 和 [ETPP]CuBr₂ 闪烁体。尽管这两种材料的化学成分相同,且都具有分子水平的零维结构,但 [ETPP]₂Cu₄Br₆ 和 [ETPP]CuBr₂ 的晶体结构却有很大差别,分别由离散的 [Cu₄Br₆]²⁻ 纳米团簇和线性的 [CuBr₂]⁻ 量子棒组成。在乙醇浸渍-

加热过程中,还可以实现 [ETPP]₂Cu₄Br₆ 和 [ETPP]CuBr₂ 单晶之间的可逆转变,该过程不仅提供了荧光和辐照发光的可逆转变,还伴随着通过可逆二次谐波产生“沉默-激活”开关现象。在光致激发下, [ETPP]₂Cu₄Br₆ 和 [ETPP]CuBr₂ 晶体分别显示出高效的黄光和绿光发射,具有 94.2% 和 65.2% 的 PLQY 以及 32.89 μs 和 2.75 μs 的衰减时间。在辐照激发下,这两种闪烁体分别具有约 54000 photons·MeV⁻¹ 和 58000 photons·MeV⁻¹ 的高光产额,其中基于 [ETPP]CuBr₂ 粉末制备的柔性闪烁屏还表现出 19.6 lp·mm⁻¹ 的高 X 射线成像分辨。同期,该团队还报道了一种零维 [BzTPP]₂Cu₂I₄ 闪烁体^[82],具有 44.2% 的 PLQY、28000 photons·MeV⁻¹ 的稳态 X 射线光产额及 352 nGy·s⁻¹ 的检测限。

目前,不同有机阳离子结构对杂化金属卤化物发光性能影响的研究很多,但很少有人关注到具有手性结构的有机阳离子对杂化金属卤化物发光性能的影响。最近,曲阜师范大学党洋洋副教授团队^[83] 首次采用具有不同手性结构的 2-甲基哌嗪有机阳离子,成功制备了零维

杂化铜基卤化物 $(R,S-2\text{-mpip})_2\text{Cu}_2\text{I}_6$ (mpip=甲基哌嗪)单晶。有趣的是, $(R-2\text{-mpip})_2\text{Cu}_2\text{I}_6$ 和 $(S-2\text{-mpip})_2\text{Cu}_2\text{I}_6$ 单晶都不发光, 而 $(R,S-2\text{-mpip})_2\text{Cu}_2\text{I}_6$ 单晶却表现出强的蓝绿色光致发光和辐射发光[图 11(f)]。这一发光差异性归因于 R -和 S -2-mpip 有机阳离子等摩尔比混合使 $(R,S-2\text{-mpip})_2\text{Cu}_2\text{I}_6$ 形成明显的零维结构, 表现出较强的量子限域效应和激子-声子耦合效应, 有效抑制了 STEs 形成中的非辐射跃迁过程。 $(R,S-2\text{-mpip})_2\text{Cu}_2\text{I}_6$ 单晶具有 7.4 μs 的衰减时间、47000 photons $\cdot\text{MeV}^{-1}$ 高光产额以及 6.48 nGy $\cdot\text{s}^{-1}$ 的低检测限, 并实现了清晰的 X 射线成像。因此, 手性外消旋化策略可能有助于设计和合成高发光杂化闪烁材料。这项工作不仅加深了对这些外消旋化体系的材料设计和基本性质的理解, 而且为其在多功能光电子学中的进一步应用提供了指导。

5 结束语

在过去的几年中, 许多高性能有机-无机杂化金属

卤化物闪烁体得到了大量的开发和研究, 已经取得了显著的进展。本文将零维金属卤化物按照金属卤素多面体中的中心阳离子进行分类, 包括锰基、锡基、铋基和铜基杂化卤化物闪烁体, 概述了零维无铅杂化金属卤化物闪烁体的最新研究进展, 并汇总了截至目前所有零维无铅杂化金属卤化物闪烁体的 X 射线闪烁性能的重要参数(表 1)。通过对比表 1 可以发现, 杂化锰基卤化物闪烁体因发光来源于 Mn^{2+} 的 d-d 禁戒跃迁, 导致其发光衰减时间普遍较长, 其中杂化氯化锰闪烁体衰减时间最长可达 ms 量级。相比之下, 大部分杂化铜基或铋基卤化物发光来源于特征 STEs 发射, 因此其衰减时间较短, 一般为百 ns 至 μs 量级。大部分的无铅杂化金属卤化物都具有较低的检测限, 但对比 X 射线成像分辨率发现, 目前已报道的杂化无铅金属卤化物闪烁体中具有最高分辨率(约 25 lp $\cdot\text{mm}^{-1}$)的材料仍来源于闪烁单晶。

