



钙钛矿纳米晶X射线探测器研究进展

张博文¹, 刘永凤¹, 周敏^{1*}, 田维^{2*}, 李亮^{2*}

1. 扬州大学物理科学与技术学院(集成电路学院), 扬州 225002

2. 苏州大学物理科学与技术学院, 前沿材料物理与器件省高校重点实验室, 苏州市智能光电感知重点实验室, 江苏省先进负碳技术重点实验室, 苏州大学能量转换材料与物理研究中心, 苏州 215006

* 联系人, E-mail: minzhou@yzu.edu.cn; wtian@suda.edu.cn; lli@suda.edu.cn

2025-06-30 收稿, 2025-11-04 修回, 2025-11-04 接受, 2025-11-05 网络版发表

国家自然科学基金(52422208, 52025028, 52332008, 62405265, U23A20571)和江苏省自然科学基金(BK20230563, BK20240041)资助

摘要 X射线探测在工业检测、医疗诊断、空间探测等领域有着广泛应用. 钙钛矿纳米晶(perovskite nanocrystals, PeNCs)凭借高X射线衰减系数、带隙可调谐、易溶液加工等优势在X射线探测中展现出卓越的应用潜力. 本文按照X射线探测器的两种工作模式(间接探测与直接探测)进行分类, 详细综述了近几年来PeNCs在X射线探测领域的研究进展. 首先, 介绍了X射线探测的基本原理, 详细讨论了PeNCs闪烁体及其间接探测器的结构特征, 系统归纳了闪烁体重要指标的改善方法, 并进一步分析其优化的物理机制; 然后, 介绍了PeNCs在直接探测领域的应用挑战与进展; 最后, 根据研究现状对PeNCs X射线探测器未来的发展方向进行了展望.

关键词 X射线探测, 钙钛矿纳米晶, 闪烁体, 直接探测, 辐射探测

X射线是一种高能电磁辐射, 波长介于10 nm~10 pm之间, 对应频率覆盖30 PHz~30 EHz, 其光子能量跨越0.1~100 keV. X射线短波长与高能量的特征使其成为解析物质微观结构的关键探针^[1]. 目前的X射线探测技术主要基于两种不同原理. 一是间接探测, 使用闪烁体将X射线转换为可见光, 再通过光电二极管或电荷耦合器件(charge-coupled devices, CCD)实现探测. 二是直接探测, 利用适当的半导体材料直接将X射线转换为电荷, 再通过电极进行收集. 间接探测通过光电耦合器件进行闪烁光信号的解读, 因而具有快速响应的特性, 但也因此导致空间与能量分辨率较低, 同时, 散射的光子也容易影响成像质量. 而基于半导体的直接探测器利用外置偏压直接收集电子-空穴对, 虽具有较高的灵敏度和低检测限, 但也面临暗电流大与响应慢等局限^[2].

闪烁体是间接探测器的核心组成部分, 闪烁体材

料的质量显著影响其探测性能. 目前常用的商用闪烁体材料包括CsI:Tl、NaI:Tl、Bi₄Ge₃O₁₂(BGO)等^[3,4], 其中CsI:Tl凭借高光输出(~54000 pho MeV⁻¹)和良好分辨率, 常用于医学放射成像, 但其晶体生长需高温熔融工艺, 且余辉时间长, 导致动态成像时产生“拖影”效应^[3]. NaI:Tl同样拥有高光产额(~38000 pho MeV⁻¹), 但材料密度仅3.67 g/cm³, 影响了对X射线的吸收能力, 同时其潮解特质极易影响器件寿命^[4]. BGO晶体具有高密度(7.13 g/cm³)与亚毫秒级低余辉, 满足了X射线吸收与快速成像的标准, 但光产额明显低于其他材料(~1×10⁴ pho MeV⁻¹), 同时480 nm发光峰与硅光电二极管响应波段存在显著光谱失配(量子效率<30%), 制约了系统信噪比的提升.

X射线直接探测材料经历了从硅(Si)到非晶硒(α -Se), 再到碘化汞(HgI₂)和碲锌镉(Cd_{1-x}Zn_xTe, CZT)的发展过程^[5~7]. 单晶硅虽纯度高、完整性佳, 但在硬

引用格式: 张博文, 刘永凤, 周敏, 等. 钙钛矿纳米晶X射线探测器研究进展. 科学通报, 2026, 71: 1909–1928

Zhang B, Liu Y, Zhou M, et al. Research progress on perovskite nanocrystal X-ray detectors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 1909–1928, doi: 10.1360/CSB-2025-5176

X射线下展现弱吸收特性, 5 mm的单晶硅薄膜对50 keV的X射线吸收效率不足40%。另外, 低温工作环境会严重限制其应用领域^[5]。α-Se作为目前X射线探测的主流半导体材料, 能够通过薄膜晶体管(thin film transistor, TFT)技术制备大面积平面阵列, 但其短程有序的非晶结构不易于光生载流子的收集, 导致较低的载流子(μ)与寿命(τ)的乘积(μτ)。因此, α-Se探测器需要 $10^7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 量级的高电场加速载流子分离, 严重限制了灵敏度和检测限等重要指标, 同时制约了器件信噪比与长期工作稳定性^[6]。HgI₂器件具有较高的X射线吸收能力, 但是较大的暗电流与汞本身的高毒性使其难以产生突破性发展。CZT是制备高灵敏度优异X射线直接型探测器的材料之一, 由于其昂贵的原料成本和高温单晶生长环境^[7], 难以批量生产并实现在商用TFT基板上沉积。因此, 开发兼具高性能、低成本的新型探测器材料成为X射线探测领域的迫切需求。

