

# 光学学报

## 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

马文博, 匡翠方, 刘旭, 杨旸\*

浙江大学光电科学与工程学院现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

**摘要** 无论在直接型还是间接型 X 射线探测领域内, 金属卤化物钙钛矿或类钙钛矿都是一类非常有前景的探测材料。这类新型材料具有优越的性能, 如强 X 射线阻挡能力和低成本优势, 其 X 射线探测研究已经取得了很大进展, 引起了国际上的关注。基于这类材料的 X 射线成像系统也已被成功开发。首先介绍 X 射线探测与成像的基本原理, 总结基于新型金属卤化物半导体和闪烁体的直接型和间接型 X 射线探测与成像的进展, 最后提出一些存在的问题和可能的展望。

**关键词** 探测器; 钙钛矿; X 射线; 闪烁体; 成像系统

中图分类号 O434

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1704002

### Research Progress of X-Ray Detection and Imaging Based on Emerging Metal Halide Semiconductors and Scintillators

Ma Wenbo, Kuang Cuifang, Liu Xu, Yang Yang\*

State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

**Abstract** Halide perovskite and perovskite-like materials have emerged as very promising optoelectronic materials in the field of X-ray detection, including both direct methods and indirect methods. Due to their remarkable performances, such as strong X-ray stopping capacity and cost-effective manufacturing, the research advances of perovskite X-ray detection have achieved significant progress and attracted lots of attention worldwide. Meanwhile, perovskite based X-ray imaging systems have been successfully demonstrated as well. In this review, we will firstly introduce some fundamental principles of X-ray detection and imaging, summarize the advances of X-ray detection and imaging based on novel metal halide semiconductors and scintillators, and finally put forward some issues and outlooks.

**Key words** detectors; perovskite; X-ray; scintillators; imaging systems

## 1 引言

X 射线被广泛应用于工业、安检、医学、科研等领域<sup>[1-5]</sup>, 其穿透能力可实现对物质内部信息的无损探测<sup>[6]</sup>。不同物质对 X 射线的吸收能力不同, 因而穿透物体后 X 射线的强度分布信息能反映物体内部的物质分布。根据实际应用区分, X 射线成像主要包括平板成像和计算机断层扫描(CT)<sup>[7]</sup>。X 射线的电离辐射会损伤遗传物质, 增加被辐射者的风险, 因此高灵敏和低剂量探测是研究 X 射线探测的主要方向<sup>[8]</sup>。探测材料的低性能和高成本是研究中面临的主要制约因素。

探测 X 射线主要有两种思路<sup>[9]</sup>。其中, 利用闪烁

体材料的间接型探测是最主流的方案。闪烁体将 X 射线光子转化为低能可见光子, 然后通过光电探测器来间接探测 X 射线。间接型成像主要受限于较低的闪烁效率和光散射带来的串扰<sup>[10]</sup>。另一种方式是利用半导体材料进行直接型探测, 主要受限于探测材料的灵敏度, 仍未得到大规模应用。

卤化物钙钛矿是一种新型的光电材料, 其卓越的性能使其在太阳能电池、发光二极管(LED)、激光器、光电探测器等光电器件中大放异彩<sup>[11-16]</sup>。近年来, 卤化物钙钛矿凭借其强 X 射线吸收能力、高 X 射线响应灵敏度、优异的载流子传输性能, 以及低成本的溶液制备方法, 也被认为是一类非常有竞争力的 X 射线直接

收稿日期: 2022-06-29; 修回日期: 2022-07-26; 录用日期: 2022-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(62074136)

通信作者: \*yangyang15@zju.edu.cn

型探测材料<sup>[17-19]</sup>。目前基于卤化物半导体的 X 射线直接型成像设备已被成功演示<sup>[20-22]</sup>。此外,钙钛矿闪烁体的研究也取得了很大进展,基于不同发光原理的多个材料体系已经形成了<sup>[23-25]</sup>。本文将分别阐述直接型与间接型 X 射线探测和成像的基本原理,归纳研究进展,提出目前存在的一些问题与可能的研究方向。

## 2 X 射线探测与成像的原理

### 2.1 X 射线与物质相互作用机理概述

X 射线是波长为 0.01~10 nm 的电磁波<sup>[26]</sup>(图 1)。同可见光一样,X 射线光子与物质相互作用时也会发生散射、吸收、折反射、干涉以及衍射等常见的

光学现象<sup>[6]</sup>,在通过对辐射作用于介质产生的电离信号进行探测处理的 X 射线探测器中,主要考虑前两种效应。

X 射线与物质相互作用时发生的散射效应可以分为汤姆孙散射和康普顿散射<sup>[27]</sup>。汤姆孙散射是自由带电粒子对 X 射线的弹性散射,它不会改变 X 射线光子的动能和频率。康普顿散射是一种非弹性散射,入射 X 射线光子的能量会转移到电子,导致散射光子的频率相对于入射光子的频率变低。对于给定的散射角,随着入射 X 射线光子能量的增加,散射变得越来越非弹性,即康普顿散射逐渐主导 X 射线散射<sup>[6]</sup>。图 2 为光电吸收过程示意图。

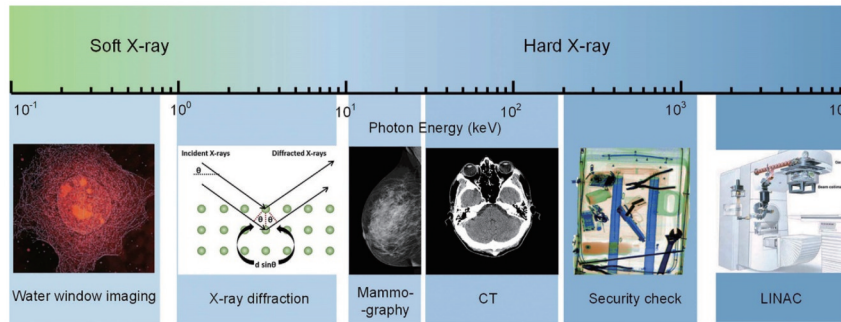


图 1 X 射线的光子能量范围及一些应用<sup>[26]</sup>

Fig. 1 Range of X-ray photon energy and some applications<sup>[26]</sup>

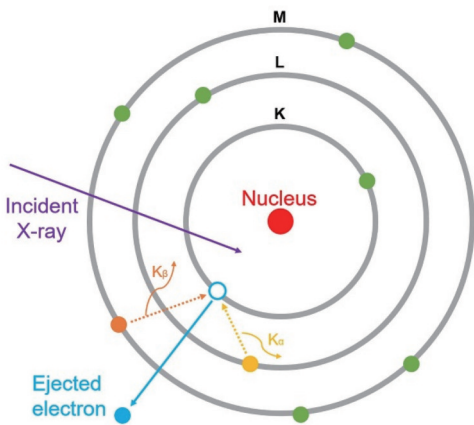


图 2 光电吸收过程示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of photoelectric absorption process<sup>[27]</sup>

物质对 X 射线的吸收效应一般被称为光电吸收,与可见光的吸收有所不同,其过程如图 2 所示。入射的 X 射线光子首先被整个原子直接吸收,X 射线光子的能量将被转移到该原子的内层电子上,此电子会从原子的内层出射,在壳层上形成一个空穴,使原子处于电离化的状态。空穴很快被来自外层的电子填满,同时发射出特征 X 射线光子,其能量等于这两层的电子结合能之差。X 射线的光电吸收可表示为

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

式中: $I$ 为 X 射线初始强度; $I(d)$ 为厚度为  $d$  时的 X 射

线强度; $\mu$ 为线性吸收系数; $d$ 为 X 射线穿透物质的厚度; $\sigma$ 为 X 射线的吸收截面; $\rho$ 为物质密度。吸收截面  $\sigma$  是 X 射线光子能量( $E$ )与原子序数( $Z$ )的函数,可近似表示为

$$\sigma \propto \frac{Z^4}{E^3}. \quad (2)$$

由此可知,光子能量越高的 X 射线的穿透能力越强,而含有重原子的物质则能更有效地衰减 X 射线。这一结论给探测材料提出了相应的要求,即平均原子序数高(含有重元素)和物质密度大的材料更适合吸收 X 射线。

### 2.2 直接型 X 射线探测原理

X 射线的光子能量很高,足以电离各种物质,可以通过测量它对探测材料的电离程度实现直接型探测。直接型 X 射线探测器的常见探测材料有空气<sup>[28]</sup>和半导体。基于半导体的探测器具有辐射吸收性能好、灵敏度高、响应速度快和优秀的光子能量分辨能力,成为了研究的热点<sup>[29]</sup>。X 射线与半导体材料相互作用后,半导体中的电子从价带被激发到高能态,进而通过碰撞电离产生大量的二次电子。这些高能电子及其二次电子会在很短的时间内热弛豫至导带,在半导体内部产生大量电子-空穴对(EHPs)。在半导体两端电极施加偏置电压,便可使这些载流子定向移动,从而产生电信号。如图 3 所示,半导体 X 射线探测器有两种工作模式<sup>[29]</sup>:电流模式和电压模式。前者通常用于基于 X 射线强度的剂量率测量或成像<sup>[30]</sup>,后者用于 X 射线光子计数或 X 射线的能谱分析<sup>[31]</sup>。

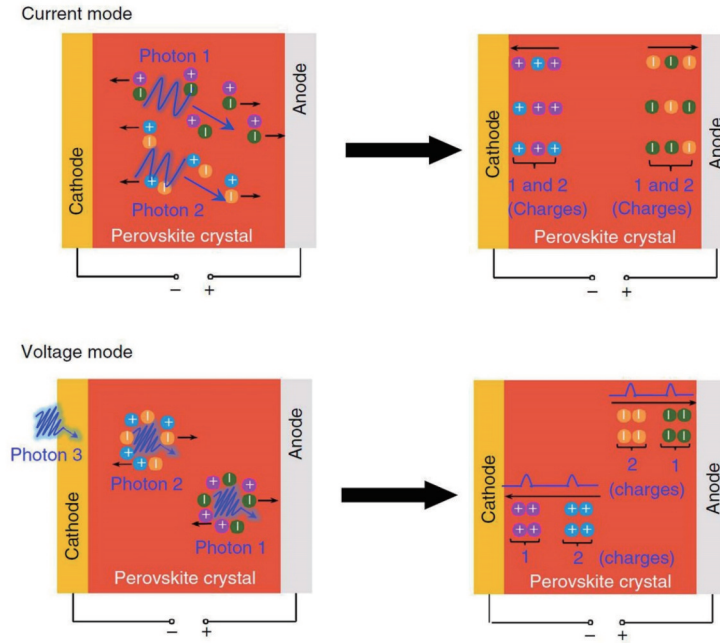


图 3 半导体 X 射线探测器的两种工作模式<sup>[29]</sup>

Fig. 3 Two working modes of semiconductor X-ray detectors<sup>[29]</sup>

直接型 X 射线探测分为三个过程: X 射线的吸收、载流子(即电子-空穴对)的产生和电荷的运输<sup>[9]</sup>。在这些过程中,几个关键参数决定了探测器的性能。在第一个过程中,探测材料的平均原子序数( $Z$ )和密度( $\rho$ )决定了线性吸收系数( $\mu$ ),它表示该材料在单位厚度上的 X 射线吸收能力。图 4 为不同类型钙钛矿与常见 X 射线探测材料的线性吸收系数。为了最大程度地利用 X 射线的能量,也为了尽量降低辐射泄漏的风险,半导体层通常需要足够大的厚度来完全吸收 X 射线。然而,较大厚度的半导体层经常会影响器件性能,也会影响成像质量<sup>[32]</sup>。因此,高  $Z$  值和较大的  $\rho$  能在不影响厚度的同时有效提升材料的 X 射线吸收能力。

在第二个过程中,被吸收的 X 射线能量( $\Delta E$ )产生的自由电荷量( $\Delta Q$ )可以用以下公式计算:

$$\Delta Q = \frac{e\Delta E}{W_{\pm}}, \quad (3)$$

式中: $e$ 是元电荷; $W_{\pm}$ 是EHPs的生成能量,即生成单个EHP所需的辐射能。由此可知, $W_{\pm}$ 应该尽可能低。对于半导体材料而言, $W_{\pm}$ 一般与 $E_g$ 成正比,这意味着较低的 $E_g$ 更有利于载流子的产生。根据克莱因准则,许多晶体半导体的 $W_{\pm} \approx 3E_g$ <sup>[34-35]</sup>。