表 1 已报道零维无铅杂化金属卤化物闪烁体的闪烁性能参数汇总

Table 1 Summary of scintillation performance parameters of reported 0D lead-free hybrid metal halide scintillators

Material	Fluorescence decay time/ μs	Light yield / (photons $\cdot\text{MeV}^{-1}$)	Detection limit / (nGy $\cdot\text{s}^{-1}$)	Spatial resolution / (lp $\cdot\text{mm}^{-1}$)	Ref.
$(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$	318.0	80000	72.8	1.6	[54]
$(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{MnBr}_4$	442.5	24400	24.2	5.0	[55]
$(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{MnBr}_4$	247.0	15400	—	—	[56]
$(\text{TBA})_2\text{MnCl}_4$	2030.0	21000	381.0	5.6	[57]
$(\text{TEA})_2\text{MnCl}_4$	3830.0	12000	664.0	—	[57]
$(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P})_2\text{MnBr}_4$	330.0	32000	17.9	4.4	[58]
$(\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$	331.0	32000	288.0	—	[59]
$(\text{Gua})_2\text{MnCl}_4$	1700.0	7000	145.3	8.0	[60]
$(\text{TBA})_2\text{MnBr}_4$	445.0	68000	63.3	15.4	[62]
TEA_2MnI_4	57.6	26300	10.1	25.0	[63]
$(2\text{-DMAP})_2\text{MnBr}_4$	244.6	22000	9.5	25.0	[64]
$(\text{ETP})_2\text{MnBr}_4$	295.0	35000	103.1	13.4	[65]
$(\text{HTPP})_2\text{MnBr}_4$	307.0	8600	185.0	10.0	[66]
$\text{HTP}_2\text{MnBr}_4$	318.1	38000	1300.0	17.3	[67]
$\text{TPP}_2\text{MnBr}_4$	265.0	78000	8.8	15.7	[68]
$(\text{PPN})_2\text{SbCl}_5$	4.1	49000	191.4	—	[72]
$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$	2.7	44000	16.3	8.2	[73]
$\text{Gua}_3\text{SbCl}_6$	2.5	2000	—	—	[74]
$(\text{TBA})\text{CuBr}_2$	232.1	24000	—	3.0	[76]
$\text{TEA}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$	58.0	7600	—	—	[77]
$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCuBrI}$	2.2	25000	40.4	5.6	[79]
$[\text{BAPMA}]\text{Cu}_2\text{Br}_5$	50.2	40000	74.0	15.8	[80]
$[\text{ETPP}]\text{CuBr}_2$	2.8	58000	453.0	19.6	[81]
$[\text{BzTPP}]_2\text{Cu}_2\text{I}_4$	1.9	28000	352.0	5.0	[82]
$(R,S-2\text{-mpip})_2\text{Cu}_2\text{I}_6$	7.4	47000	6.5	—	[83]