近年来, 卤化物钙钛矿(halide perovskite)作为新型半导体材料家族, 成为X射线探测领域的研究热点^[8-11]。在间接X射线探测模式中, 三维(three dimensional, 3D)钙钛矿单晶闪烁体以其高光产额、快衰减时间和低缺陷密度, 展现出作为高品质闪烁体的潜力。然而, 其制备工艺复杂, 难以获得大尺寸、均匀且无裂纹的单晶体, 并且应用于探测器时还需要额外的切割加工步骤, 导致成本高昂且难以满足大面积探测需求; 光学性能方面, 单晶闪烁体发射光与吸收光谱高度重叠, 存在严重自吸收效应, 有效光输出明显受限^[12]。另外, 单晶闪烁体在室温下常表现出明显的热猝灭效应^[13,14], 发光效率随温度变化呈现出高度敏感的依赖关系, 限制了在实际工作环境中的稳定性和探测效率^[15,16]。相对而言, 多晶薄膜闪烁体制备工艺更为简便, 为大面积、低成本和器件集成提供了重要途径。然而, 由于晶界数量多且缺陷密度高, 多晶薄膜往往在成膜过程中产生针孔、孔隙及厚度不均等缺陷, 这不仅加剧了光的散射, 还会显著削弱器件成像的均一性与空间分辨率^[17]。在直接探测模式中, 3D钙钛矿单晶体系凭借高μτ值、低缺陷密度以及优异的电荷载流子性能, 能够实现极低的探测限和极高的灵敏度。不足的是, 高温生长环境易在晶体中引入结构缺陷, 使其在高偏压下加剧离子迁移和辐射诱导缺陷的影响^[18-21]。相比之下, 多晶薄膜体系虽展现出良好的工艺兼容性^[22], 但多晶特性易诱发形成载流子陷阱, 并增强非辐射复合, 进而导致器件暗电流偏大和稳定性不足, 限制了其在高灵敏度直接探

测中的应用。

2015年, 钙钛矿纳米晶(perovskite nanocrystals, PeNCs)开始出现在研究人员的视野中^[23]。PeNCs依然保持传统钙钛矿中[BX₆]⁴⁻八面体以共顶点连接的方式形成3D连续网状结构, 但其尺寸被限制在纳米尺度并被无机壳层或有机配体环绕。得益于其独特的尺寸限域效应, PeNCs在辐射探测中展现出更高的光产额和快速发光衰减寿命。同时, 本身较大的斯托克斯位移缓解了单晶和薄膜体系中普遍存在的自吸收问题, 是制备高性能闪烁体的理想材料^[24]。在直接探测领域, X射线吸收能力和载流子收集效率仍是当前制约PeNCs器件性能的关键问题^[25]。相较于3D单晶, PeNCs可实现低成本溶液加工, 避免复杂严苛的晶体生长过程^[26-30]; 同时, 继承了薄膜体系柔性兼容与大面积制备的特性; 内部的缺陷密度又远低于多晶薄膜, 凭借尺寸限域效应与表面工程手段能更有效地抑制离子迁移和暗电流^[31,32]。综上, PeNCs兼顾性能优化与工艺可行性, 不仅为间接探测提供了高效的闪烁体材料, 也为直接探测器大面积柔性应用的发展开辟了新的路径。

尽管PeNCs已经在X射线探测研究中获得长足的进步, 但仍有很多问题亟待解决。具体而言, 光产额是间接探测器效率和分辨率的关键参数, 如何提高闪烁体的光产额是改善间接探测性能的核心挑战。其次, 如何解决钙钛矿探测器器件的环境敏感性, 如何提高PeNCs在直接X射线探测器中的应用仍是目前困扰的难题。本文回顾了PeNCs在间接X射线探测和直接X射线探测领域的研究进展与调控策略, 并讨论了PeNCs在X射线探测领域面临的挑战以及未来的发展方向。

1 X射线探测

1.1 探测器原理及分类

X射线探测器按照工作模式可分为间接和直接探测器^[33-35]。

间接型探测器以闪烁体层与光电倍增管或CCD器件的垂直堆叠为典型特征, 如图1(a)。闪烁体层在吸收高能X射线之后, 电子跃迁至高能态, 在退激发的过程中以光(可见光/紫外线)的形式释放能量, 集成的光电二极管将闪烁体发出的光信号收集并通过光电效应转化为电信号, 实现X射线至电信号的二级转换。这种工作模式的探测器具有工艺制备成熟、成本可控、高稳定性、大面积覆盖等优点, 已广泛应用于医学影像

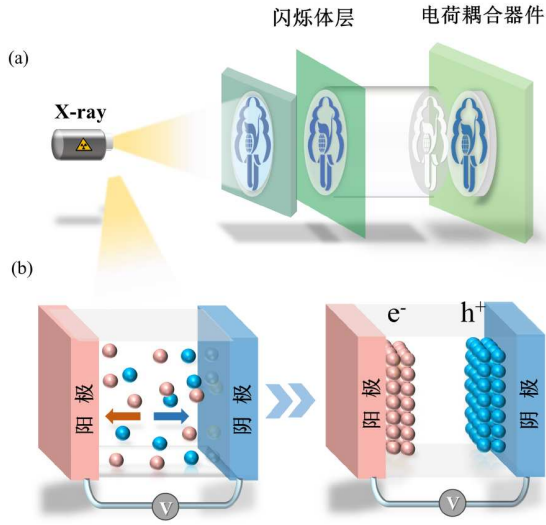


图1 (网络版彩色)(a)间接探测器和(b)直接探测器示意图
Figure 1 (Color online) Schematic diagram of (a) an indirect detector and (b) a direct detector

(CT、X射线透视)、安检成像以及工业无损检测等领域。但光信号由闪烁体往光电探测器的传输中往往伴随着光学串扰与散射现象,造成间接型探测器的空间和能量分辨率的下降。

直接探测器的典型结构为金属/半导体层(吸收层)/金属的三明治式欧姆接触体系(图1(b))。其中,以光吸收层作为中心,在高压X射线穿透光吸收层时,通过光电效应产生电子-空穴对,在外加偏压驱动下实现载流子的定向迁移与收集。直接探测模式避免了光学过程中的能量损耗,从而获得更高的灵敏度、更优的信号线性度以及出色的空间与能量分辨率。这使其在医学剂量学监测、高能物理实验、航天辐射探测以及能谱分辨成像等高精度应用中展现出不可替代的优势。然而,在高能射线辐照和强偏压环境下,半导体层易累积缺陷态并发生离子迁移和电荷俘获等现象,导致暗电流升高与性能衰减,进而影响器件的长期稳定性与可靠性。