第三个过程即电荷运输是一个相当复杂的过程,各种因素都会对这一过程产生影响。这一过程的核心参数是载流子迁移率寿命积( $\mu\tau$ ),它表示了载流子在复合(或被缺陷捕获)前单位电场下漂移的平均距离<sup>[30]</sup>。相对于可见光探测器中较薄的光电材料层,X射线探测器中较厚的探测材料层对 $\mu\tau$ 的要求更高,这一参数影响电荷收集效率(CCE),限制了探测器的灵敏度( $S$ ), $S$ 可以表示为

$$S = \frac{\Delta Q\eta}{AD}, \quad (4)$$

式中: $\eta$ 为CCE的值; $A$ 为器件有效面积; $D$ 为射线剂量,与 $\Delta E$ 的大小直接相关。

固然在探测器两端施加更大的电场( $F$ )可以提高其灵敏度,但这并不意味着较大的 $F$ 就一定有利于X射线探测,因为 $F$ 还会影响另一个重要参数——暗电流( $I_d$ )。在实际探测时,为了获得足够的信噪比,探测器的暗电流应尽可能小。暗电流通常由两个因素决定:从电极处注入的载流子和半导体的本征热载子。前者主要由较大的 $F$ 值造成,而后者则与半导体的带隙( $E_g$ )有关。一般来说,带隙较宽的材料暗电流较低,但相应增大的 $W_{\pm}$ 又会使半导体在吸收相同 $\Delta E$ 后产生的 $\Delta Q$ 变小,在一定程度上降低了该材料的本征灵敏度。从上述的分析来看,这些参数相互制约,选择材

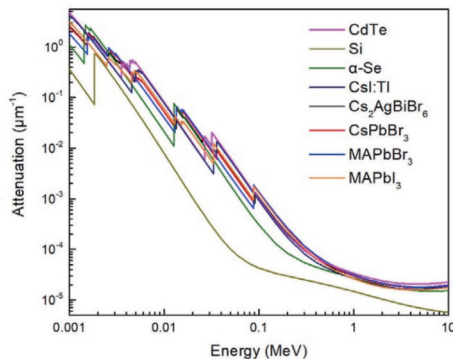


图 4 一些代表性半导体材料的线性吸收系数随 X 射线光子能量的变化<sup>[33]</sup>

Fig. 4 Linear absorption coefficients varying with photon energy for some representative semiconductors<sup>[33]</sup>

料时需要取得平衡或进行取舍,所以很难找到一种完美的 X 射线探测材料。

### 2.3 间接型 X 射线探测原理

X 射线间接型探测的基本过程是:闪烁体将入射的 X 射线光子转化为大量的低能量光子,这些光子随后被后端的光电探测器接收并产生信号<sup>[36]</sup>(图 5)。“闪烁”是“发光”的另一种术语,专用于描述暴露在电离辐射下的材料发光行为。闪烁体是 X 射线间接型探测的核心元件,被广泛应用于医学诊断、工业检验、高能物理研究等领域的辐射检测<sup>[37-39]</sup>。

X 射线闪烁体中的光子转换机制也可分为三个阶段<sup>[36]</sup>(图 6)。第一个阶段是转换阶段,类似 X 射线直接型探测中的前两个过程的整合。在此过程中,闪烁体吸收入射的 X 射线能量,产生高能热电子。热电子将进一步与闪烁体中其他粒子碰撞电离,产生大量二次电子。这个过程将持续到所有热电子及其二次电子都失去足够能量去电离其他原子进而产生新的电子。这些热电子一般通过与声子进行耦合后散失能量,即所谓的热弛豫<sup>[36]</sup>。第一阶段的总时间尺度估计在 1 ps 以内<sup>[40]</sup>。与直接型探测相似的是,闪烁的下一阶段同样被称为载流子的运输,但实际意义并不相同,闪烁体

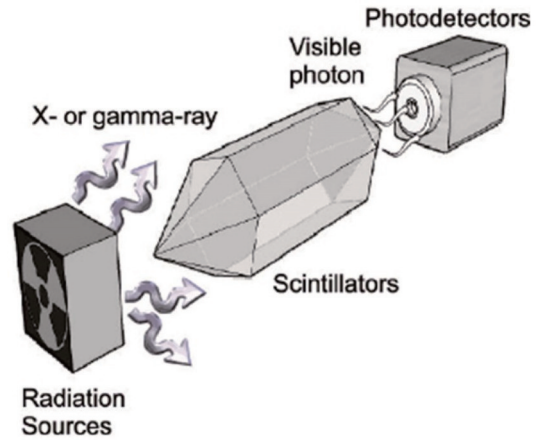


图 5 X 射线间接型探测的基本过程<sup>[36]</sup>  
Fig. 5 Basic process of indirect X-ray detection<sup>[36]</sup>

中的载流子运输意味着载流子向发光中心的迁移。在此过程中,载流子被缺陷捕获,导致能量损失和闪烁发光延迟<sup>[41]</sup>。最后一个阶段是发光,不同种类闪烁体中的载流子在其发光中心处通过各种发光机制发生辐射复合,进而发射光子。

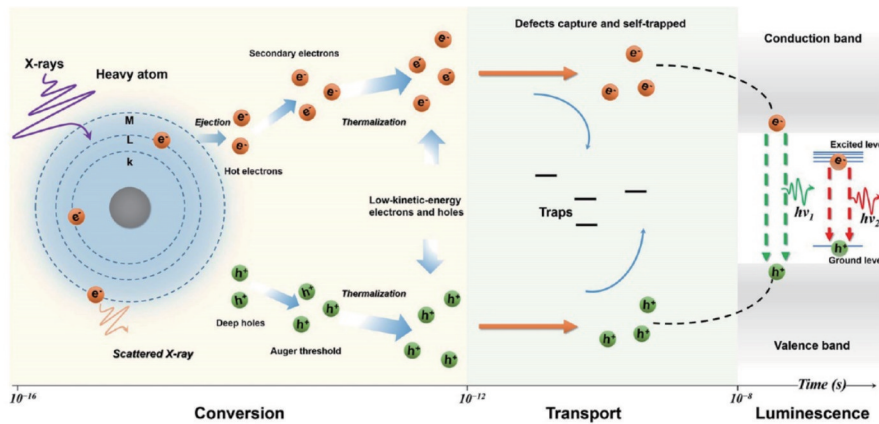


图 6 X 射线间接型探测的三个阶段<sup>[42]</sup>  
Fig. 6 Three stages of indirect X-ray detection<sup>[42]</sup>

由于直接型和间接型 X 射线探测中第一阶段吸收的物理过程相同,所以由原子序数( $Z$ )和物质密度( $\rho$ )决定的线性吸收系数( $\mu$ )也是影响闪烁体性能的一个关键因素。虽然增加闪烁体厚度可以提高 X 射线的吸收效率,但由于闪烁体中光散射导致的横向串扰的影响,闪烁体厚度越大则成像质量越差。因此,线性吸收系数越大,对成像性能越有利。

载流子的运输和发光是两个比较复杂的过程,光产额(LY)是衡量闪烁体在这两个阶段性能表现的重要标准,它被定义为闪烁体吸收每兆电子伏特(MeV)辐射能量后所能发射的光子数量。闪烁体的带隙决定了 LY 的理论极限<sup>[43]</sup>:

$$Y_1 = \frac{10^6 S' Q}{\beta E_g}, \quad (5)$$

式中: $Y_1$ 为 LY 的值; $S'$ 为 EHPs 运输到发光中心的效

率; $Q$ 为发光中心的发光效率; $\beta$ 为常数,约为 2.5,其性质与直接型探测中的  $W_{\pm}$  相似。理想情况下,闪烁体发出的光子可以被后端的光电探测器完全收集,但实际上这是不可能的。闪烁体的自吸收效应是导致闪烁光损耗的主要原因,它严重限制了半导体闪烁体的闪烁效率<sup>[44]</sup>。另一方面,闪烁体的几何形状也会通过影响其内部反射、散射、波导等现象,进而产生光损耗<sup>[36]</sup>。

闪烁体的快速响应是 X 射线计算机断层扫描(CT)应用的一个基本要求<sup>[45]</sup>,包括短衰减时间( $\tau$ )和低余辉。短的衰减时间使闪烁体能够与 CT 系统的高采样频率( $10^4$  Hz 以上)相匹配,低余辉则可以减小镰状伪影对 CT 图像的不利影响。此外,闪烁体的稳定性和线性响应度也影响着闪烁体的实际应用。

## 2.4 直接型和间接型 X 射线成像原理

平板 X 射线成像仪 (FPXI) 是最常见的直接型 X 射线成像系统<sup>[30]</sup>, 目前主要在乳房摄影术中有所应用。FPXI 的基本结构是通过在薄膜晶体管 (TFT) 阵列上

制备 X 射线探测材料, 然后在其表面蒸镀公共电极来制备的, 因此每个像素都等同于一个独立的光电导型 X 射线探测器 (图 7)。

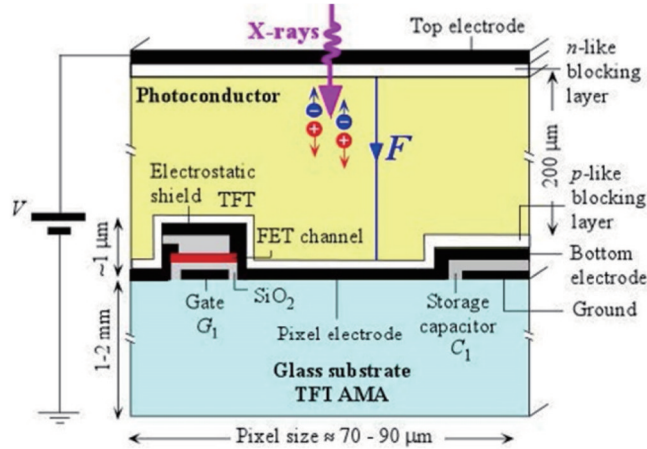


图 7 FPXI 单个像素示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of single pixel of FPXI<sup>[30]</sup>

空间分辨率是 X 射线成像系统的一项重要性能, 可以用调制传递函数 (MTF) 来确定, 表示光学系统对输入信号的调制能力随空间频率变化的函数 (以 lp/mm 为单位)<sup>[21]</sup>。为了比较不同的成像系统的性能, 通常采用 MTF 下降到 0.2 时的空间频率值作为系统的空间分辨率<sup>[46]</sup>。斜边法是测量 MTF 曲线的常用方法<sup>[47]</sup>, 通过对锐利边缘的 X 射线图像 (图 8) 进行处理, 可以得到边缘扩散函数 (ESF) 的信息。然后对 ESF 进行微分, 得到线扩散函数 (LSF), 最后进行傅里叶变换就能推导出 MTF, 关系式如下:

$$F_{MT}(f) = \mathcal{F}[F_{LS}(x)] = \mathcal{F}\left[\frac{dF_{ES}(x)}{dx}\right], \quad (6)$$

式中:  $F_{MT}$ 、 $F_{LS}$  和  $F_{ES}$  分别为 MTF、LSF 以及 ESF 的函数值。由于不存在闪烁体中的光串扰, 直接型 FPXI 成像系统的空间分辨率的理论极限远高于间接型 X 射线成像, 理论上限制空间分辨率的只有像素尺寸。但实际中还有其他一些因素影响 FPXI 的空间分辨率。FPXI 通常只允许 TFT 阵列收集某一特定类型的载流子 (电子或空穴)<sup>[30]</sup>, 而这种类型的载流子如果被缺陷不停地捕获和释放, 就等效于电荷的横向扩散, 这会降低分辨率<sup>[48]</sup>。对于某些材料, K 层荧光再吸收机制也降低了 MTF<sup>[49]</sup>。最后, 载流子的横向扩散甚至漂移也会降低成像分辨率, 特别是在高迁移率半导体材料的 FPXI 中<sup>[21,30,50]</sup>。

事实上, 目前市场上大多数 X 射线成像系统都基于间接探测, 使用闪烁体屏幕与后端的光电探测器组成系统。系统后端采用电荷耦合器件 (CCD) 或互补金属氧化物半导体 (CMOS) 图像传感器的 X 射线相机的结构近年来发展迅速, 其闪烁屏与相机芯片之间有多种耦合方式: 透镜光学系统 [图 9(a)]、光纤板 [图 9(b)] 或是直接在成像芯片上蒸镀闪烁体。如果应用范

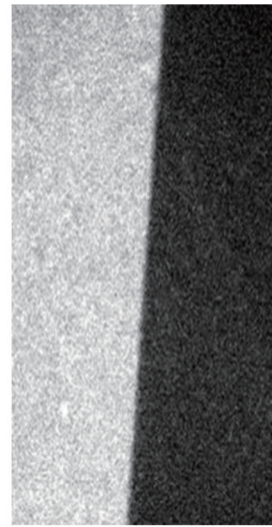


图 8 锐利边缘的 X 射线图像<sup>[51]</sup>

Fig. 8 X-ray image of sharp edge<sup>[51]</sup>

围比较复杂, 那么采用透镜光学系统进行耦合无疑是更加灵活方便的。当光学系统的放大倍数大于 1 时, 成像系统便可以认为是一种 X 射线显微镜。此时, 除光学系统以外, 限制分辨率的主要因素是闪烁屏。当放大倍率小于 1 时, X 射线相机可以突破探测器芯片的总面积限制, 实现更大的成像视场。然而, 通常情况下光学系统的光损耗超过 90%, 很难实现低剂量下的高信噪比成像。与之相反的是采用光纤板耦合或是直接原位集成闪烁体的 X 射线相机, 其能有效降低光损耗, 在应用场景固定的条件下应用更广泛。