为了探究结构与性能之间的关联, 本文统计了目前报道的大多零维无铅杂化金属卤化物闪烁体的 PLQY

和金属中心离子间距对光产额的影响[图 12(a)]。结果表明: 首先, PLQY 和光产额呈现明显的正相关性, 通

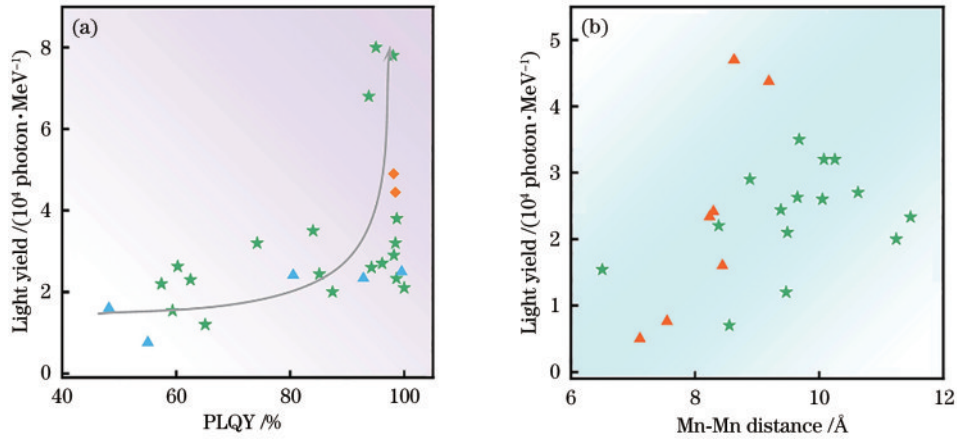


图 12 零维无铅杂化卤化物闪烁体的性能和光产额的关系。(a)已报道的零维杂化锰基(绿色)、铜基(蓝色)和铋基(橙色)卤化物闪烁体的 PLQY 和光产额的关系图;(b)已报道的零维杂化锰基(绿色)和铜基(橙色)卤化物闪烁体的发光多面体间的距离(M-M)和光产额的关系图

Fig. 12 Relationship between the performance and optical yield of zero dimensional lead-free hybrid halide scintillators. (a) Relationship between PLQY and light yield of reported 0D hybrid Mn-based (green), Cu-based (blue), and Sb-based (orange) halide scintillators; (b) relationship between the distance (M-M) between the luminescent polyhedra and their light yield of reported 0D hybrid Mn-based (green) and Cu-based (orange) halide scintillators

常情况下 PLQY 越高的材料也具有越高的光产额;其次,发光中心多面体之间的最短距离也影响材料的光产额。图 12(b)总结了杂化铜基和锰基闪烁体中发光多面体之间的最短距离和光产额的关系,从中可以看出,随着多面体之间距离的增加,杂化铜基闪烁体的光产额也有所提高,这可能由于大部分零维杂化铜基闪烁体的发光都来源于 STEs 发射,随着发光中心之间距离的增大,其晶格更加松散和柔软,导致激发态更局域化,激子-声子耦合更强。而且由于有机配体的介电束缚,通常杂化卤化物具有较高的激子结合能,阻止了激发能的传递和激子的迁移,从而使得限域效应增强,进而形成更强的 STEs 发光,进而提升光产额^[84]。而杂化锰基闪烁体的发光主要来源于晶体结构中多面体 Mn^{2+} 的 d-d 跃迁发光,较大的 Mn-Mn 距离有效抑制了 Mn^{2+} 中心之间由偶极子-偶极子相互作用和对称定向自旋交换相互作用产生的能量转移,较短的距离由于更易发生能量转移,从而导致非辐射能量耗散,使得 PLQY 一般较低^[53,85]。因此,如图 12(b)所示,具有合适 Mn-Mn 距离(约 9~11 Å 之间)的杂化锰基闪烁体的光产额最高。

零维无铅杂化金属卤化物兼具优异的发光性能,以及高稳定性、低温简便制备等特性,使其作为高性能闪烁体在辐射探测领域受到越来越多的关注,展现出了其在 X 射线探测和成像应用中的巨大研究价值,部分性能指标(如检测限、空间分辨率等)已优于现阶段商用闪烁材料。此外,零维杂化无铅金属卤化物因组分(有机阳离子和中心金属阳离子)和结构(金属卤素多面体构型)的多样性也为今后设计综合性能更为优异的 X 射线闪烁体材料提供了极大可能。然而,零维杂化无铅金属卤化物闪烁体的未来发展仍面临许多挑

战和机遇。

1) 高性能零维杂化金属卤化物闪烁体的设计原理尚不清楚。虽然已经开发和研究了大量零维杂化金属卤化物闪烁体,但是这类材料的合成主要依赖于试错法。零维杂化金属卤化物中相邻金属卤化物多面体被有机阳离子完全间隔,有机阳离子半径的大小直接决定了金属卤化物多面体间距。以报道的零维结构杂化 $(C_4N_2H_{14}X)_4SnX_6$ ($X=Br, I$) 和全无机 Cs_4PbBr_6 为例^[84],如图 13 所示,与全无机 Cs_4PbBr_6 相比,大空间阻碍的有机阳离子通常使材料的晶格更加疏松和柔软,激子弛豫效应增强,进而产生大的斯托克斯位移和弱的自吸收,同时也有利于减弱发光多面体之间的能量传递,这都将抑制激子迁移,降低本征缺陷俘获和非辐射重组的概率,从而使得杂化金属卤化物具有更高的发光效率。而基于图 12(b)可知,金属卤素多面体中 Mn-Mn 间距也并非越大越好,若间距过大,将导致非辐射能量的耗散增加,使得材料的发光减弱。因此有必要建立合理的设计理论来指导这些闪烁材料的合成。此外,机器学习在海量数据处理和参数拟合方面发挥了重要的作用,经过模型拟合后的预测能力在材料化学设计研究中具有指导意义。而且,目前机器学习已被用于预测金属卤化物钙钛矿的结构和电子性质^[86-87],在预测碘化铅基钙钛矿维度的方法上也取得了一些进展^[88]。因此,在未来的工作中,可以使用机器学习辅助的方法尝试去预测杂化金属卤化物闪烁体的维度和设计新型晶体结构,这将大大提高零维杂化金属卤化物 X 射线闪烁体新材料开发的效率。