1.2 探测器主要参数

衡量探测器性能包括材料性质与器件特性。X射线探测器的设计从选择合适的吸收层材料开始,关注的主要参数有衰减系数、光产额、载流子-寿命乘积。从器件特性角度,需重点关注灵敏度和检测限。

(1) 衰减系数。X射线穿过探测器时出现吸收、透射、散射。其中,吸收与散射取决于探测器的衰减系

数^[36],遵循式(1)关系:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho d}, \quad (1)$$

其中,透射X射线光子强度记为 I ,其中 I_0 是光子初始强度, μ 是质量衰减系数, ρ 与 d 分别是物质密度和厚度。

(2) 光产额。间接型探测器中,闪烁体层每单位能量所发射的光子数(N_{ph}),该能量由电离辐射沉积。可以用式(2)计算^[37]:

$$N_{ph} = N_{eh} S Q, \quad (2)$$

其中, N_{eh} 定义为电子-空穴对的数量, S 与 Q 分别代表电子-空穴对能量向发光中心的运输效率和最终发光过程的量子产额。

(3) 载流子-寿命乘积($\mu\tau$)。直接型探测器中,这一物理量代表在特定电场下,吸收X射线所产生的电子-空穴在复合前漂移的最大距离。式(3)可用于计算^[38]:

$$I = \frac{I_0 V \mu \tau}{L^2} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{L^2}{V \mu \tau}\right)}{1 + \frac{S}{\mu} \cdot \frac{L}{V}}, \quad (3)$$

其中, μ 代表载流子迁移率, τ 代表载流子寿命。 I 与 I_0 分别代表输出电流与初始光电流, V 为外加偏置电压, L 为电极间距。

(4) 灵敏度。在直接探测中,灵敏度是反映X射线探测器半导体材料中载流子收集效率的关键指标,被定义为在单位面积与剂量下所收集的光生载流子。灵敏度越高,代表在一定X射线剂量下有较高的诱导电流产生,具有高信号强度和广动态范围特点。灵敏度(S)表示为^[39]

$$S = Q / AD, \quad (4)$$

其中, Q 是收集电荷, A 是有效面积, D 为辐射剂量。探测器收集电荷由式(5)计算:

$$Q = \eta Q_{total}, \quad (5)$$

其中, η 为收集效率。间接型探测器中,灵敏度则主要由闪烁体的X光子的吸收效率、光产额以及后端光电探测器的量子效率共同决定,其实质是“单位剂量下可转换的可见光光子数并最终转化为电信号的能力”。

(5) 检测下限。检测下限是探测器中量化可识别最小入射X射线信号的重要指标,是评估检测性能的基础。以信噪比(signal noise ratio, SNR)作为比较参数,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的定义^[40],信噪比SNR=3对应的剂量率为探测器的检测下限,是负载上产生的电信号与噪声功率的比值,由式(6)~(8)

得出:

$$I_{\text{signal}} = \bar{I}_{\text{X-ray}} - \bar{I}_{\text{dark}}, \quad (6)$$

$$I_{\text{noise}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i - \bar{I}_{\text{X-ray}})^2}, \quad (7)$$

$$\text{SNR} = \frac{I_{\text{signal}}}{I_{\text{noise}}}, \quad (8)$$

其中, $\bar{I}_{\text{X-ray}}$ 与 $\bar{I}_{\text{dark}}$ 代表平均光电流与平均暗电流, 噪声电流 I_{noise} 代表光电流的标准均方差. 评估探测器性能时, 通过得出SNR与剂量率的线性关系, 使用线性外推法得出检测限.

2 PeNCs X射线探测器

2.1 PeNCs

钙钛矿结构始于天然矿物钛酸钙(CaTiO_3), 至1958年三维金属卤化物钙钛矿被成功合成, 揭开对钙钛矿半导体材料的研究序幕^[41]. 金属卤化物钙钛矿的化学通式为 ABX_3 , 呈立方相的面心结构. 顶点位为A位点阳离子, 一般为金属离子或者有机阳离子(Cs^+ 、 Rb^+ 、 CH_3NH_3^+ (MA^+)、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+)), 体心B位点为金属离子(Pb^{2+} 、 Bi^{2+} 、 Sn^{2+} 等), 面中心位为卤素离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等). PeNCs是钙钛矿零维(zero dimensional, 0D)结构形式, 其晶体结构同样源于特定的晶格原型.

3D钙钛矿生长的过程中常伴随着晶格畸变与点缺陷的出现, 三维网络结构为离子提供了迁移通道, 严重制约了其光致发光量子效率(photoluminescence quantum yield, PLQY)与稳定性^[42]. 当钙钛矿材料体相缩减至纳米晶时, 能够一定程度上抑制因本身软晶格特性而出现的离子迁移. 这是因为纳米晶表面配体的影响, 导致离子的迁移需要克服更高的能量势垒^[43,44]. 此外, 当纳米晶的尺寸进一步缩小至激子玻尔半径以内(<10 nm), 纳米晶(也被称为“量子点”)会展现出显著的量子限域效应. 电子与空穴运动进一步被限制, 电子与空穴波函数的重叠度得到提升, 能带也从连续变为分立的能级^[45], 量子点通过增强激子束缚能显著抑制非辐射俄歇复合, 因此可表现出比传统3D钙钛矿材料更高的PLQY和激子稳定性^[46-49]. 因此, 钙钛矿材料通过物理尺寸的调控不仅可以抑制离子迁移, 改善器件的使用寿命, 还能够展现出独特的光学优势, 是X射线探测成像技术中重要的研究方向.