图 10 为 X 射线 CT 系统的示意图<sup>[7]</sup>, 其后端光电探测器为光电二极管阵列。由于可以使用低集成度、高灵敏的可见光探测器, CT 对光产额的要求通常低于平板成像, 高稳定性和低余辉更为关键。CT 系统

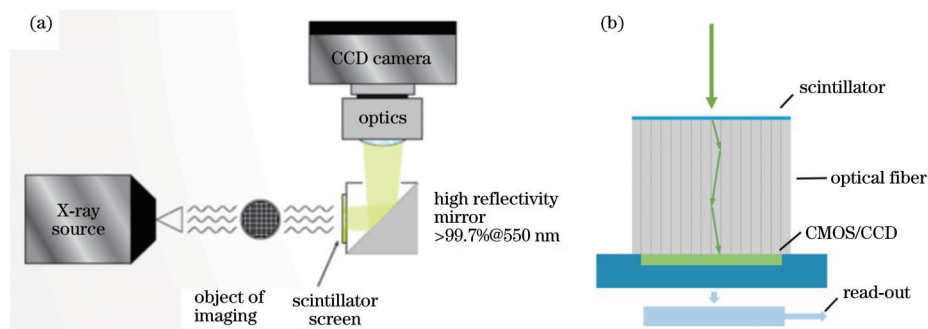


图 9 闪烁体与相机芯片的两种耦合方式。(a)透镜光学系统;(b)光纤板

Fig. 9 Two coupled methods between scintillator screen and camera chip. (a) Optical system of lens; (b) fiber optic plate

在实际操作中仅能容忍低于 0.1% 的光产率波动,否则会影响成像质量<sup>[45]</sup>。CT 系统要求闪烁体在激发停止后 1 ms 余辉小于初始光强的 1/10000。

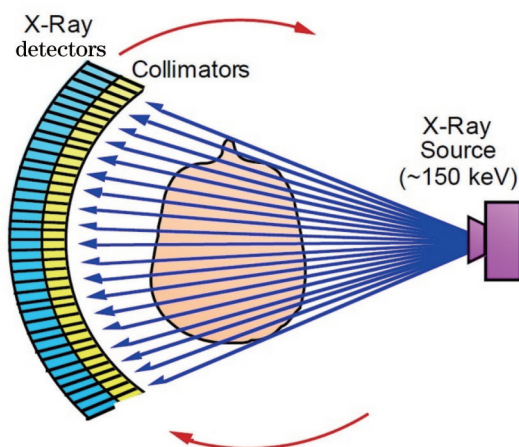


图 10 X 射线 CT 系统示意图<sup>[7]</sup>

Fig. 10 Schematic diagram of X-ray CT system<sup>[7]</sup>

### 3 基于钙钛矿的 X 射线探测与成像

#### 3.1 基于传统半导体的直接型 X 射线探测与成像

自从 van Heerden<sup>[52]</sup>于 1945 年首次将氯化银 (AgCl) 晶体作为辐射探测器进行研究以来,半导体 X 射线探测器取得了很大进展。高纯硅 (Si) 和高纯锗 (Ge) 被广泛应用于 X 射线 (或  $\gamma$  射线) 的能谱测量<sup>[28, 53-56]</sup>。然而,由于 Si 和 Ge 晶体的带隙较窄,以它

们为材料制成的探测器有相当大的热噪声,往往需要搭配笨重的冷却设备,这导致其应用不便<sup>[55]</sup>。与单原子半导体相比,化合物半导体由于可调谐的带隙和高 Z 元素的引入,为直接型 X 射线探测提供了更多的可能性。碲锌镉 (CZT) 是化合物半导体 X 射线探测器的典型材料<sup>[55, 57-58]</sup>。其他基于碘化汞 ( $\text{HgI}_2$ )<sup>[59-61]</sup>、碘化铅 ( $\text{PbI}_2$ )<sup>[60, 62-63]</sup>、氧化铅 ( $\text{PbO}$ )<sup>[32]</sup>、溴化铊 ( $\text{TlBr}$ )<sup>[64-65]</sup> 等半导体材料的 X 射线探测器也实现了良好的性能。

在直接型 X 射线成像方面,目前应用比较成熟的材料是 a-Se。图 11 展示了加拿大 Anrad 公司开发和销售的乳房 X 射线摄影 a-Se FPXI (型号为 AX-2430),以及使用该 FPXI 拍摄的图像。基于其他半导体材料的 X 射线直接型成像也取得了一定进展,但目前大多数仅停留在实验室阶段,面临着制备成本高昂、探测与成像性能差等挑战。

#### 3.2 基于钙钛矿的直接型 X 射线探测与成像

近年来,卤化物钙钛矿 ( $\text{ABX}_3$ , X 为 Cl、Br 或 I) 具有许多有益的特性,基于化合物半导体的直接型 X 射线探测器产生了革命性的发展。首先,卤化物钙钛矿材料体系中常见的元素 Cs、Pb、Bi、Br 和 I 都具有较高的 Z 值,即具有较高的 X 射线吸收效率。同时,卤化物钙钛矿材料的带隙一般较窄,故其  $W_{\pm}$  较小,具有较高的 X 射线灵敏度。此外,钙钛矿材料一般具有出色的电荷传输能力 (即较长的载流子寿命和低陷阱密度),其  $\mu\tau$  远优于常规化合物半导体 X 射线探测器<sup>[66]</sup>。基于溶液法制备的钙钛矿器件除了具有优越的性能外,还有一个显著的优势,即原材料和制造工艺的成本较

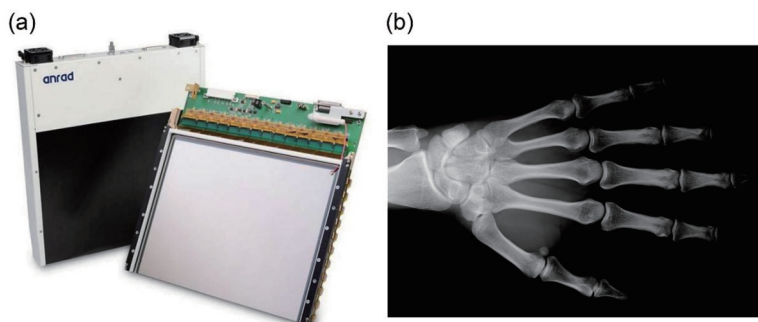


图 11 基于 a-Se 的 X 射线直接型成像<sup>[30]</sup>。(a) AX-2430 型 FPXI;(b) 手部 X 射线照片

Fig. 11 X-ray direct imaging based on a-Se<sup>[30]</sup>. (a) AX-2430 type FPXI; (b) X-ray image of hand

低<sup>[67-68]</sup>, 这为钙钛矿 X 射线探测器的大规模商业化提供了更多的机会。

然而, 由于卤化物钙钛矿众所周知的稳定性问题<sup>[69]</sup>, 其在高温、潮湿等恶劣环境下容易降解, 面对高剂量的辐照(尤其是同步辐射或 X 射线自由电子激光器)时这一过程更会加速。同时, 基于卤化物钙钛矿的闪烁体也可能在高剂量辐射下由于热效应而失效。因此, 卤化物钙钛矿 X 射线探测材料往往需要严格的封装以隔绝水氧, 这样才能在实际应用中保持长时间的稳定性。但是, 卤化物钙钛矿却在辐照后表现出了独特的自愈性质<sup>[70-71]</sup>, 这一点或许可以用浅能级缺陷态导致的缺陷容忍度来解释<sup>[72-73]</sup>。

单晶钙钛矿的许多性能已经远超非晶硒, 并逐步接近单晶 CZT。Dong 等<sup>[74]</sup>成功制备了三卤化物钙钛矿单晶(MAPbI<sub>3</sub>, MA=CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>), 载流子扩散长度大

于 175 μm。单晶的长度约为 10 mm, 厚度约为 3 mm, 如图 12(a)所示。钙钛矿单晶的各种性能预示着其在 X 射线探测领域中的广阔前景。很快就有研究者<sup>[17]</sup>用 MAPbBr<sub>3</sub>单晶制成了具有很高  $\mu\tau(1.2 \times 10^{-2} \text{ cm/V}^2)$  的 X 射线探测器, 该探测器的灵敏度比 a-Se 的 X 射线探测器高 4 倍, 达到了  $2.1 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这项工作引起了许多研究人员的兴趣。该团队的进一步研究<sup>[20]</sup>实现了简单的 X 射线成像, 在溴化 APTES 分子的辅助下实现分子键合, 将 MAPbBr<sub>3</sub>单晶与 Si 晶圆集成在一起, 并在其上蒸镀了 10 pixel 电极[图 12(b)], 通过线扫描的方式拍摄了“N”字母的 X 射线图像[图 12(c)]。也有研究者<sup>[75]</sup>提出了另一种器件结构设计, 通过在 MAPbBr<sub>3</sub>单晶的两端制备电子、空穴传输层, 再蒸镀电极阵列, 从而得到了 PIN 型的二极管阵列并实现 X 射线成像。

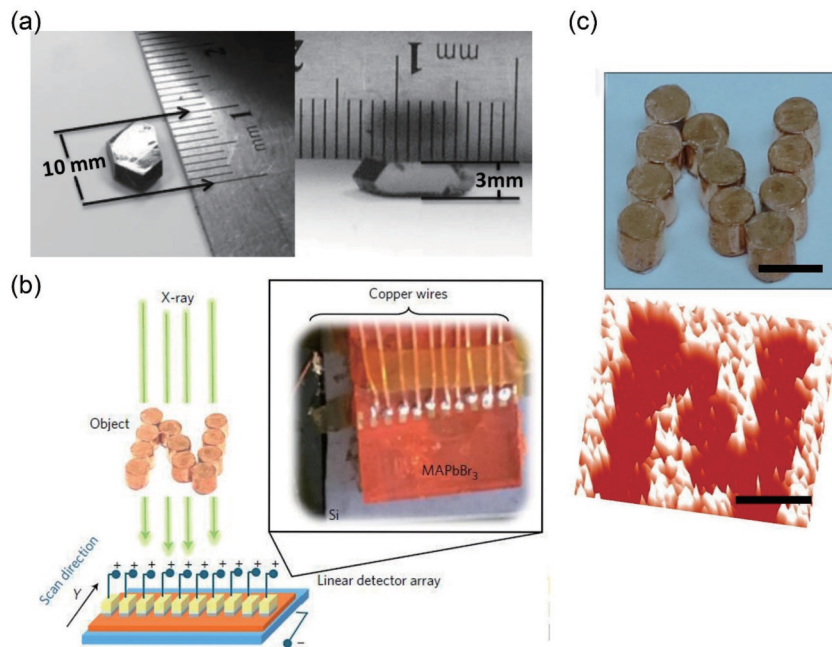


图 12 钙钛矿单晶 X 射线直接型探测与成像。(a) MAPbI<sub>3</sub>单晶<sup>[74]</sup>; (b) MAPbBr<sub>3</sub>单晶与 Si 集成<sup>[20]</sup>; (c) “N”字母 X 射线成像<sup>[20]</sup>  
Fig. 12 X-ray direct detection and imaging based on perovskite single crystal. (a) MAPbI<sub>3</sub> single crystal<sup>[74]</sup>; (b) integration of MAPbBr<sub>3</sub> single crystal and Si<sup>[20]</sup>; (c) X-ray imaging of letter "N"<sup>[20]</sup>

同时, 也有不少研究对基于不同体系钙钛矿材料的 X 射线探测进行了探索。Choy 团队<sup>[76]</sup>发现 MAPbI<sub>3</sub>单晶的形状通常是非矩形十二面体, 这在器件制造中不如 MAPbBr<sub>3</sub>的矩形单晶方便。Huang 等<sup>[77]</sup>利用 A 位阳离子工程改进钙钛矿材料体系, 降低单晶中的电子-声子耦合强度, 增加了材料缺陷形成能, 提高了电荷收集效率。此外, 全无机钙钛矿单晶(如 CsPbBr<sub>3</sub>)的稳定性也引人关注<sup>[78]</sup>, 并基于此制造了铷掺杂 CsPbBr<sub>3</sub>单晶探测器<sup>[79]</sup>、一维 CsPbI<sub>3</sub>单晶探测器<sup>[80]</sup>以及柔性 X 射线探测器<sup>[81]</sup>。由于铅的毒性, 无铅钙钛矿是另一个研究方向, 其中卤化铋(Bi)钙钛矿是最有前景的一种新体系<sup>[82]</sup>。比较典型的材料是 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>双钙钛矿[图 13(a)], 其在 2017 年首次作为 X 射线探测器被报道<sup>[18]</sup>, 具有很低的 X 射线检测限[59.7 nGy/s,