2) 零维杂化金属卤化物闪烁体块状单晶的制备工艺有待优化。单晶通常被认为是体现晶体材料性能极限的理想载体,在一些光电器件应用中也需高质

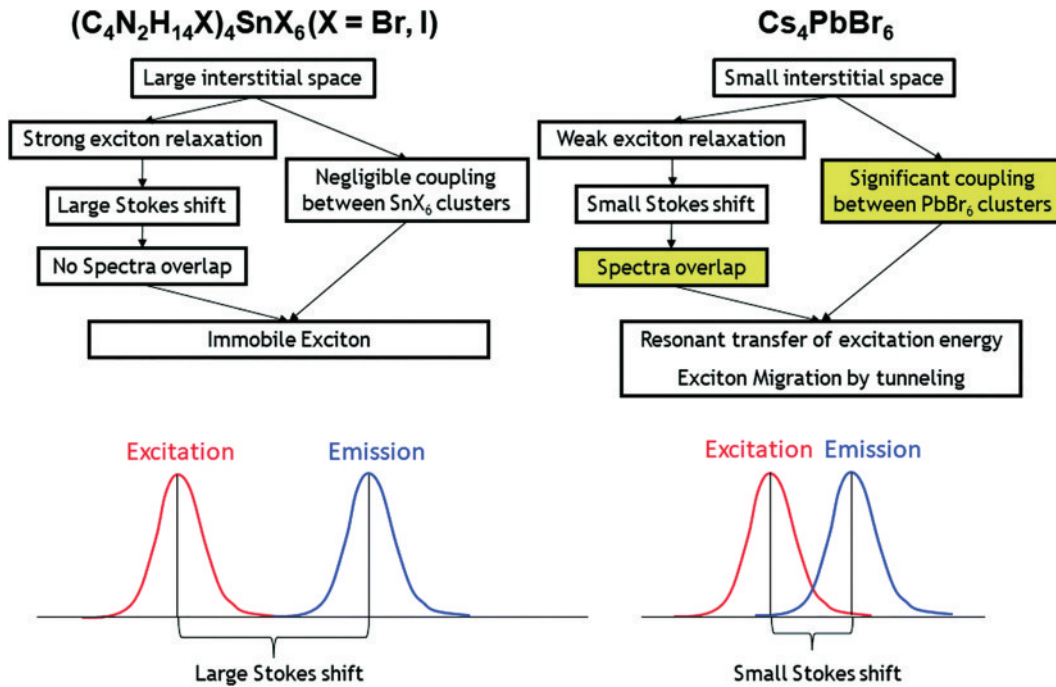


图 13 $(C_4N_2H_{14}X)_4SnX_6$ ($X = Br, I$) 中激子不迁移和 Cs_4PbBr_6 中激子迁移的机理示意图^[84]

Fig. 13 Illustration of the mechanisms that lead to the immobile excitons in $(C_4N_2H_{14}X)_4SnX_6$ ($X = Br, I$) and the mobile excitons in Cs_4PbBr_6 ^[84]

量的块状晶体。但采用目前传统的溶液法,如缓慢蒸发法、降温结晶法和反相溶剂扩散法等,制备的零维杂化金属卤化物大多为多晶粉末或小块不规则晶体,且重复性差,这对其性能的准确评估和后续实际应用造成了很大的困难。此外,目前大多报道只关注了材料的性能,很少进行零维杂化金属卤化物材料的溶液法晶体生长机理研究。三维杂化铅基钙钛矿半导体由于其光电子器件中的卓越性能而引起了极大的关注,如 $CH_3NH_3PbX_3$ 晶体,这些铅基钙钛矿的溶液生长机理和制备方法已经得到了大量的研究^[89-91]。通过借鉴杂化铅基钙钛矿的溶液法制备经验,结合溶液法单晶生长理论,详细、深入地探究溶液法晶体生长过程中溶剂的选择、前驱体溶液的浓度、蒸发或扩散速率、原料投料比等关键工艺参数对单晶质量和性能的影响,进而优化制备工艺,有望制备出高质量、大尺寸零维杂化闪烁体块状单晶。这也是推动零维杂化金属卤化物闪烁体单晶实用化的重要方向。