2.2 间接型探测

间接型X射线探测中, 闪烁体层对探测性能有重要影响. 20世纪90年代, 研究人员首次发现了块体钙钛矿 CsPbCl_3 的强辐射发光, 且衰减寿命在纳秒级, 是作为闪烁体的绝佳候选材料^[50]. 2016年, Birowsuto团队报道了3D有机-无机钙钛矿的闪烁性能, 发现在10 K低温时 MAPbBr_3 具有较明显的可见光辐射, 光产额可达 $1.5 \times 10^5 \text{ pho MeV}^{-1}$ ^[16]. 但是, MAPbBr_3 由于在室温下出现了严重的荧光猝灭现象, 表现出低辐射发光. 导致这种现象的原因可能是3D钙钛矿的激子束缚能较低, 室温下的热激发即可促使激子解离成自由载流子, 同时有机分子易受环境影响(吸湿、挥发等), 加剧了闪烁体稳定性与发光性能的下降, 这种现象同样在 FAPbBr_3 闪烁体材料中出现^[51].

全无机钙钛矿被认为是解决这类问题的有效材料^[52,53]. 2018年, Chen等人首次实现了全无机PeNCs X射线探测应用, 研究发现 CsPbBr_3 在量子限域效应下显著提高了激子束缚能(图2(a)), 有效抑制激子的长程迁移及非辐射复合. 得益于这一机制, PeNCs闪烁体实现44.6 ns的超快寿命衰减的同时能够在室温下保持高效辐射发光. 进一步地, 他们还以 CsPbBr_3 PeNCs薄膜为闪烁层结合硅光电二极管制备了间接探测器, 拥有 13 nGy s^{-1} 的超低检测限, 约为临床常用剂量($5.5 \text{ } \mu\text{Gy s}^{-1}$)的0.24%. 图2(b)展示了PeNCs探测器成像应用实例(甲虫植入金属针)^[54]. 上述工作不仅展示了全无机PeNCs闪烁体的基础材料性能, 还进一步构建了纳米晶基器件进行生物成像验证, 为全无机PeNCs闪烁体的发展奠定了基础. Heo课题组则聚焦于PeNCs闪烁体高性能器件化应用展开探索, 通过热注入法制备光产额高达 $1.77 \times 10^5 \text{ pho MeV}^{-1}$ 的 CsPbBr_3 PeNCs墨水, 接着加入甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体中制备出均匀纳米晶薄膜, 并将其与互补金属氧化物半导体图像传感器阵列(complementary metal-oxide-semiconductor imaging sensor array, CMOS)和硅基光电二极管进行配对(图2(c)), 构建的X射线探测器在调制传递函数(modulation transfer function, MTF)为0.2时的空间分辨率高达 9.8 lp/mm . 图2(d)展示了 CsPbBr_3 基探测器对两种圆珠笔的X射线成像, 其分辨率较氧化钆硫(gadolinium oxy-sulfide detector, GOS)基探测器提升近60%^[55]. 在材料层面上, PeNCs改善了传统闪烁体在光产额受限、余辉效应明显、发射波长不可调等缺陷; 在器件层面, 其溶