图 13(b)]。Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>双钙钛矿的本征电阻率高, 所以暗电流小、噪声低。然而, 离子迁移和基线漂移是大多数金属卤化物半导体面临的关键问题。有不少研究者围绕此单晶体系进行研究。有人用铋溴氧化物外延钝化层抑制离子迁移<sup>[83]</sup>, 也有人尝试了液氮制冷<sup>[84]</sup>、A 位阳离子工程<sup>[77]</sup>、结晶温度管理<sup>[85]</sup>、晶体结构有序度改进<sup>[86]</sup>等多种方法来提高 X 射线探测性能。此外, 无铅低维卤化物(类)钙钛矿 X 射线探测器<sup>[87]</sup>以其更弱的离子迁移和潜在的各向异性也成为了一个新热点。Zhuang 等<sup>[19]</sup>首先利用 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 二维类钙钛矿单晶进行 X 射线探测, 该晶体的 X 射线响应性能表现出了明显的各向异性, 独特的二维结构也成功抑制了器件噪声。Tang 研究团队<sup>[88]</sup>探索了 (DMEDA)BiI<sub>5</sub> 一维类钙钛矿单晶的 X 射线探测性能, 发现其离子迁移几乎

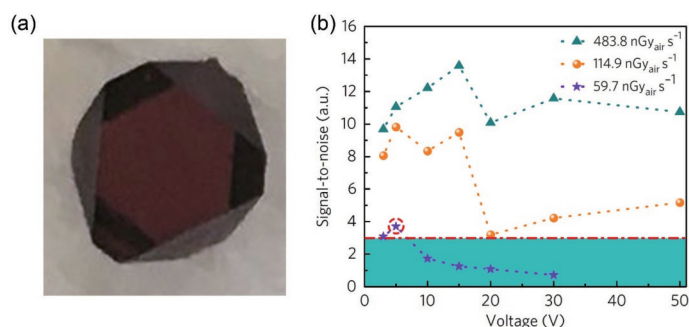


图 13 双钙钛矿单晶 X 射线直接型探测<sup>[18]</sup>。(a) Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 单晶; (b) 最低检测极限测试结果

Fig. 13 X-ray direct detection based on double perovskite single crystal<sup>[18]</sup>. (a) Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> single crystal; (b) test results of lowest detection limit

可以忽略,大大改善了基线漂移问题。Liu 等<sup>[89]</sup>和 Li 等<sup>[90]</sup>分别研究并表征了基于零维钙钛矿单晶 MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 和 FA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 的 X 射线探测器,得到了不错的性能。最近此方向的研究主要集中于全无机零维钙钛矿单晶,包括 Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub><sup>[91]</sup>和 Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub><sup>[92]</sup>等,这些研究不仅保持了其他低维卤化物材料的性能优势,还大幅提升了稳定性。

尽管钙钛矿单晶探测器的性能普遍高于多晶探测器,但多晶钙钛矿更适合用于大面阵 X 射线成像应用。早在 2015 年, Yakunin 等<sup>[22]</sup>就利用一块多晶钙钛矿太

阳能电池[图 14(a)]并通过单点扫描进行 X 射线成像[图 14(b)]。虽然这种成像方式效率低、质量差,但这项工作启发了其他研究人员。Kim 等<sup>[21]</sup>借鉴 a-Se 的 FPXI 设计理念,率先制造出了真正意义上的钙钛矿 FPXI[图 14(c)],并成功实现了大面积低剂量 X 射线成像[图 14(d)]。该工作利用刮涂法制备多晶 MAPbI<sub>3</sub> 探测层,并与 1428 pixel × 1428 pixel (10 cm × 10 cm) 的 TFT 阵列耦合,在低 X 射线剂量率下实现了 3.1 lp/mm 的成像分辨率。这个结果与 a-Se 相差较大,可能源于载流子的横向迁移。

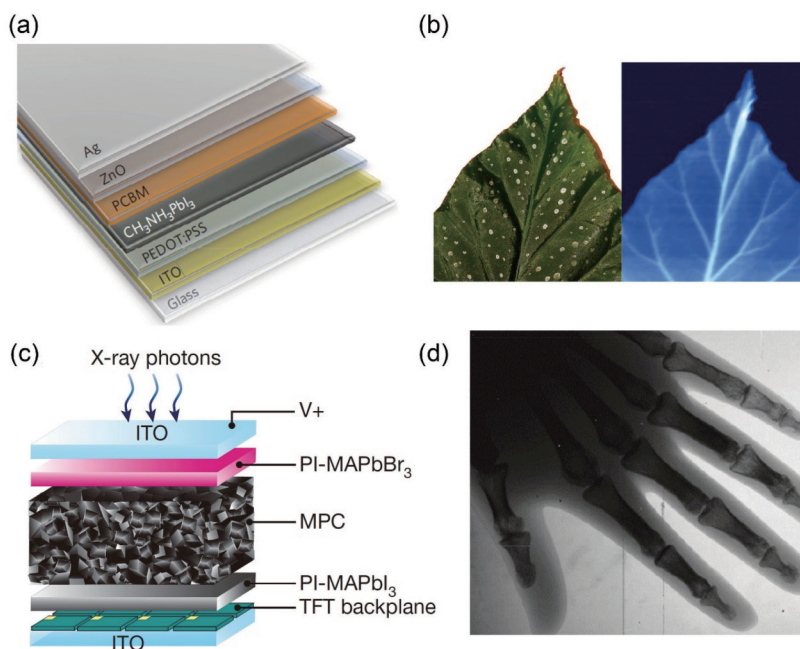


图 14 钙钛矿多晶 X 射线直接型探测与成像。(a) 多晶钙钛矿太阳能电池<sup>[22]</sup>; (b) 树叶 X 射线图像<sup>[22]</sup>; (c) 钙钛矿 FPXI<sup>[21]</sup>; (d) 手部 X 射线图像<sup>[21]</sup>

Fig. 14 X-ray direct detection and imaging based on perovskite polycrystal. (a) Polycrystalline perovskite solar cells<sup>[22]</sup>; (b) X-ray image of leaf<sup>[22]</sup>; (c) perovskite FPXI<sup>[21]</sup>; (d) X-ray image of hand<sup>[21]</sup>

此外, Shrestha 等<sup>[93]</sup>提出了一种机械烧结工艺,制备出了毫米级厚度、结晶度良好的多晶 MAPbI<sub>3</sub> 晶圆[图 15(a)]。后来, Tang 研究团队使用热压法工艺,分别制备了 CsPbBr<sub>3</sub> 准单晶薄膜<sup>[94]</sup>和大面积(直径为 5 cm)的 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 多晶圆片<sup>[83]</sup>[图 15(b)]。前者得

到了高达 55684 μC · Gy<sup>-1</sup> · cm<sup>-2</sup> 的 X 射线灵敏度,后者则通过蒸镀电极阵列实现了初步的 X 射线成像[图 15(c)]。最近, Huang 研究团队<sup>[95]</sup>将钙钛矿多晶灌入多孔膜,制成了大面积柔性 X 射线探测器,并实现了成像。



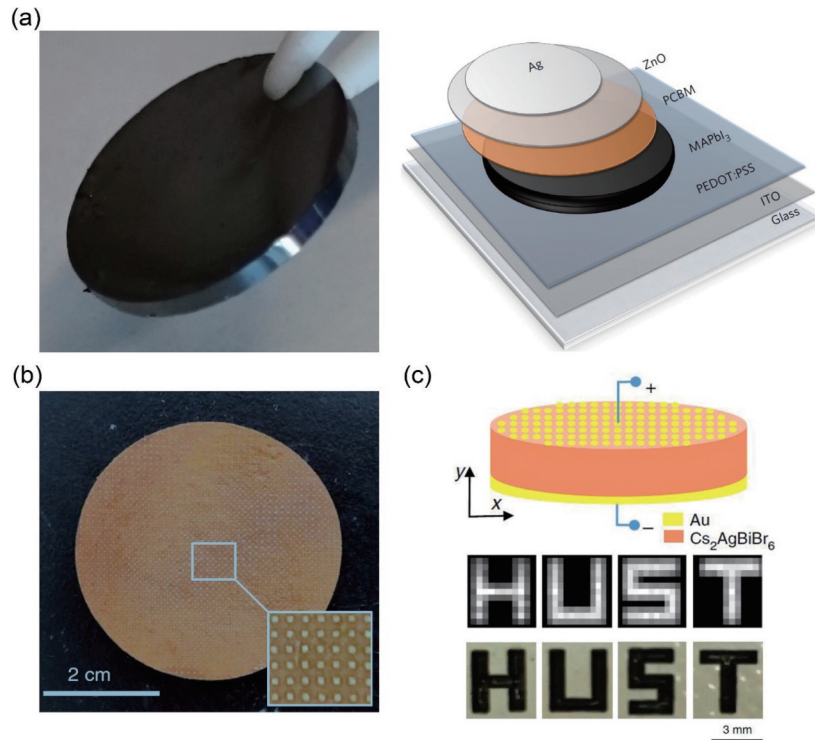


图 15 钙钛矿多晶膜制备工艺。(a)多晶 MAPbI<sub>3</sub>晶圆及探测器结构<sup>[93]</sup>；(b) Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>多晶圆片<sup>[83]</sup>；(c)成像结果<sup>[83]</sup>  
Fig. 15 Manufacturing technique of perovskite polycrystal film. (a) MAPbI<sub>3</sub> polycrystal wafer and structure of detector<sup>[93]</sup>；  
(b) Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> polycrystal wafer<sup>[83]</sup>；(c) imaging results<sup>[83]</sup>

### 3.3 基于传统闪烁体的 X 射线间接型探测与成像

20 世纪末,铯掺杂硫氧化钨(GOS:Tb)荧光粉由于具有较高的光产额和 X 射线吸收效率,与感光胶片搭配后广泛用于高能(150 keV)胸部 X 射线成像[图 16(a)]<sup>[7, 96]</sup>。这种成像系统在胶片的两侧各放置了一块厚荧光屏,在通过三明治式的设计提高 X 射线吸收能力的同时,也保证了一定的成像分辨率。

近年来比较流行的是铯掺杂碘化铯晶体(CsI:Tl)与大面积非晶硅 TFT 阵列的集成化成像系统,由于其具有独特的针状晶体结构[图 16(b)],常用于各种高分辨率 X 射线成像。如图 16(c)所示,采用真空沉积法可以在 TFT 阵列上制备出针状的 CsI:Tl 晶体层<sup>[37]</sup>,即使采用了较大厚度的闪烁层,其特殊的结构仍可通过全内反射抑制闪烁光的横向串扰[图 16(d)],最终实现了约 10 lp/mm 的高分辨率。然而,尽管 CsI:Tl 晶体具有较高的光产额和成像空间分辨率,但其易于潮解的特性<sup>[97]</sup>限制了它大规模商业化的进展。

CT 系统中目前仍在使用的晶体材料是钨酸镉晶体(CdWO<sub>4</sub>),主要用于低端医用 CT 扫描仪,以及各种安检 CT 仪器<sup>[45]</sup>。CdWO<sub>4</sub>晶体具有良好的稳定性和不错的机械性能,可以微加工为二维闪烁体阵列[图 17(a)]。在高端 CT 系统中常用的闪烁体是陶瓷闪烁体,其中往往会掺杂一些稀土元素(镨或者铈)和氟元素以降低余辉<sup>[7]</sup>。

近年来,具有较高发光速率的三价铈离子掺杂闪烁体<sup>[98-99]</sup>和超高光产额的二价铈离子掺杂闪烁体<sup>[37, 100]</sup>,如 LuAG:Ce[图 17(b)]和铈掺杂碘化铯[SrI<sub>2</sub>:Eu,图 17(c)],逐渐开始进入光子计数器或其他

应用领域<sup>[36]</sup>。

### 3.4 基于钙钛矿闪烁体的 X 射线间接型探测与成像

室温下钙钛矿单晶的光产额很低(小于 1000 photon/MeV)<sup>[101-102]</sup>,仅在低温时有不错的光产额<sup>[103]</sup>。有研究认为,钙钛矿单晶在室温下发生了严重的热淬灭,大部分载流子通过非辐射的方式复合,所以光产额很差<sup>[104]</sup>。