3) X射线成像屏的制备方法和工艺有待优化。X射线成像分辨率受闪烁屏的影响很大,研究表明,目前大部分零维杂化无铅卤化物闪烁屏主要采用粉末与聚合基质物理共混的传统工艺来制备大面积闪烁屏,面临粉末团聚、发光不均匀、透明度差、光散射严重等一系列不可避免的问题,导致其空间分辨率较低,只限于实验验证方面,距离实际应用还有很远的要走。近期,基于零维杂化锰基卤化物开发的微晶玻璃和透明陶瓷闪烁屏制备技术为其实际应用开辟了新的道路,制备的高透明、大面积闪烁屏虽可以满足目前 X射

线成像应用的要求,但其性能不尽如人意,与闪烁单晶相比还存在较大差距,因此未来需要对当前闪烁屏制备的关键工艺参数进行深入机理研究以及进一步开发新型闪烁屏制备方法。此外,这些低成本、可扩展、高重复性的闪烁屏制备技术的普适性还有待进一步验证,以期在其他杂化金属卤化物中得到显著发展,这对于高性能零维杂化金属卤化物闪烁屏的发展具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Röntgen W C. On a New kind of rays[J]. Science, 1896, 3(59): 227-231.
- [2] Wang Y M, Li M, Chai Z F, et al. Perovskite scintillators for improved X-ray detection and imaging[J]. Angewandte Chemie, 2023, 135(38): 202304638.
- [3] Hong Z Z, Chen Z W, Chen Q S, et al. Advancing X-ray luminescence for imaging, biosensing, and theragnostics[J]. Accounts of Chemical Research, 2023, 56(1): 37-51.
- [4] Gan N, Zou X, Dong M Y, et al. Organic phosphorescent scintillation from copolymers by X-ray irradiation[J]. Nature Communications, 2022, 13: 3995.
- [5] Wei H T, Huang J S. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1066.
- [6] Basiricò L, Ciavatti A, Fraboni B. Solution-grown organic and perovskite X-ray detectors: a new paradigm for the direct detection of ionizing radiation[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(1): 2000475.
- [7] Haruta Y, Kawakami M, Nakano Y, et al. Scalable fabrication of metal halide perovskites for direct X-ray