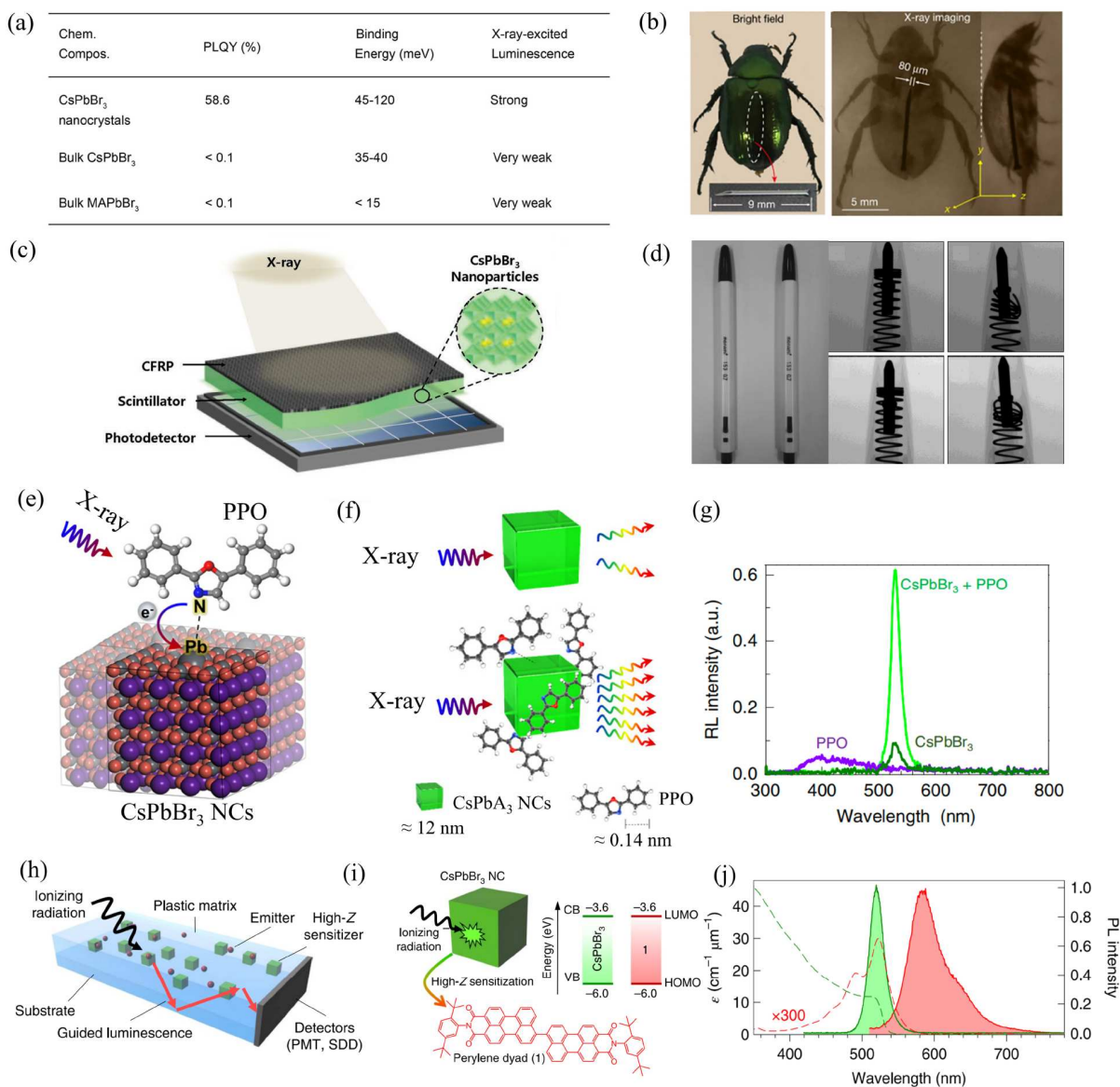


图 2 (网络版彩色)(a) CsPbBr₃ PeNCs与块状CsPbBr₃和MAPbBr₃在300 K时的PLQY与激子束缚能^[54]; (b) 甲壳虫样品的明场光学图像及其对应X射线透射图像, X射线管电压设置为50 kV, 样品厚度约80 μm^[54]; (c) 基于CsPbBr₃ PeNCs的X射线探测器装置的结构示意图(包括碳纤维增强聚合物(CFRP)基底、纳米晶闪烁层和Si-PD/CMOS光电探测模块)^[55]; (d) CsPbBr₃闪烁体(右下)与GOS闪烁体(右上)拍摄两支圆珠笔X射线图像(工作电压50 kV, 成像对比度由相同剂量下获取)^[55]; (e) CsPbBr₃ NC与PPO的杂化过程示意图^[62]; (f) CsPbBr₃ PeNCs及PPO杂化结构的辐射发光示意图^[62]; (g) CsPbBr₃ PeNCs及PPO的辐射发光光谱(X射线峰值电压为70 kVp)^[62]; (h) 高Z值敏化塑料闪烁体的示意图(PMMA基底厚度为0.4 mm, 掺杂2.0 wt% CsPbBr₃ PeNCs与0.15 wt% PPO)^[64]; (i) CsPbBr₃ NC对有机染料花二聚体的敏化示意图^[64], 图中展示了两个系统的能级, 以突出它们能级之间的共振; (j) CsPbBr₃ PeNCs(激发波长λ_{EX} = 405 nm)和有机染料(λ_{EX} = 500 nm)的摩尔消光系数(ε, 虚线)和PL光谱(实线)^[64]

Figure 2 (Color online) (a) PLQY and exciton binding energy of CsPbBr₃ PeNCs, bulk CsPbBr₃, and MAPbBr₃ at 300 K^[54]. (b) Bright-field optical image of a beetle specimen and its corresponding X-ray transmission image. The X-ray tube voltage was set to 50 kV, and the sample thickness was about 80 μm^[54]. (c) Schematic illustration of the X-ray detector device architecture employing CsPbBr₃ PeNCs, including a carbon fiber reinforced polymer (CFRP) substrate, a nanocrystal scintillation layer, and a Si-PD/CMOS photodetector module^[55]. (d) X-ray images of two ballpoint pens acquired using CsPbBr₃ scintillator (lower right) and GOS scintillator (upper right). The operating voltage was 50 kV, and the imaging contrast was obtained under the same dose conditions^[55]. (e) Schematic illustration of the hybridization process between CsPbBr₃ PeNCs and PPO^[62]. (f) Radioluminescence mechanism of CsPbBr₃ PeNCs and PPO hybrid structure^[62]. (g) Radioluminescence spectra of CsPbBr₃ PeNCs and PPO under X-ray irradiation at a tube voltage of 70 kVp^[62]. (h) Schematic diagram of high-Z sensitized plastic scintillator (PMMA substrate with thickness of 0.4 mm, doped with 2.0 wt% CsPbBr₃ PeNCs and 0.15 wt% PPO)^[64]. (i) Sketch of a CsPbBr₃ PeNCs sensitizing the perylene diad, with energy level diagrams of both systems shown to highlight their resonant energy levels^[64]. (j) Molar extinction coefficient (ε, dashed lines) and PL spectra (solid lines) of CsPbBr₃ PeNCs (excitation wavelength λ_{EX} = 405 nm) and organic dye (λ_{EX} = 500 nm)^[64]

液可加工工艺更是赋予纳米晶材料灵活的结构调控能力与器件兼容性. 尽管如此, 极高比表面积、高表面缺陷密度、自吸收效应和环境敏感性等因素仍使得PeNCs基器件在实际应用中面临挑战^[56~58].

2.2.1 分子致敏

近年来分子致敏技术已经被证明是提升闪烁体光产额性能的有效途径^[59~61]. 分子致敏策略本质在于精准调控敏化剂(供体)与发射体(受体)间的激发态动力学过程实现辐射能量高效转化. 其能量传递的核心是福斯特共振能量转移(Förster resonance energy transfer, FRET)——纳米尺度下基于偶极-偶极相互作用的非辐射能量传递机制. 转移效率随供受体间距的六次方衰减, 同时需满足供体发射光谱与受体吸收光谱的精准重叠. 因此, 通常选择强X射线吸收能力的材料作为敏化剂, 具有高PLQY的材料作为发射剂, 优化它们之间的电子或能量转移.

Cho等人开发了一种由CsPbBr₃ PeNCs与2,5-二苯基恶唑(PPO)有机分子杂交的液体闪烁体^[62], 通过引入PPO有机分子作为敏化剂, CsPbBr₃ PeNCs则作为发光中心, 如图2(e)所示. 密度泛函理论计算表明, PPO分子通过N-Pb键与CsPbBr₃ PeNCs表面形成强结合(结合能-1.03 eV), 取代原有油酸配体并建立有效的能级对齐通道, 在X射线激发下PPO通过分子内电子跃迁捕获高能光子, 随后将激发态电子经由界面N-Pb键转移至CsPbBr₃ PeNCs的导带, 显著提升该杂化体系辐射发光产率(图2(f, g)), 同时兼具超快响应特性(衰减时间60~100 ns), 仅有传统CsI:Tl闪烁体(~μs级衰减)的1/1000. 该工作首次将PeNCs混合有机分子用于液体闪烁体, 提出了全新的X射线诱导电荷转移机制, 突破了传统液体闪烁体光产额低的瓶颈.