Asai 的研究团队<sup>[105-107]</sup>使用量子限域效应制造二维钙钛矿,提高了晶体的激子结合能,减少了热淬灭,创造了各种具有超快响应的“量子闪烁体”。Koshimizu 团队<sup>[108]</sup>进一步发展了这种二维钙钛矿闪烁体,合成出经典的(Phe)<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>[Phe 为 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]晶体,如图 18(a)所示。基于这种闪烁体实现了亚纳秒级别的时间分辨[闪烁体衰减寿命为 7.4 ns,图 18(b)]<sup>[109]</sup>和 14000 photon/MeV 的光产额<sup>[110]</sup>。该团队还讨论了不同有机基团和无机离子对闪烁体性能的影响<sup>[42]</sup>。在二维钙钛矿闪烁体领域,值得一提的材料还有(EDBE)PbCl<sub>4</sub><sup>[101]</sup>、(PEA)<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub><sup>[111]</sup>和(BA)<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub><sup>[112]</sup>等,它们的光产额都可以达到 10000 photon/MeV 以上,且拥有纳秒级的衰减寿命。后来,陆续有研究通过引入氟原子<sup>[113]</sup>、有机基团<sup>[114]</sup>或其他金属离子<sup>[115-119]</sup>改进这些二维钙钛矿闪烁体,取得了一定进展。最近,无铅二维钙钛矿闪烁体也成为了一个新的探索方向,通过用 Sn<sup>2+</sup>替代 Pb<sup>2+</sup>,成功制备了材料<sup>[120]</sup>并基于此演示了成像<sup>[121]</sup>,如图 18(c)所示。

在 2015 年,Protesescu 等<sup>[122]</sup>率先合成出了光致荧光量子效率(PLQY)接近 90% 的全无机钙钛矿纳米晶(CsPbX<sub>3</sub>,X 为卤素),这种材料结构进一步加强了量

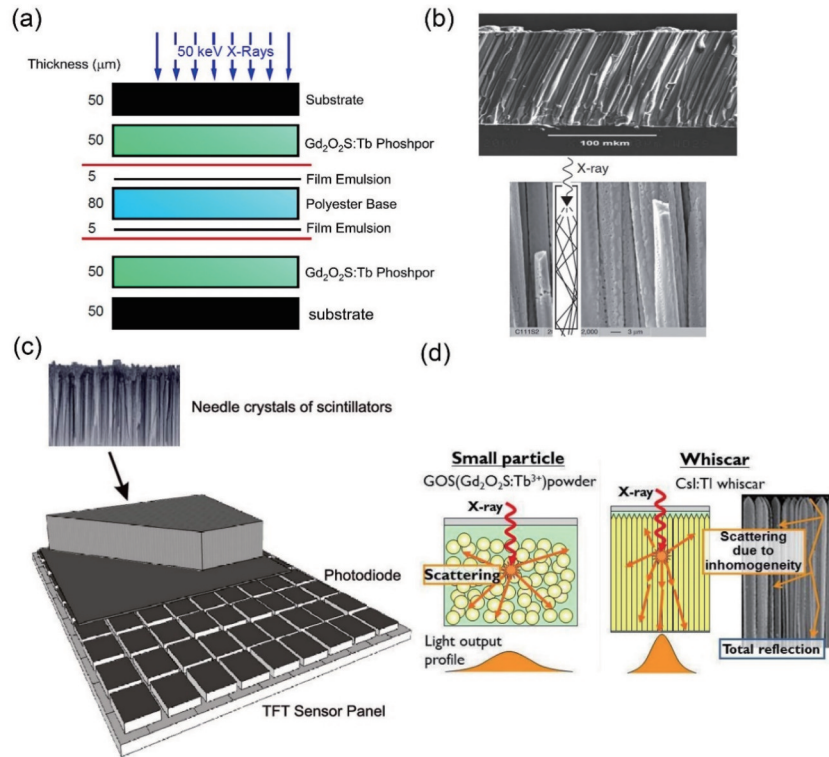


图 16 传统间接型 X 射线成像系统。(a)胸部 X 射线成像系统<sup>[7]</sup>；(b) CsI 针状结构<sup>[37]</sup>；(c) CsI : Tl 晶体蒸发在 TFT 上<sup>[36]</sup>；(d)两类闪烁体中的散射差异<sup>[39]</sup>

Fig. 16 Traditional indirect X-ray imaging system. (a) Chest X-ray imaging system<sup>[7]</sup>; (b) acicular structure of CsI<sup>[37]</sup>; (c) evaporation of CsI : Tl crystals on TFT<sup>[36]</sup>; (d) difference of scattering between two kinds of scintillators<sup>[39]</sup>

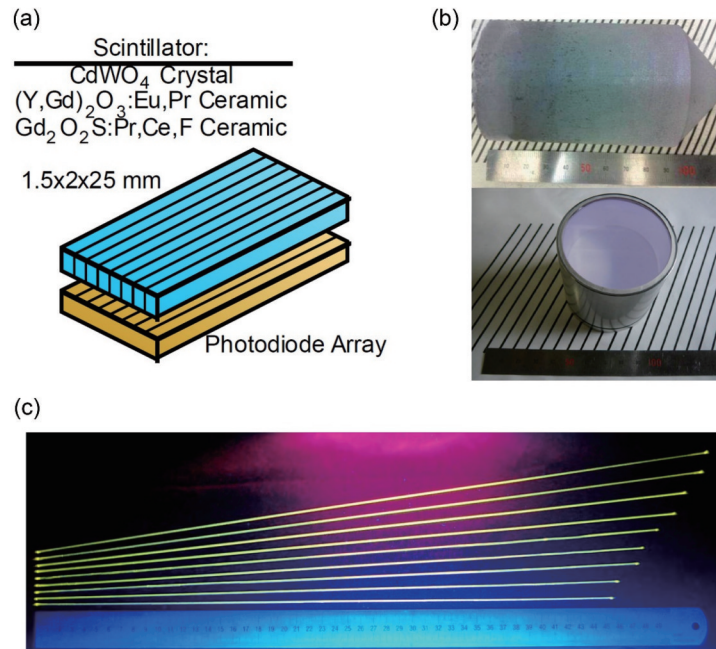


图 17 其他传统闪烁体。(a) CT 系统中的玻璃闪烁体与探测器阵列<sup>[7]</sup>；(b) SrI<sub>2</sub> : Eu 闪烁体<sup>[39]</sup>；(c) LuAG : Ce 闪烁体<sup>[39]</sup>

Fig. 17 Other traditional scintillators. (a) Glass scintillators and detector array in CT system<sup>[7]</sup>; (b) SrI<sub>2</sub> : Eu scintillators<sup>[39]</sup>; (c) LuAG : Ce scintillators<sup>[39]</sup>

子限域效应,其发光速率很高且几乎不发生非辐射复合,成为了非常高效的发光材料。不久,便有研究团队<sup>[23]</sup>看出了这种材料作为闪烁体的前景,研究了用于 X 射线成像的全无机钙钛矿纳米晶 [CsPbX<sub>3</sub>, 图 19

(a)],并制造了初步的间接型 X 射线成像仪 [图 19 (b)]。其中,发射绿光的 CsPbBr<sub>3</sub>表现最佳,很快有研究者<sup>[123]</sup>探索了基于此闪烁体的 X 射线成像性能 [图 19 (c)]。钙钛矿纳米晶闪烁体存在几个不足之处:1)尚

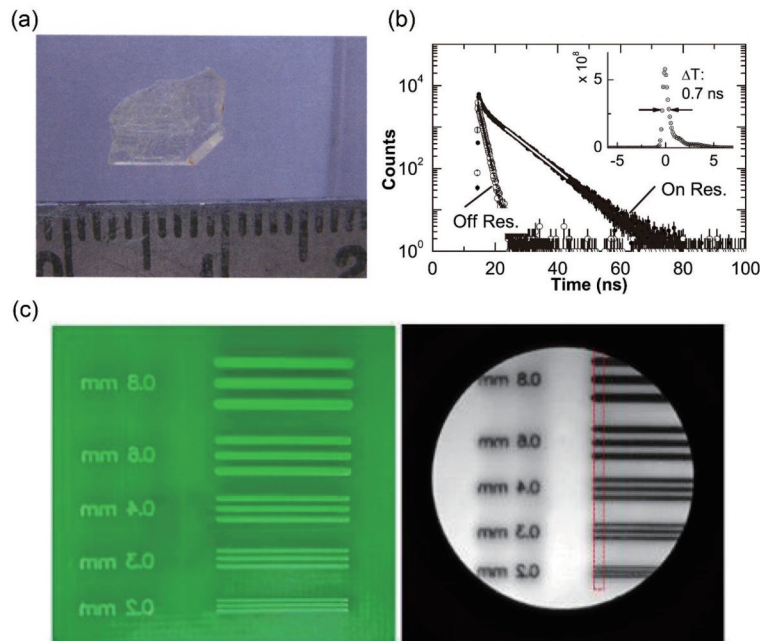


图 18 二维钙钛矿闪烁体。(a)  $(\text{Phe})_2\text{PbBr}_4$  晶体<sup>[108]</sup>; (b) 亚纳秒时间分辨<sup>[109]</sup>; (c) 无铅二维钙钛矿闪烁体的成像演示<sup>[121]</sup>  
Fig. 18 Two-dimensional perovskite scintillators. (a)  $(\text{Phe})_2\text{PbBr}_4$  crystal<sup>[108]</sup>; (b) sub-nanosecond time resolution<sup>[109]</sup>; (c) imaging demonstration of lead-free two-dimensional perovskite scintillators<sup>[121]</sup>

缺乏大面积制备闪烁体薄膜的工艺; 2) 稳定性较差, 在空气遇热遇水性能会降低; 3) 成像分辨率有限, 不透明的厚膜仍是限制整个成像性能的瓶颈。面对这些问题, 后来的研究者陆续给出了解决方案。Zhang 等<sup>[124]</sup>发明了一种高含量  $\text{CsPbBr}_3$  纳米片胶体闪烁体的室温合成方法, 由这种胶体溶液可以很容易地制成均匀的大面积薄膜 ( $8.5 \text{ cm} \times 8.5 \text{ cm}$ ) [图 19(d)]。Cao 等<sup>[24]</sup>设计了一种新的合成方法, 实现了  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的低成本大批量制备, 并通过将  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶嵌入  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  宿主内来提升稳定性 [图 19(e)]。近几年, 在玻璃基质中原位生长的钙钛矿纳米晶<sup>[125-128]</sup>作为 X 射线闪烁体 [图 20(a)] 成为了一种新研究趋势。这种方法既可以大幅提高纳米晶的稳定性 [图 20(b)], 还可以实现很高的成像分辨率 [约  $15 \text{ lp/mm}$ , 图 20(c)]。此外, 还有团队<sup>[129]</sup>将  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶溶解在有机溶剂中, 使用得到的透明溶液进行成像 [图 20(d)], 取得了一定的进展。最近, Wu 等<sup>[130]</sup>通过抽滤法制备了超薄透明的钙钛矿纳米晶闪烁体薄膜, 又通过  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂大幅提升了光产额, 从而实现了分辨率高达  $862 \text{ nm}$  的 X 射线显微成像。

随着研究的不断深入, 有研究者<sup>[131]</sup>意识到了直接带隙钙钛矿闪烁体的一个重要缺陷——自吸收效应。由于钙钛矿纳米晶的发光原理是带间复合, 而且其斯托克斯位移很小 [图 21(a)], 自吸收效应在 LED 等基于纳米级厚度薄膜的应用中尚未明显体现, 但在基于亚毫米级薄膜的 X 射线闪烁体应用中严重影响了光输出。大部分研究<sup>[126]</sup>测得的  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶光产额不足  $10000 \text{ photon/MeV}$ , 有研究<sup>[51]</sup>对比了紫外和 X 射线激发下的  $\text{CsPbBr}_3$  闪烁体, 发现其在 X 射线下的发光较

弱。为了解决这一问题, Li 等<sup>[132]</sup>对不同尺寸的纳米晶进行分层, Gandini 等<sup>[133]</sup>将钙钛矿与有机发光体耦合制成塑料闪烁体 [图 21(b)], 进行下转换发光。但这些方法只能解决长程的重吸收效应, 而无法解决短程的自吸收效应。最近, 有研究团队<sup>[134]</sup>对  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶闪烁体薄膜进行了厚度分析, 寻找了性能最佳的薄膜厚度, 降低了自吸收效应的影响, 在 X 射线吸收、光产额和成像分辨率之间寻找到了一个平衡。