- flat-panel detectors: a perspective[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(12): 5323-5333.
- [8] 武蕊, 范东海, 康阳, 等. 半导体辐射探测材料与器件研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(10): 1813-1829.
Wu R, Fan D H, Kang Y, et al. Research progress on semiconductor materials and devices for radiation detection[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(10): 1813-1829.
- [9] Wang Q, Nikl M, Cheng S L, et al. Undoped and Tl-doped Cs₃Cu₂I₅ thin films as potential X-ray scintillators[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2021, 15(11): 2100422.
- [10] Li S G, Xie X Y, Xiong J, et al. Review: perovskite X-ray detectors (1997-present)[J]. *Crystals*, 2022, 12(11): 1563.
- [11] Nagarkar V V, Gupta T K, Miller S, et al. Structured CsI(Tl) scintillators for X-ray imaging applications[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1998, 45(3): 492-496.
- [12] Tian Y, Cao W H, Luo X X, et al. Preparation and luminescence property of Gd₂O₃:Tb X-ray nanophosphors using the complex precipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 433(1/2): 313-317.
- [13] Wang S, Chen H Y, Jin Z W. Metal halides based flexible X-ray detectors[J]. *Advanced Sensor Research*, 2023, 2(2): 2200041.
- [14] Liu L L, Li W J, Pan W T, et al. Solvent co-assembly in lead-free perovskite scintillators for stable and large-area X-ray imaging[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(30): 15990-15998.
- [15] Mykhaylyk V B, Kraus H, Saliba M. Bright and fast scintillation of organolead perovskite MAPbBr₃ at low temperatures[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(8): 1740-1747.
- [16] Haruta Y, Ikenoue T, Miyake M, et al. Fabrication of CsPbBr₃ thick films by using a mist deposition method for highly sensitive X-ray detection[J]. *MRS Advances*, 2020, 5(8): 395-401.
- [17] Heo J H, Shin D H, Park J K, et al. High-performance next-generation perovskite nanocrystal scintillator for nondestructive X-ray imaging[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(40): 1801743.
- [18] Meng H X, Zhu W J, Li F Y, et al. Highly emissive and stable five-coordinated manganese(II) complex for X-ray imaging[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, 15(11): 2100309.
- [19] Wei J H, Yu Y W, Luo J B, et al. Bright cyan-emissive copper(I)-halide single crystals for multi-functional applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(16): 2200724.
- [20] Ma Z Z, Wang L T, Ji X Z, et al. Lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives as an environmentally friendly emitter for light-emitting device applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(14): 5517-5530.
- [21] Saporov B, Mitzi D B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [22] Zhou Y Y, Chen W. Hybrid organic-inorganic halide perovskites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 128(20): 3-6.
- [23] Li M Z, Xia Z G. Recent progress of zero-dimensional luminescent metal halides[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(4): 2626-2662.
- [24] Han Y, Cheng X H, Cui B B. Factors influencing self-trapped exciton emission of low-dimensional metal halides[J]. *Materials Advances*, 2023, 4(2): 355-373.
- [25] Wu Y, Feng J S, Yang Z, et al. Halide perovskite: a promising candidate for next-generation X-ray detectors[J]. *Advanced Science*, 2022, 10(1): 2205536.
- [26] Zhou Y, Chen J E, Bakr O M, et al. Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 739-768.
- [27] Jana A, Cho S, Patil S A, et al. Perovskite: scintillators, direct detectors, and X-ray imagers[J]. *Materials Today*, 2022, 55: 110-136.
- [28] Maddalena F, Tjahjana 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.
- [29] Iniewski K. *Advanced X-ray detector technologies*[M]. Iniewski K. Cham: Springer International Publishing, 2022: 40-60.
- [30] Wu H D, Ge Y S, Niu G D, et al. Metal halide perovskites for X-ray detection and imaging[J]. *Matter*, 2021, 4(1): 144-163.
- [31] Wang B Q, Yang X, Chen S, et al. Flexible perovskite scintillators and detectors for X-ray detection[J]. *iScience*, 2022, 25(12): 105593.
- [32] He X Y, Deng Y, Ouyang D, et al. Recent development of halide perovskite materials and devices for ionizing radiation detection[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(4): 1207-1261.
- [33] Ronda C, Wiczorek H, Khanin V, et al. Review: scintillators for medical imaging: a tutorial overview[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2015, 5(1): R3121-R3125.
- [34] Moszynski M, Kapusta M, Mayhugh M, et al. Absolute light output of scintillators[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1997, 44(3): 1052-1061.
- [35] Podowitz S R, Gaumé R M, Hong W T, et al. Fabrication and properties of translucent SrI₂ and Eu: SrI₂ scintillator ceramics[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, 57(6): 3827-3835.
- [36] Li X M, Hu X D, Li C K, et al. Are inorganic lead halide perovskite nanocrystals promising scintillators?[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(7): 2996-3004.
- [37] 许少鸿. 固体发光[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
Xu S H. *Luminescence of solid*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011.
- [38] Wang Z H, Dujardin C, Freeman M S, et al. Needs, trends, and advances in scintillators for radiographic imaging and tomography[J]. *IEEE Transactions on*