CsPbBr₃ PeNCs拥有高PLQY, 其优异的X射线吸收能力同样不可忽视, 通过“反转角色”使CsPbBr₃ PeNCs充当敏化剂同样可以实现高效的闪烁效应^[63,64]. Marina等人将CsPbBr₃ PeNCs作为敏化剂与有机染料共同嵌入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基质实现了高效的复合塑料闪烁体(图2(h))^[64]. 研究表明CsPbBr₃ PeNCs与有机分子能级高度匹配(图2(i)), 同时作为敏化剂通过FRET实现了>95%的能量转移效率. 图2(j)所展示的有机染料吸收与发射光谱存在的大斯托克斯位移显著抑制自吸收效应, 钙钛矿-染料复合体系在相同X射线剂量下相较单一染料的光产额提升近30倍(~9000 pho MeV⁻¹). 这些研究表明PeNCs材料可实现在“敏化剂-发光体”

角色间可逆转换, 展现了PeNCs在复合体系中的高度灵活性, 同时也证明分子致敏策略调控能量转移是抑制PeNCs自吸收、提高光产额的有效途径.

2.2.2 基质包覆

PeNCs高密度表面缺陷和环境敏感性易导致非辐射复合和材料稳定性下降, 通过将闪烁体嵌入基质结构形成的物理包覆隔离和化学表面钝化可有效解决这一问题^[65,66]. 在这种纳米晶-基质系统中, 纳米晶作为发光中心, 基质则会充当吸收X射线光子的角色, 随后产生高能载流子热化并进行传输^[67]. 因此, 基质包覆材料必须具备足够的对X射线阻挡能力以及对发射体发光波段的低光耗, 其材料大致分为有机聚合物基质、无机晶体基质和无机玻璃基质等.

有机聚合物基质包覆对材料环境稳定性有显著提升. Marina等人将CsPbBr₃ PeNCs嵌入PMMA有机基质制备高效闪烁体. 包覆后纳米晶在空气中储存6个月后仍保持初始发光性能, 在吸收大于800 Gy剂量X射线后依旧保持85%发光强度^[64]. Wang等人采用绿色反溶剂法合成了Cs₃Cu₂I₅ PeNCs, 并分散于透明苯乙烯(PSS)中制备了闪烁屏(图3(a)), 研究发现在PSS基质包覆能够明显减少纳米晶表面缺陷, 其PLQY达到87.2%, 同时辐射发光强度与X射线剂量率呈线性响应(图3(b)), 检测限低至63 nGy/s. 此外, 如图3(c)所示, PeNCs在连续2 h的X射线辐照下发光衰减小于5%^[68]. 值得注意的是, 构建包覆时需要在基质中均匀分散纳米晶以防止聚集造成光散射损失. Kateřina等人将CsPbBr₃ PeNCs嵌入聚苯乙烯中时添加溴化二甲基双十二烷基铵(DDAB)替换原始油酸/油胺混合配体. 图3(d, e)描述了包覆结构在油酸油胺与DDAB配体中纳米晶填充的透射率. 这种策略使得基质中纳米晶的填充比例在10%时依旧具有较高透明度, 表明DDAB配体有助于提升纳米晶的分散性, 可降低约60%的光散射^[69]. 总的来看, 引入合适的有机基质有效缓解了PeNCs缺陷态与环境敏感性, 实现了长时间的空气储存与高剂量的辐照稳定. 同样, 有机基质包覆仍然存在一定的局限性: (1) 有机聚合物对X光吸收能力有限, 其光产额仍不及高密度的无机闪烁体; (2) 基质材料如何解决高浓度填充下兼顾高透射率与高效能量转换仍是器件化应用难题.

无机晶体包覆因具有更强的稳定性及高光产被认为 是更进一步的优化策略^[70~72]. Cao等人成功制备了无机晶体基质包覆结构CsPbBr₃@Cs₄PbBr₆(图3(f)), 研究发现Cs₄PbBr₆基质具有显著的X射线衰减效率, 大幅增