既然基于带间复合发光的闪烁体都或多或少受自吸收效应的影响, 那么寻找基于新发光原理的其他钙钛矿闪烁体也成为了一个研究方向。Hu 等<sup>[135]</sup>报道了一种基于稀土离子轨道电子跃迁发光的双钙钛矿闪烁体 [ $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ , 图 22(a)], 实现了高达  $46600 \text{ photon/MeV}$  的光产额, 但长衰减时间和严重的余辉使其无法应用于 X 射线实时成像或 CT 系统。类似的研究还有利用多元素掺杂制成多模态发光闪烁体<sup>[136]</sup>以及铈掺杂的双钙钛矿闪烁体<sup>[137]</sup>。另一方面, Zhu 等<sup>[25]</sup>报道了基于自陷态激子 (STE) 发光的无铅双钙钛矿闪烁体 [ $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Cl}_6$ , 图 22(b)]。由于斯托克斯位移很大 [图 22(c)], 这种闪烁体的光产额一般都较高, 而且衰减时间也在微秒级 [图 22(d)], 远低于稀土离子的发光寿命。随后, 基于 STE 发光的低维卤化物闪烁体逐渐成为了研究热点, 如  $\text{Rb}_2\text{CuBr}_3$ <sup>[138]</sup>、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ <sup>[139]</sup> 等都展现出很高的光输出功率, 成为一类极具前景的闪烁体家族。

## 4 总结与展望

钙钛矿 X 射线探测与成像已经显示出大规模商业化潜力, 在各个方面都取得了很大的进展。与 a-Se 相

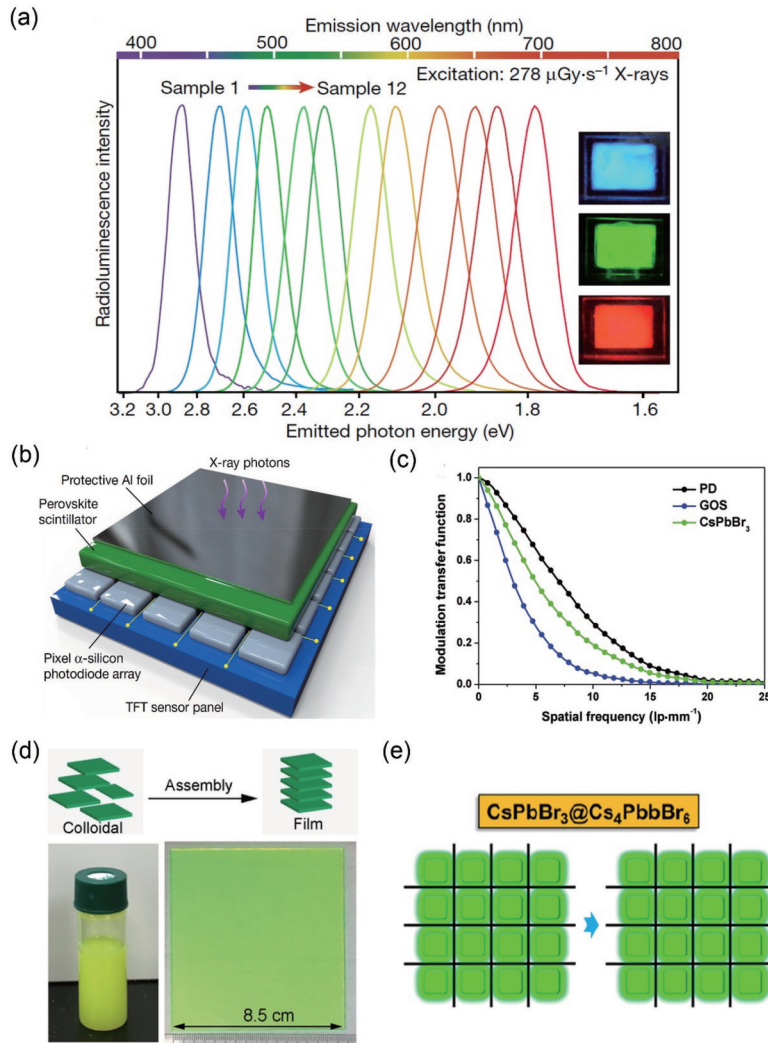


图 19 无机钙钛矿纳米晶闪烁体。(a)CsPbX<sub>3</sub>全无机钙钛矿纳米晶闪烁体的辐射发光(RL)光谱<sup>[23]</sup>;(b)基于钙钛矿纳米晶闪烁体的间接型 X 射线成像仪<sup>[23]</sup>;(c) CsPbBr<sub>3</sub>和 GOS 薄膜的成像分辨率对比<sup>[123]</sup>;(d)高含量 CsPbBr<sub>3</sub>纳米片溶液及制成的大面积薄膜<sup>[124]</sup>;(e) CsPbBr<sub>3</sub>@Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>结构示意图<sup>[24]</sup>

Fig. 19 Inorganic perovskite nanocrystal scintillators. (a) RL spectra of CsPbX<sub>3</sub> all-inorganic perovskite nanocrystal scintillators<sup>[23]</sup>; (b) indirect X-ray imager based on perovskite nanocrystal scintillators<sup>[23]</sup>; (c) comparison of imaging resolution between CsPbBr<sub>3</sub> and GOS films<sup>[123]</sup>; (d) high-concent CsPbBr<sub>3</sub> nanosheet solution and large area film<sup>[124]</sup>; (e) structural schematic of CsPbBr<sub>3</sub>@Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub><sup>[24]</sup>

比,钙钛矿具有 X 射线吸收能力强、本征灵敏度高、载流子运输能力强、最低检测极限低以及廉价的溶液制备方法等显著优点,成为目前最具前景的直接型 X 射线成像材料。然而,钙钛矿直接型 X 射线成像在实际应用中还存在一些问题需要解决。

基于钙钛矿材料的集成化 X 射线探测阵列的研究目前仍有很大困难。一是材料制备困难,目前仍没有能兼顾性能和成本的钙钛矿大面积厚膜制备方法,大尺寸钙钛矿单晶的高像素集成的技术难度可能更大,因此未来的研究需要进一步在大面积厚膜的制备工艺上努力,或尝试在钙钛矿单晶上开发高像素集成工艺。二是钙钛矿探测器的高暗电流问题,这一点在和 TFT 阵列集成时尤为严重。由于钙钛矿材料的带隙较小,离子移动很强,其暗电流比 a-Se 大很多,又因为 X 射

线材料需要很大的厚度,所以每个像素自身的电容很小,其与 TFT 阵列耦合时,往往会出现暗电流填满像素电容的情况,严重影响了成像设备的动态范围。想要解决这个问题,一方面是需要在不影响器件灵敏度的前提下尽量抑制暗电流,另一方面可以设计更精巧的像素电路,在不扩大像素尺寸的前提下为每个像素并联更大的电容。另外,钙钛矿中的离子移动造成的暗态基线随时间漂移的问题需引起重视,笔者看来这是比暗电流更加亟待解决的问题,事实上这是造成目前大多数钙钛矿直接型平板成像失效的主要原因。随着时间推移,TFT 背板中的电容被暗电流迅速填满,造成像素电荷满阱,其实这也是大多数钙钛矿单晶探测器无法获得高能量分辨率的主要原因。随着时间的推移,输出的电压脉冲高度也在改变,使得比较电路无

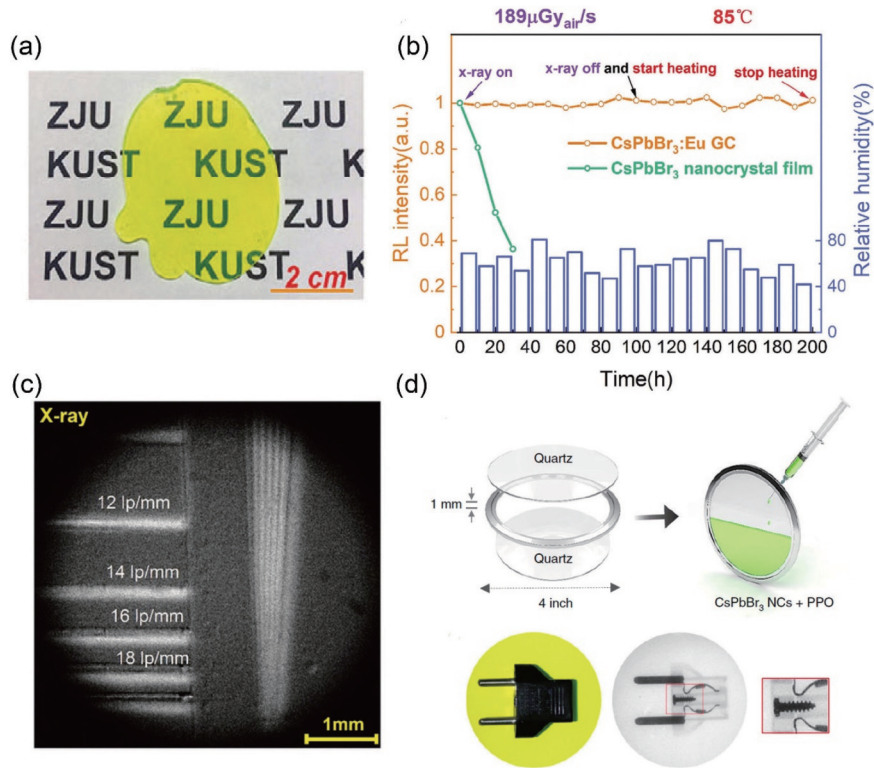


图 20 无机钙钛矿纳米晶闪烁体的改进。(a) 钙钛矿玻璃闪烁体<sup>[126]</sup>；(b) 玻璃闪烁体在高温高湿环境下的稳定性测试<sup>[126]</sup>；(c) 玻璃闪烁体的高分辨率(约 15 lp/mm)<sup>[126]</sup>；(d) CsPbBr<sub>3</sub> 液体闪烁体示意图及相应的成像演示<sup>[129]</sup>

Fig. 20 Improvement of inorganic perovskite nanocrystal scintillators. (a) Perovskite glass scintillators<sup>[126]</sup>; (b) stability test of glass scintillators under high temperature and high humidity<sup>[126]</sup>; (c) high resolution of glass scintillators (~15 lp/mm)<sup>[126]</sup>; (d) schematic diagram of CsPbBr<sub>3</sub> liquid scintillators and corresponding imaging demonstration<sup>[129]</sup>

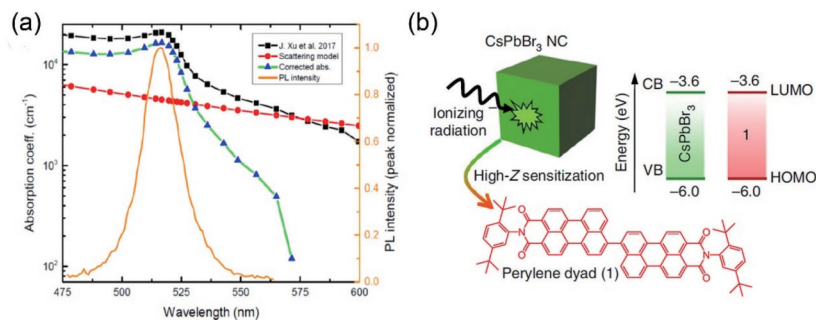


图 21 CsPbBr<sub>3</sub> 的自吸收效应及应对方案。(a) CsPbBr<sub>3</sub> 的自吸收效应<sup>[131]</sup>；(b) CsPbBr<sub>3</sub> 与有机发光物质耦合形成塑料闪烁体<sup>[133]</sup>

Fig. 21 Self-absorption effect of CsPbBr<sub>3</sub> and corresponding solution. (a) Self-absorption effect of CsPbBr<sub>3</sub><sup>[131]</sup>; (b) CsPbBr<sub>3</sub> is coupled with organic luminescent materials to form plastic scintillators<sup>[133]</sup>

法有效识别脉冲高度。这里建议在报道 X 射线探测器时进行高重复频率的 X 射线脉冲串测试,将脉冲串的稳定输出作为对比探测器性能的关键指标。最后,发展能谱分辨型 X 射线探测器也将成为重要研究方向,其技术路线大概可以分为光子计数型探测器(类比于 CZT)和侧入射型探测器(类比于硅微条探测器)。

在钙钛矿闪烁体和间接探测方面,大多数钙钛矿纳米晶闪烁体的自吸收效应是必须克服的缺点,基于 STE 等发光机制的大斯托克斯位移闪烁体在 X 射线

平板探测器等应用领域有超越传统闪烁体的潜力,如何平衡闪烁体光产额和发光寿命则需要根据具体应用场合设计,找到一个可以应用所有场合的绝对完美闪烁体仍是巨大挑战。另一方面,钙钛矿纳米晶闪烁体的快速发射是其独特优势,未来的研究可基于其较短的荧光寿命,探索其在时间分辨领域的应用前景。此外,低光学散射闪烁屏的制作工艺仍有很多发展空间,可能的方向包括热蒸镀法(类比于目前的针状 CsI)、多孔模板填充法、溶液纳(微)米线制备法和透明陶瓷