- Nuclear Science, 2023, 70(7): 1244-1280.
- [39] Tsoumpas C. Why ultrafast is ultra-good[J]. Physics World, 2020, 33(6): 41-44.
- [40] 杨帆, 任国浩. 超快闪烁晶体研究进展[J]. 量子电子学报, 2021, 38(2): 243-258.
Yang F, Ren G H. Development of ultrafast scintillation crystals[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2021, 38(2): 243-258.
- [41] Shevelev V S, Ishchenko A V, Vanetsev A S, et al. Ultrafast hybrid nanocomposite scintillators: a review[J]. Journal of Luminescence, 2022, 242: 118534.
- [42] Wibowo A, Sheikh M A K, Diguna L J, et al. Development and challenges in perovskite scintillators for high-resolution imaging and timing applications[J]. Communications Materials, 2023, 4: 21.
- [43] 马文博, 匡翠芳, 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 Optica Sinica, 2022, 42(17): 1704002.
- [44] 王育华, 冯鹏, 丁松松, 等. 长余辉材料的设计及机理研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(3): 5-17.
Wang Y H, Feng P, Ding S S, et al. Progress in the design and mechanism of long-persistent luminescence materials[J]. Materials Reports, 2023, 37(3): 5-17.
- [45] Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2016, 809: 130-139.
- [46] Samei E, Flynn M J, Reimann D A. A method for measuring the presampled MTF of digital radiographic systems using an edge test device[J]. Medical Physics, 1998, 25(1): 102-113.
- [47] Wollesen L, Riva F, Douissard P A, et al. Scintillating thin film design for ultimate high resolution X-ray imaging [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(24): 9257-9265.
- [48] Lin H R, Zhou C K, Tian Y, et al. Low-dimensional organometal halide perovskites[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(1): 54-62.
- [49] Vasileiadou E S, Kanatzidis M G. Structure-property relationships and idiosyncrasies of bulk, 2D hybrid lead bromide perovskites[J]. Israel Journal of Chemistry, 2021, 61(11/12): 782-817.
- [50] Smith M D, Jaffe A, Dohner E R, et al. Structural origins of broadband emission from layered Pb-Br hybrid perovskites[J]. Chemical Science, 2017, 8(6): 4497-4504.
- [51] Han K, Jin J C, Su B B, et al. Molecular dimensionality and photoluminescence of hybrid metal halides[J]. Trends in Chemistry, 2022, 4(11): 1034-1044.
- [52] 苏彬彬, 夏志国. 新兴零维金属卤化物的光致发光与应用研究进展[J]. 发光学报, 2021, 42(6): 733-754.
Su B B, Xia Z G. Research progresses of photoluminescence and application for emerging zero-dimensional metal halides luminescence materials[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42(6): 733-754.
- [53] Mao L L, Guo P J, Wang S X, et al. Design principles for enhancing photoluminescence quantum yield in hybrid manganese bromides[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(31): 13582-13589.
- [54] 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]. Nature Communications, 2020, 11: 4329.
- [55] Jiang T M, Ma W B, Zhang H, et al. Highly efficient and tunable emission of lead-free manganese halides toward white light-emitting diode and X-ray scintillation applications[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(14): 2009973.
- [56] Li C, Lai J, Wu D F, et al. Lead-free scintillators based on pyridine manganese halide for X-ray imaging[J]. Journal of Luminescence, 2022, 250: 119130.
- [57] Cao S J, Li C, He P, et al. Ultrahigh photoluminescence quantum yield organic manganese halide scintillator for X-ray imaging[J]. ACS Applied Optical Materials, 2023, 1(2): 623-632.
- [58] Meng H X, Zhu W J, Zhou Z J, et al. High-efficiency luminescent organic-inorganic hybrid manganese(ii) halides applied to X-ray imaging[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(34): 12286-12291.
- [59] Xu T T, Li W, Zhou Z Y, et al. 0D organic manganese (II) bromide hybrids as stable and efficient X-ray scintillator[J]. Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2022, 16(8): 2200175.
- [60] Li W, Zhou Z Y, Wang C, et al. Red-emitting organic-inorganic hybrid manganese(II) halides for X-ray imaging [J]. Advanced Sensor Research, 2023, 2(3): 2200083.
- [61] 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]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(20): 2201028.
- [62] Ma W, Liang D H, Qian Q K, et al. Near-unity quantum yield in zero-dimensional lead-free manganese-based halides for flexible X-ray imaging with high spatial resolution[J]. eScience, 2023, 3(2): 100089.
- [63] Zhang Z Z, Wei J H, Luo J B, et al. Large-area laminar TEA₂MnI₄ single-crystal scintillator for X-ray imaging with impressive high resolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(42): 47913-47921.
- [64] He Z L, Wei J H, Zhang Z Z, et al. Manganese-halide single-crystal scintillator toward high-performance X-ray detection and imaging: influences of halogen and thickness [J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11(18): 2300449.
- [65] Li B H, Xu Y, Zhang X L, et al. Zero-dimensional luminescent metal halide hybrids enabling bulk transparent medium as large-area X-ray scintillators[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(10): 2102793.
- [66] Luo J B, Wei J H, Zhang Z Z, et al. A melt-quenched luminescent glass of an organic-inorganic manganese halide as a large-area scintillator for radiation detection[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(7):