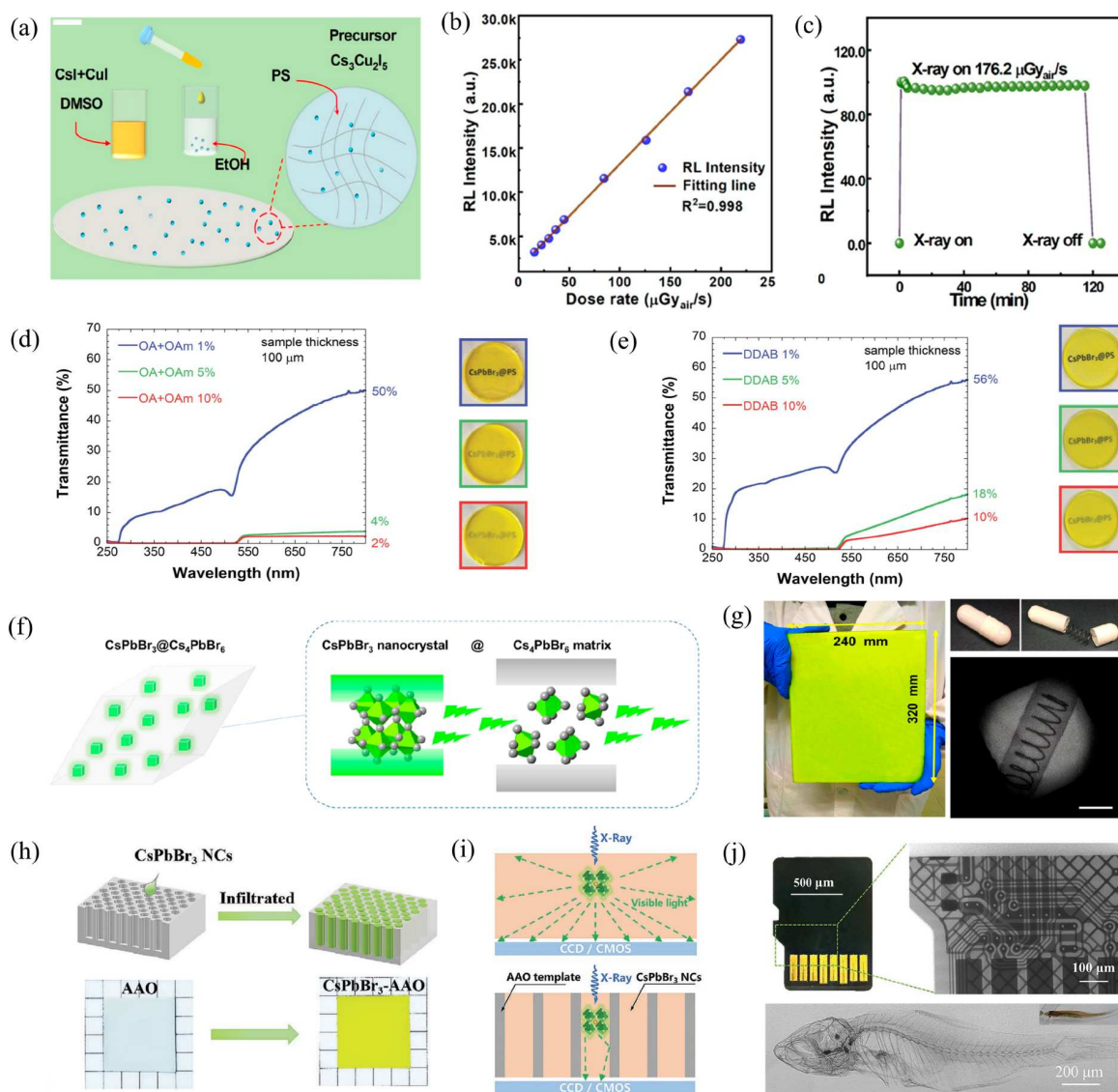


图 3 (网络版彩色)(a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -PSS屏结构示意图^[68]; (b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -PSS屏的辐射发光强度与X射线剂量率之间的线性关系(X射线管工作电压40 kV、电流15 mA, 剂量率范围为0~25 $\mu\text{Gy}_{\text{air}}/\text{s}$)^[68]; (c) 在176.2 $\mu\text{Gy}_{\text{air}}/\text{s}$ 的X射线辐射下, 闪烁屏的辐射发光光谱的强度在120 min曝光期间的变化图, 检测器为硅光电倍增管(Si-PM, 型号为TN3050-SMT)^[68]; (d) 厚度为100 μm OA+OAM系列的样品透射谱(蓝色、绿色和红色线分别代表1%、5%和10%的填充因子)^[69]; (e) 厚度为100 μm DDAB系列样品透射谱^[69]; (f) CsPbBr_3 核心与 Cs_4PbBr_6 基质能带对齐示意图^[73]; (g) $\text{CsPbBr}_3@ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 的大面积薄膜闪烁屏($360 \times 240 \text{ mm}^2$)以及装有弹簧的胶囊的X射线图, X射线管电压50 kV、电流200 μA , 剂量率由电离室剂量计标定^[73]; (h) CsPbBr_3 -AAO阵列制备工艺示意图, 左图为裸AAO模板(孔径约300 nm, 深度约20 μm), 右图为渗入 CsPbBr_3 后的阵列^[76]; (i) X射线能量沉积与闪烁光传输示意图, 在365 nm激发光(功率密度 0.2 W cm^{-2})照射下测得^[76]; (j) 存储SD卡(虚线方框)与鱼类样品的X射线成像结果(同步辐射光源SSRF BL3W1线站测试)^[76]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic diagram of the $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -PSS screen structure^[68]. (b) Linear relationship between the radioluminescence intensity of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -PSS screen and X-ray dose rate (X-ray tube operated at 40 kV, 15 mA, with a dose rate range of 0–25 $\mu\text{Gy}_{\text{air}}/\text{s}$)^[68]. (c) Variation of radioluminescence spectral intensity for the scintillation screen under 176.2 $\mu\text{Gy}_{\text{air}}/\text{s}$ X-ray irradiation during 120 min exposure, detected by a silicon photomultiplier (Si-PM, model TN3050-SMT)^[68]. (d) Transmission spectra of OA+OAM series samples with a thickness of 100 μm (blue, green, and red lines represent filling factors of 1%, 5%, and 10%, respectively)^[69]. (e) Transmission spectra of DDAB series samples with a thickness of 100 μm ^[69]. (f) Schematic bandgap alignment between CsPbBr_3 core and Cs_4PbBr_6 matrix^[73]. (g) Large-area $\text{CsPbBr}_3@ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ scintillation film ($360 \times 240 \text{ mm}^2$) and corresponding X-ray image of a capsule containing a spring, acquired under an X-ray tube voltage of 50 kV and current of 200 μA , with the dose rate calibrated by an ion chamber dosimeter^[73]. (h) Fabrication process of the CsPbBr_3 -AAO array, with optical images of a bare AAO template (pore size ~300 nm, depth ~20 μm , left) and the CsPbBr_3 -infiltrated array (right)^[76]. (i) Schematic illustration of X-ray energy deposition and scintillation light transport, measured under 365 nm excitation with a power density of 0.2 W cm^{-2} ^[76]. (j) X-ray imaging results of an SD card (dashed box) and a fish specimen, tested at the SSRF synchrotron radiation source (beamline BL3W1)^[76]