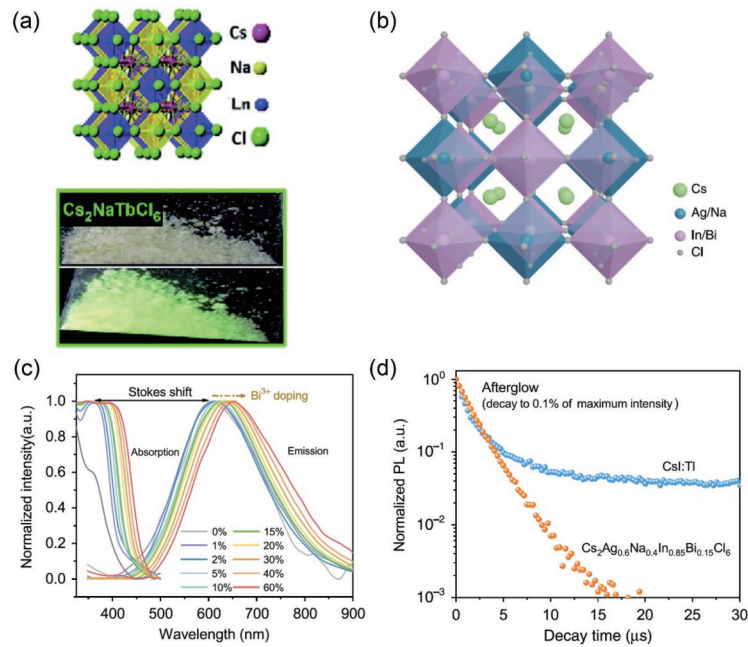


图 22 其他钙钛矿或卤化物闪烁体。(a)  $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$  晶体结构及粉末照片<sup>[135]</sup>; (b)  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Cl}_6$  晶格结构<sup>[25]</sup>;

(c)  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Cl}_6$  的大斯托克斯位移<sup>[25]</sup>; (d) CsI:Tl 与  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Cl}_6$  的衰减寿命对照<sup>[25]</sup>

Fig. 22 Other perovskite or halide scintillators. (a) Crystal structure and powder photo of  $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ <sup>[135]</sup>; (b) lattice structure of  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Cl}_6$ <sup>[25]</sup>; (c) large Stokes shift of  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Cl}_6$ <sup>[25]</sup>; (d) comparison of decay lifetime between CsI:Tl and  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Cl}_6$ <sup>[25]</sup>

基质等。

总之,在未来的钙钛矿 X 射线探测与成像研究中,还需要更多从实际应用出发,解决关键问题。相信钙钛矿将成为一种出色的 X 射线探测材料,在 X 射线成像中具有广阔的应用前景。

#### 参 考 文 献

- [1] van Eijk C W E. Inorganic scintillators in medical imaging [J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2002, 47(8): R85-R106.
- [2] Haff R P, Toyofuku N. X-ray detection of defects and contaminants in the food industry[J]. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 2008, 2(4): 262-273.
- [3] Duan X H, Cheng J P, Zhang L, et al. X-ray cargo container inspection system with few-view projection imaging[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2009, 598(2): 439-444.
- [4] Spahn M. X-ray detectors in medical imaging[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2013, 731: 57-63.
- [5] Chapman H N, Fromme P, Barty A, et al. Femtosecond X-ray protein nanocrystallography[J]. *Nature*, 2011, 470(7332): 73-77.
- [6] Als-Nielsen J, McMorrow D. *Elements of modern X-ray physics*[M]. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2011.
- [7] Moses W W. *Scintillator requirements for medical imaging*[M]. Berkeley: Lawrence Berkeley National Lab, 1999.
- [8] Lin E C. Radiation risk from medical imaging[J]. *Mayo Clinic Proceedings*, 2010, 85(12): 1142-1146.
- [9] Knoll G F. *Radiation detection and measurement*[M]. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2010
- [10] Rowlands J A. Material change for X-ray detectors[J]. *Nature*, 2017, 550(7674): 47-48.
- [11] Zheng X P, Chen B, Dai J, et al. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17102.
- [12] Xiao Z G, Kerner R A, Zhao L F, et al. Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(2): 108-115.
- [13] Dou L T, Yang Y, You J B, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5404.
- [14] Saliba M, Wood S M, Patel J B, et al. Structured organic-inorganic perovskite toward a distributed feedback laser[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(5): 923-929.
- [15] 杨晓晖, 王琦, 肖择武, 等. 混合阳离子钙钛矿的高效率绿色发光器件[J]. *光学学报*, 2019, 39(10): 1016002. Yang X H, Wang Q, Xiao Z W, et al. Highly efficient green-emitting devices based on mixed-cation perovskites [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 1016002.
- [16] 殷录桥, 张豆豆, 王胜, 等. 基于 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的白光 LED 器件的电流稳定性研究[J]. *光学学报*,

- 2021, 41(19): 1923002.
- Yin L Q, Zhang D D, Wang S, et al. Research on current stability of white LED devices based on CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(19): 1923002.
- [17] Wei H T, Fang Y J, Mulligan P, et al. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(5): 333-339.
- [18] Pan W C, Wu H D, Luo J J, et al. Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> single-crystal X-ray detectors with a low detection limit[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(11): 726-732.
- [19] Zhuang R Z, Wang X J, Ma W B, et al. Highly sensitive X-ray detector made of layered perovskite-like (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> single crystal with anisotropic response[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(9): 602-608.
- [20] Wei W, Zhang Y, Xu Q, et al. Monolithic integration of hybrid perovskite single crystals with heterogenous substrate for highly sensitive X-ray imaging[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(5): 315-321.
- [21] 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.
- [22] Yakunin S, Sytnyk M, Kriegner D, et al. Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(7): 444-449.
- [23] Chen Q S, Wu J, Ou X Y, et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators[J]. *Nature*, 2018, 561(7721): 88-93.
- [24] 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*, 2020, 14(5): 5183-5193.
- [25] 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: Science & Applications*, 2020, 9: 112.
- [26] Meyer-Ilse W, Hamamoto D, Nair A, et al. High resolution protein localization using soft X-ray microscopy [J]. *Journal of Microscopy*, 2001, 201(3): 395-403.
- [27] Su Y R, Ma W B, Yang Y. Perovskite semiconductors for direct X-ray detection and imaging[J]. *Journal of Semiconductors*, 2020, 41(5): 051204.
- [28] Martin J E. *Physics for radiation protection: a handbook* [M]. 2nd ed. Weinheim: John Wiley & Sons Inc., 2006.
- [29] Wei H T, Huang J S. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1066.
- [30] Kasap S, Frey J B, Belev G, et al. Amorphous and polycrystalline photoconductors for direct conversion flat panel X-ray image sensors[J]. *Sensors*, 2011, 11(5): 5112-5157.
- [31] Devanathan R, Corrales L R, Gao F, et al. Signal variance in gamma-ray detectors: a review[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2006, 565(2): 637-649.
- [32] Kabir M Z. Effects of charge carrier trapping on polycrystalline PbO X-ray imaging detectors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(7): 074506.
- [33] 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.
- [34] Klein C A. Bandgap dependence and related features of radiation ionization energies in semiconductors[J]. *Journal of Applied Physics*, 1968, 39(4): 2029-2038.
- [35] Alig R C, Bloom S. Electron-hole-pair creation energies in semiconductors[J]. *Physical Review Letters*, 1975, 35(22): 1522-1525.
- [36] Maddalena F, Tjahjana L, Xie A Z, et al. Inorganic, organic, and perovskite halides with nanotechnology for high-light yield X- and  $\gamma$ -ray scintillators[J]. *Crystals*, 2019, 9(2): 88.
- [37] Capper P, Rudolph P. *Crystal growth technology: semiconductors and dielectrics*[M]. Weinheim: John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [38] Powsner R A, Palmer M R, Powsner E R. *Essentials of nuclear medicine physics and instrumentation*[M]. 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons Inc., 2013.
- [39] Dujardin C, Auffray E, Bourret-Courchesne E, et al. Needs, trends, and advances in inorganic scintillators[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2018, 65(8): 1977-1997.
- [40] Rodnyi P A, Dorenbos P, van Eijk C W E. Energy loss in inorganic scintillators[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 1995, 187(1): 15-29.
- [41] Dorenbos P. Scintillation mechanisms in Ce<sup>3+</sup> doped halide scintillators[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2005, 202(2): 195-200.
- [42] Zhou Y, Chen J, Bakr O M, et al. Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 739-768.
- [43] Lempicki A, Wojtowicz A J, Berman E. Fundamental limits of scintillator performance[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1993, 333(2/3): 304-311.
- [44] ter Weele D N, Schaart D R, Dorenbos P. The effect of self-absorption on the scintillation properties of Ce<sup>3+</sup> activated LaBr<sub>3</sub> and CeBr<sub>3</sub>[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2014, 61(1): 683-688.
- [45] Deych R, Dolazza E. New trends in X-ray CT imaging [M]//Tavernier S, Gektin A, Grinyov B, et al. *Radiation detectors for medical applications. NATO security through science series. Dordrecht: Springer Netherlands*, 2006: 15-35.
- [46] Büchele P, Richter M, Tedde S F, et al. X-ray imaging with scintillator-sensitized hybrid organic photodetectors [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(12): 843-848.
- [47] 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.
- [48] Kabir M Z, Kasap S O. Modulation transfer function of

- photoconductive X-ray image detectors: effects of charge carrier trapping[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, 36(19): 2352-2358.
- [49] Hunter D M, Belev G, Kasap S, et al. Measured and calculated K-fluorescence effects on the MTF of an amorphous-selenium based CCD X-ray detector[J]. *Medical Physics*, 2012, 39(2): 608-622.
- [50] Kozorezov A G, Wigmore J K, Owens A, et al. The effect of carrier diffusion on the characteristics of semiconductor imaging arrays[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2004, 531(1/2): 52-55.
- [51] Ma W B, Su Y R, Zhang Q S, et al. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) organic molecules for efficient X-ray scintillation and imaging[J]. *Nature Materials*, 2022, 21(2): 210-216.
- [52] van Heerden P J. The crystalcounter[M]. Germany: Noord-Hollandsche Uitg. Mij, 1945.
- [53] McKay K G. A germanium counter[J]. *Physical Review*, 1949, 76(10): 1537.
- [54] Guerra M, Manso M, Longelin S, et al. Performance of three different Si X-ray detectors for portable XRF spectrometers in cultural heritage applications[J]. *Journal of Instrumentation*, 2012, 7(10): C10004.
- [55] Owens A, Peacock A. Compound semiconductor radiation detectors[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2004, 531(1/2): 18-37.
- [56] Luke P N, Rossington C S, Wesela M F. Low energy X-ray response of Ge detectors with amorphous Ge entrance contacts[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1994, 41(4): 1074-1079.
- [57] Szeles C. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2004, 241(3): 783-790.
- [58] del Sordo S, Abbene L, Caroli E, et al. Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications[J]. *Sensors*, 2009, 9(5): 3491-3526.
- [59] Schieber M, Hermon H, Zuck A, et al. Thick films of X-ray polycrystalline mercuric iodide detectors[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 225(2/3/4): 118-123.
- [60] Street R A, Ready S E, van Schuylenbergh K, et al. Comparison of  $\text{PbI}_2$  and  $\text{HgI}_2$  for direct detection active matrix X-ray image sensors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(5): 3345-3355.
- [61] Zentai G, Schieber M, Partain L, et al. Large area mercuric iodide and lead iodide X-ray detectors for medical and non-destructive industrial imaging[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(1/2): e1327-e1331.
- [62] Yun M S, Cho S H, Lee R N, et al. Investigation of  $\text{PbI}_2$  film fabricated by a new sedimentation method as an X-ray conversion material[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(4): 041801.
- [63] Shah K S, Street R A, Dmitriyev Y, et al. X-ray imaging with  $\text{PbI}_2$ -based A-Si: H flat panel detectors[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2001, 458(1/2): 140-147.
- [64] Destefano N, Mulato M. Influence of multi-depositions on the final properties of thermally evaporated TlBr films [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2010, 624(1): 114-117.
- [65] Hitomi K, Kikuchi Y, Shoji T, et al. Improvement of energy resolutions in TlBr detectors[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2009, 607(1): 112-115.
- [66] Brenner T M, Egger D A, Kronik L, et al. Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1: 15007.
- [67] de Arquer F P G, Armin A, Meredith P, et al. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16100.
- [68] Kasap S. Low-cost X-ray detectors[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(7): 420-421.
- [69] Niu G D, Guo X D, Wang L D. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 8970-8980.
- [70] Lang F, Nickel N H, Bundesmann J, et al. Radiation hardness and self-healing of perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(39): 8726-8731.
- [71] Yang S, Xu Z Y, Xue S, et al. Organohalide lead perovskites: more stable than glass under gamma-ray radiation[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(4): e1805547.
- [72] Huang J S, Yuan Y B, Shao Y C, et al. Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 17042.
- [73] Lang F, Shargaieva O, Brus V V, et al. Influence of radiation on the properties and the stability of hybrid perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(3): 1702905.
- [74] Dong Q F, Fang Y J, Shao Y C, et al. Electron-hole diffusion lengths  $> 175 \mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967-970.
- [75] Wang X, Zhao D W, Qiu Y P, et al. PIN diodes array made of perovskite single crystal for X-ray imaging[J]. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2018, 12(10): 1800380.
- [76] Ye F, Lin H, Wu H D, et al. High-quality cuboid  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals for high performance X-ray and photon detectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(6): 1806984.
- [77] Huang Y M, Qiao L, Jiang Y Z, et al. A-site cation engineering for highly efficient  $\text{MAPbI}_3$  single-crystal X-