- 202216504.
- [67] Xu Y K, Li Z H, Peng G Q, et al. Organic cation design of manganese halide hybrids glass toward low-temperature integrated efficient, scaling, and reproducible X-ray detector[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(13): 2300216.
- [68] Han K, Sakhatskyi K, Jin J C, et al. Seed-crystal-induced cold sintering toward metal halide transparent ceramic scintillators[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(17): 2110420.
- [69] Li S R, Luo J J, Liu J, et al. Self-trapped excitons in all-inorganic halide perovskites: fundamentals, status, and potential applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(8): 1999-2007.
- [70] Han Y, Yue S J, Cui B B. Low-dimensional metal halide perovskite crystal materials: structure strategies and luminescence applications[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(15): 2004805.
- [71] Morad V, Shynkarenko Y, Yakunin S, et al. Disphenoidal zero-dimensional lead, tin, and germanium halides: highly emissive singlet and triplet self-trapped excitons and X-ray scintillation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(25): 9764-9768.
- [72] He Q Q, Zhou C K, Xu L J, et al. Highly stable organic antimony halide crystals for X-ray scintillation[J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2(6): 633-638.
- [73] Meng H X, Chen B, Zhu W J, et al. Stable organic antimony halides with near-unity photoluminescence quantum yield for X-ray imaging[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, 17(7): 2201007.
- [74] Zaffalon M L, Wu Y, Cova F, et al. Zero-dimensional Ga_3SbCl_6 crystals as intrinsically reabsorption-free scintillators for radiation detection[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(48): 2305564.
- [75] Petrov A A, Fateev S A, Grishko A Y, et al. Optical properties and electronic structure of methylammonium iodocuprate as an X-ray scintillator[J]. *Mendeleev Communications*, 2021, 31(1): 14-16.
- [76] Lian L Y, Wang X, Zhang P, et al. Highly luminescent zero-dimensional organic copper halides for X-ray scintillation[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(29): 6919-6926.
- [77] Bin X S, Wu L S, Liu J X, et al. Fast synthesis of organic copper halide crystals for X-ray imaging[J]. *Crystals*, 2022, 12(12): 1799.
- [78] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(12): 14157-14164.
- [79] Mao P, Tang Y, Wang B H, et al. Organic-inorganic hybrid cuprous halide scintillators for flexible X-ray imaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(19): 22295-22301.
- [80] Liu Y H, Wang N N, Ren M P, et al. Zero-dimensional hybrid cuprous halide of $[\text{BAPMA}]\text{Cu}_2\text{Br}_5$ as a highly efficient light emitter and an X-ray scintillator[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(16): 20219-20227.
- [81] Li D Y, Wu J H, Wang X Y, et al. Reversible triple-mode photo- and radioluminescence and nonlinear optical switching in highly efficient 0D hybrid cuprous halides[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(17): 6598-6611.
- [82] Lin N, Wang R C, Zhang S Y, et al. 0D hybrid cuprous halide as an efficient light emitter and X-ray scintillator [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, 15(16): 20219-20227.
- [83] Song Z X, Jia Z L, Guo X Y, et al. Chirality-racemization strategy toward copper (I) iodide hybrid single-crystalline scintillators for X-ray detection and imaging applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(8): 2203014.
- [84] Han D, Shi H L, Ming W M, et al. Unraveling luminescence mechanisms in zero-dimensional halide perovskites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(24): 6398-6405.
- [85] Morad V, Cherniukh I, Pöttschacher L, et al. Manganese(II) in tetrahedral halide environment: factors governing bright green luminescence[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(24): 10161-10169.
- [86] Yu Y Z, Tan X H, Ning S G, et al. Machine learning for understanding compatibility of organic-inorganic hybrid perovskites with post-treatment amines[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(2): 397-404.
- [87] Lu S H, Zhou Q H, Ouyang Y X, et al. Accelerated discovery of stable lead-free hybrid organic-inorganic perovskites via machine learning[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3405.
- [88] Lyu R Y, Moore C E, Liu T Y, et al. Predictive design model for low-dimensional organic-inorganic halide perovskites assisted by machine learning[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(32): 12766-12776.
- [89] Liao M Q, Xia M L, Xu Y S, et al. Growth mechanism of metal halide perovskite single crystals in solution[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(57): 8758-8768.
- [90] Nayak P K, Moore D T, Wenger B, et al. Mechanism for rapid growth of organic-inorganic halide perovskite crystals[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13303.
- [91] Ma L, Yan Z G, Zhou X Y, et al. A polymer controlled nucleation route towards the generalized growth of organic-inorganic perovskite single crystals[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2023.