- ray detector[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(49): 17834-17842.
- [78] Eperon G E, Paterno G M, Sutton R J, et al. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(39): 19688-19695.
- [79] Li J C, Du X Y, Niu G D, et al. Rubidium doping to enhance carrier transport in CsPbBr<sub>3</sub> single crystals for high-performance X-ray detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(1): 989-996.
- [80] Zhang B B, Liu X, Xiao B, et al. High-performance X-ray detection based on one-dimensional inorganic halide perovskite CsPbI<sub>3</sub>[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(2): 432-437.
- [81] Liu J Y, Shabbir B, Wang C J, et al. Flexible, printable soft-X-ray detectors based on all-inorganic perovskite quantum dots[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): e1901644.
- [82] Wu C C, Zhang Q H, Liu G H, et al. From Pb to Bi: a promising family of Pb-free optoelectronic materials and devices[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(13): 1902496.
- [83] Yang B, Pan W C, Wu H D, et al. Heteroepitaxial passivation of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> wafers with suppressed ionic migration for X-ray imaging[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1989.
- [84] Steele J A, Pan W C, Martin C, et al. Photophysical pathways in highly sensitive Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double-perovskite single-crystal X-ray detectors[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(46): 1804450.
- [85] Yin L X, Wu H D, Pan W C, et al. Controlled cooling for synthesis of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> single crystals and its application for X-ray detection[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(19): 1900491.
- [86] Yuan W N, Niu G D, Xian Y M, et al. *In situ* regulating the order-disorder phase transition in Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> single crystal toward the application in an X-ray detector[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(20): 1900234.
- [87] Xia M L, Yuan J H, Niu G D, et al. Unveiling the structural descriptor of A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X<sub>9</sub> perovskite derivatives toward X-ray detectors with low detection limit and high stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(24): 1910648.
- [88] Yao L, Niu G D, Yin L X, et al. Bismuth halide perovskite derivatives for direct X-ray detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(4): 1239-1243.
- [89] Liu Y C, Xu Z, Yang Z, et al. Inch-size 0D-structured lead-free perovskite single crystals for highly sensitive stable X-ray imaging[J]. *Matter*, 2020, 3(1): 180-196.
- [90] Li W, Xin D Y, Tie S J, et al. Zero-dimensional lead-free FA<sub>3</sub>BiI<sub>9</sub> single crystals for high-performance X-ray detection[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(7): 1778-1785.
- [91] Zhang Y X, Liu Y C, Xu Z, et al. Nucleation-controlled growth of superior lead-free perovskite Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> single-crystals for high-performance X-ray detection[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2304.
- [92] Li X, Zhang P, Hua Y Q, et al. Ultralow detection limit and robust hard X-ray imaging detector based on inch-sized lead-free perovskite Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> single crystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(7): 9340-9351.
- [93] Shrestha S, Fischer R, Matt G J, et al. High-performance direct conversion X-ray detectors based on sintered hybrid lead triiodide perovskite wafers[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(7): 436-440.
- [94] Pan W C, Yang B, Niu G D, et al. Hot-pressed CsPbBr<sub>3</sub> quasi-monocrystalline film for sensitive direct X-ray detection[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 1904405.
- [95] Zhao J J, Zhao L, Deng Y H, et al. Perovskite-filled membranes for flexible and large-area direct-conversion X-ray detector arrays[J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(10): 612-617.
- [96] Tian Y, Cao W H, Luo X X, et al. Preparation and luminescence property of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb X-ray nanophosphors using the complex precipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 433(1/2): 313-317.
- [97] Yang P, Harmon C D, Doty F P, et al. Effect of humidity on scintillation performance in Na and Tl activated CsI crystals[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2014, 61(2): 1024-1031.
- [98] Blahuta S, Bessière A, Viana B, et al. Evidence and consequences of Ce<sup>4+</sup> in LYSO:Ce, Ca and LYSO:Ce, Mg single crystals for medical imaging applications[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, 60(4): 3134-3141.
- [99] Xu J, Shi Y, Xie J J, et al. Fabrication, microstructure, and luminescent properties of Ce<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce:LuAG) transparent ceramics by low-temperature vacuum sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(6): 1930-1936.
- [100] Cherepy N J, Hull G, Drobshoff A D, et al. Strontium and Barium iodide high light yield scintillators[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(8): 083508.
- [101] Birowosuto M D, Cortecchia D, Drozdowski W, et al. X-ray scintillation in lead halide perovskite crystals[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 37254.
- [102] Kobayashi M, Omata K, Sugimoto S, et al. Scintillation characteristics of CsPbCl<sub>3</sub> single crystals[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2008, 592(3): 369-373.
- [103] Mykhaylyk V B, Kraus H, Kapustianyk V, et al. Bright and fast scintillations of an inorganic halide perovskite CsPbBr<sub>3</sub> crystal at cryogenic temperatures[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 8601.
- [104] Xie A Z, Nguyen T H, Hettiarachchi C, et al. Thermal quenching and dose studies of X-ray luminescence in single crystals of halide perovskites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(28): 16265-16273.
- [105] Shibuya K, Koshimizu M, Takeoka Y, et al. Scintillation properties of (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>: exciton

- luminescence of an organic/inorganic multiple quantum well structure compound induced by 2.0 MeV protons[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2002, 194(2): 207-212.
- [106] Shibuya K, Koshimizu M, Asai K, et al. Quantum confinement for large light output from pure semiconducting scintillators[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(22): 4370-4372.
- [107] Shibuya K, Koshimizu M, Murakami H, et al. Development of ultra-fast semiconducting scintillators using quantum confinement effect[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2004, 43(10B): L1333-L1336.
- [108] van Eijk C W E, de Haas J T M, Rodnyi P A, et al. Scintillation properties of a crystal of  $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2PbBr_4$ [C]//2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, October 19-25, 2008, Dresden, Germany. New York: IEEE Press, 2008: 3525-3528.
- [109] Kishimoto S, Shibuya K, Nishikido F, et al. Subnanosecond time-resolved X-ray measurements using an organic-inorganic perovskite scintillator[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(26): 261901.
- [110] Kawano N, Koshimizu M, Okada G, et al. Scintillating organic-inorganic layered perovskite-type compounds and the gamma-ray detection capabilities[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 14754.
- [111] Xie A Z, Maddalena F, Witkowski M E, et al. Library of two-dimensional hybrid lead halide perovskite scintillator crystals[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(19): 8530-8539.
- [112] Li Y, Chen L, Liu B, et al. Scintillation performance of two-dimensional perovskite  $(BA)_2PbBr_4$  microcrystals[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(47): 17124-17128.
- [113] Horimoto A, Kawano N, Nakauchi D, et al. Scintillation properties of organic-inorganic perovskite-type compounds with fluorophenethylamine[J]. Optical Materials, 2020, 101: 109686.
- [114] Kawano N, Nakauchi D, Akatsuka M, et al. Photoluminescence and scintillation characteristics of organic-inorganic layered perovskite-type compounds with a methoxyphenethylamine[J]. Journal of Luminescence, 2022, 241: 118467.
- [115] Kawano N, Nakauchi D, Kimura H, et al. Photoluminescence and scintillation properties of  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Mn_xBr_4$ [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2019, 58(8): 082004.
- [116] Nakauchi D, Kawano N, Kawaguchi N, et al. Luminescence and scintillation properties of  $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2(Ba, Pb)Br_4$  with self-organized bi-dimensional quantum-well structures[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2020, 59(SC): SCCB04.
- [117] Akatsuka M, Kawano N, Kato T, et al. Development of scintillating 2D quantum confinement materials:  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}$ [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2020, 954: 161372.
- [118] Xie A Z, Hettiarachchi C, Maddalena F, et al. Lithium-doped two-dimensional perovskite scintillator for wide-range radiation detection[J]. Communications Materials, 2020, 1: 37.
- [119] Maddalena F, Xie A Z, Arramel, et al. Effect of commensurate lithium doping on the scintillation of two-dimensional perovskite crystals[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(7): 2504-2512.
- [120] Diguna L J, Kaffah S, Mahyuddin M H, et al. Scintillation in  $(C_6H_5CH_2NH_3)_2SnBr_4$ : green-emitting lead-free perovskite halide materials[J]. RSC Advances, 2021, 11(34): 20635-20640.
- [121] Cao J T, Guo Z, Zhu S, et al. Preparation of lead-free two-dimensional-layered  $(C_8H_{17}NH_3)_2SnBr_4$  perovskite scintillators and their application in X-ray imaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(17): 19797-19804.
- [122] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $CsPbX_3$ ,  $X=Cl, Br, \text{ and } I$ ): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [123] 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.
- [124] Zhang Y H, Sun R J, Ou X Y, et al. Metal halide perovskite nanosheet for X-ray high-resolution scintillation imaging screens[J]. ACS Nano, 2019, 13(2): 2520-2525.
- [125] Wang C Y, Lin H, Zhang Z J, et al. X-ray excited  $CsPb(Cl, Br)_3$  perovskite quantum dots-glass composite with long-lifetime[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(5): 2234-2238.
- [126] 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]. Advanced Science, 2021, 8(15): 2003728.
- [127] Xu Y S, Zhao X D, Xia M L, et al. Perovskite nanocrystal doped all-inorganic glass for X-ray scintillators[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(16): 5452-5459.
- [128] Zhang H, Yang Z, Zhou M, et al. Reproducible X-ray imaging with a perovskite nanocrystal scintillator embedded in a transparent amorphous network structure [J]. Advanced Materials, 2021, 33(40): 2102529.
- [129] Cho S, Kim S, Kim J, et al. Hybridisation of perovskite nanocrystals with organic molecules for highly efficient liquid scintillators[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 156.
- [130] 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]. Advanced Science, 2022, 9(17): 2200831.
- [131] Williams R T, Wolszczak W W, Yan X H, et al.

- Perovskite quantum-dot-in-host for detection of ionizing radiation[J]. ACS Nano, 2020, 14(5): 5161-5169.
- [132] Li X M, Meng C F, Huang B, et al. All-perovskite integrated X-ray detector with ultrahigh sensitivity[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(12): 2000273.
- [133] Gandini M, Villa I, Beretta M, et al. Efficient, fast and reabsorption-free perovskite nanocrystal-based sensitized plastic scintillators[J]. Nature Nanotechnology, 2020, 15(6): 462-468.
- [134] Wang Z F, Sun R J, Liu N Q, et al. X-Ray imager of 26- $\mu\text{m}$  resolution achieved by perovskite assembly[J]. Nano Research, 2022, 15(3): 2399-2404.
- [135] Hu Q S, Deng Z Z, Hu M C, et al. X-ray scintillation in lead-free double perovskite crystals[J]. Science China Chemistry, 2018, 61(12): 1581-1586.
- [136] Zeng Z C, Huang B L, Wang X, et al. Multimodal luminescent  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ -doped perovskite single crystals for X-ray detection and anti-counterfeiting[J]. Advanced Materials, 2020, 32(43): 2004506.
- [137] Wang Z L, Xu X M, Wang S H, et al. Cerium doping double perovskite scintillator for sensitive X-ray detection and imaging[J]. Chemistry, 2021, 27(35): 9071-9076.
- [138] Yang B, Yin L X, Niu G D, et al. Lead-free halide  $\text{Rb}_2\text{CuBr}_3$  as sensitive X-ray scintillator[J]. Advanced Materials, 2019, 31(44): 1904711.
- [139] Lian L Y, Zheng M Y, Zhang W Z, et al. Efficient and reabsorption-free radioluminescence in  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  nanocrystals with self-trapped excitons[J]. Advanced Science, 2020, 7(11): 2000195.

#### 约稿专家简介:



杨阳(1986—), 博士, 浙江大学长聘教授/博士生导师, 国家青年人才计划入选者。2009年本科毕业于浙江大学自动化专业, 2015年博士毕业于美国加州大学洛杉矶分校材料科学专业。主要从事光伏器件、光电探测器件、X光探测与成像器件的研究, 发展了多种基于金属卤化物半导体和闪烁体的新型、高灵敏X射线探测材料和器件, 相关成果发表于 *Nature Materials*、*Nature Photonics* 等刊物上, 研究成果被 *Nature Photonics* 等学术媒体亮点报道, 主持国家重点研发计划青年科学家项目1项、国家自然科学基金项目2项。E-mail: [yangyang15@zju.edu.cn](mailto:yangyang15@zju.edu.cn)。