强了CsPbBr₃ PeNCs的稳定性;同时,基质宽禁带特性(~3.8 eV)对CsPbBr₃ PeNCs(~2.4 eV)的绿光发射具有高度透明,有效避免了自吸收效应带来的光子损失.其研究团队通过刮涂法制备了360×240 mm²大面积CsPbBr₃@Cs₄PbBr₆基闪烁屏,成功实现高分辨率成像(图3(g))^[73]. Xu等人合成了相似的结构,通过溶剂冷却法制备了Cs₄PbBr₆块体单晶,随后采用温度梯度控制诱导CsPbBr₃ PeNCs在基质内部成核得到Cs₄PbBr₆包覆CsPbBr₃ PeNCs的闪烁体,实验发现CsPbBr₃@Cs₄PbBr₆闪烁体拥有约80%的PLQY、高光产额(1.5×10⁴ pho MeV⁻¹)、低检测限(130 nGy s⁻¹)及大范围辐射强度线性响应等优异闪烁性能.此外,其快速衰减寿命(12.8 ns)表明了Cs₄PbBr₆基质包覆下纳米晶由辐射诱导出现陷阱态的浓度较低^[74]. 0D Cs₄PbBr₆结构同样具有可包覆属性, Xu等人通过0D Cs₄PbBr₆作为惰性壳层涂覆在CsPbBr₃ PeNCs表面构建包覆结构,在伽马射线下拥有优异的辐射稳定性,发光平均衰减寿命均在10 ns以内,光产额达6.4×10⁴ pho MeV⁻¹(约为NaI:TI的1.68倍)^[75]. 另外,阵列限域也是一种特殊的包覆结构^[76]. Li等人通过负压填充法将CsPbBr₃ PeNCs组装到无机多孔氧化铝孔道(anodized aluminum oxide, AAO)中形成包覆结构,如图3(h)所示.研究发现AAO包覆通过像素化结构(纳米孔阵列)为CsPbBr₃ NC提供稳定保护的同时限制光的横向传播(图3(i)),一定程度上减少光散射,实现了1.1×10⁴ pho MeV⁻¹的高光产额.据此制备的CsPbBr₃-AAO闪烁屏拥有250 lp/mm的超高分辨率(图3(j))^[76]. 该闪烁屏凭借微柱阵列结构展现出光波导效应有效约束闪烁光的传播途径,显著提升闪烁屏的空间分辨率,改善了传统闪烁屏因厚度-散射不平衡导致分辨率低的问题.上述研究基于商业闪烁体“发射体-宿主”设计原理,通过无机晶体包覆实现了PeNCs基器件性能与稳定性上的双重突破.但未来仍需解决以下关键问题: (1) 有待厘清无机晶体基质-纳米晶体系的发光机理.例如,现有工作尚未明确Cs₄PbBr₆基质内的绿光发射具体原因,是源于自陷激子、缺陷态还是纳米晶自身仍有待商榷. (2) 大规模制备无机晶体基质包覆结构依然面临挑战,如何兼容纳米晶大面积沉积工艺优势是该体系走向实际应用的核心难点.

玻璃基质作为一种非晶态物质,虽然缺乏晶体材料的长程有序排列,但作为包覆载体时其致密非晶网络和惰性表面显著提升热与化学的稳定性^[77]. Ye等人

将CsPbX₃ PeNCs嵌入硼锗酸盐(BrG),并探究其在强激光辐射下的稳定性,研究发现当纳米晶受到功率密度为20 W cm⁻²的激光照射,局部温度达到约300°C时(低于玻璃转变温度 $T_g \approx 420 \sim 480^\circ\text{C}$),玻璃中残留羟基与纳米晶表面发生反应使得Br⁻脱离形成缺陷,表现出PLQY降低与波长红移的现象.但通过对包覆材料进行退火反应,PL能够恢复至初始值,且发光峰与半峰宽不变证明了结构的恢复(图4(a)).这是由于玻璃基质特殊的致密非晶结构在辐照下限制了Br⁻的扩散,将其束缚在纳米晶体周围,通过退火使其重新迁移至纳米晶体表面使得缺陷修复^[77]. Xu等人使用熔融淬火法制备无机玻璃包覆CsPbBr₃ PeNCs材料并报道了X射线的闪烁体性能,研究发现其在50 kV的X射线下的光产额约4100 pho MeV⁻¹,为商用BGO的50%,但衰减时间(15.2 ns)仅为BGO的1/20,且包覆玻璃后材料的稳定性显著提高(图4(b))^[78]. 光产额不足可能是因为基质中纳米晶分散不均、折射率差异导致光散射,可以通过离子掺杂进行优化^[79,80]. Ma等人在无机玻璃基质中通过轻微Eu³⁺离子掺杂调控CsPbBr₃ PeNCs的结晶过程,由纳米晶薄膜透明度可知Eu³⁺作为掺杂剂使得纳米晶在玻璃中的分布更加均匀(图4(c)),其光产额达1.01×10⁴ pho MeV⁻¹,接近商用CsI:TI^[79]. Zhang等人通过引入Lu³⁺离子改善了CsPbBr₃ PeNCs在透明基质中的分布,紫外-可见透射光谱显示掺Lu³⁺样品的光透过率显著优于未掺杂样品(图4(d)),有效验证了光散射损耗的降低.研究表明引入掺杂离子作为电子陷阱中心,促进了激子的辐射复合,同时通过静电屏蔽效应抑制纳米晶的团聚生长从而降低光散射^[80].综上所述,玻璃包覆策略通过“缺陷限域”与“热修复”不仅可以作为物理屏障提升环境/辐射稳定性,更能通过热处理实现缺陷自愈,使PeNCs闪烁体具备类似可修复的抗损伤特性,为后续合理设计PeNCs器件在极端环境下动态稳定服役提供新思路.尽管玻璃包覆带来缺陷修复特性的独特优势,但该体系发展仍受以下因素制约: (1) 玻璃包覆体系一般由熔融淬火法制备,对其结晶质量与结构的调控能力有限,容易形成纳米晶尺寸不均、团聚分布等直接影响发光效率. (2) 现有研究证明了玻璃纳米晶体系出现“自愈现象”,但该研究所提及关于玻璃基质中卤素离子的局域束缚与退火迁移行为仍缺乏系统表征,其缺陷自愈的过程机理有待进一步解析.

2.2.3 掺杂工程

掺杂工程依赖少量离子掺杂调控PeNCs的电子结

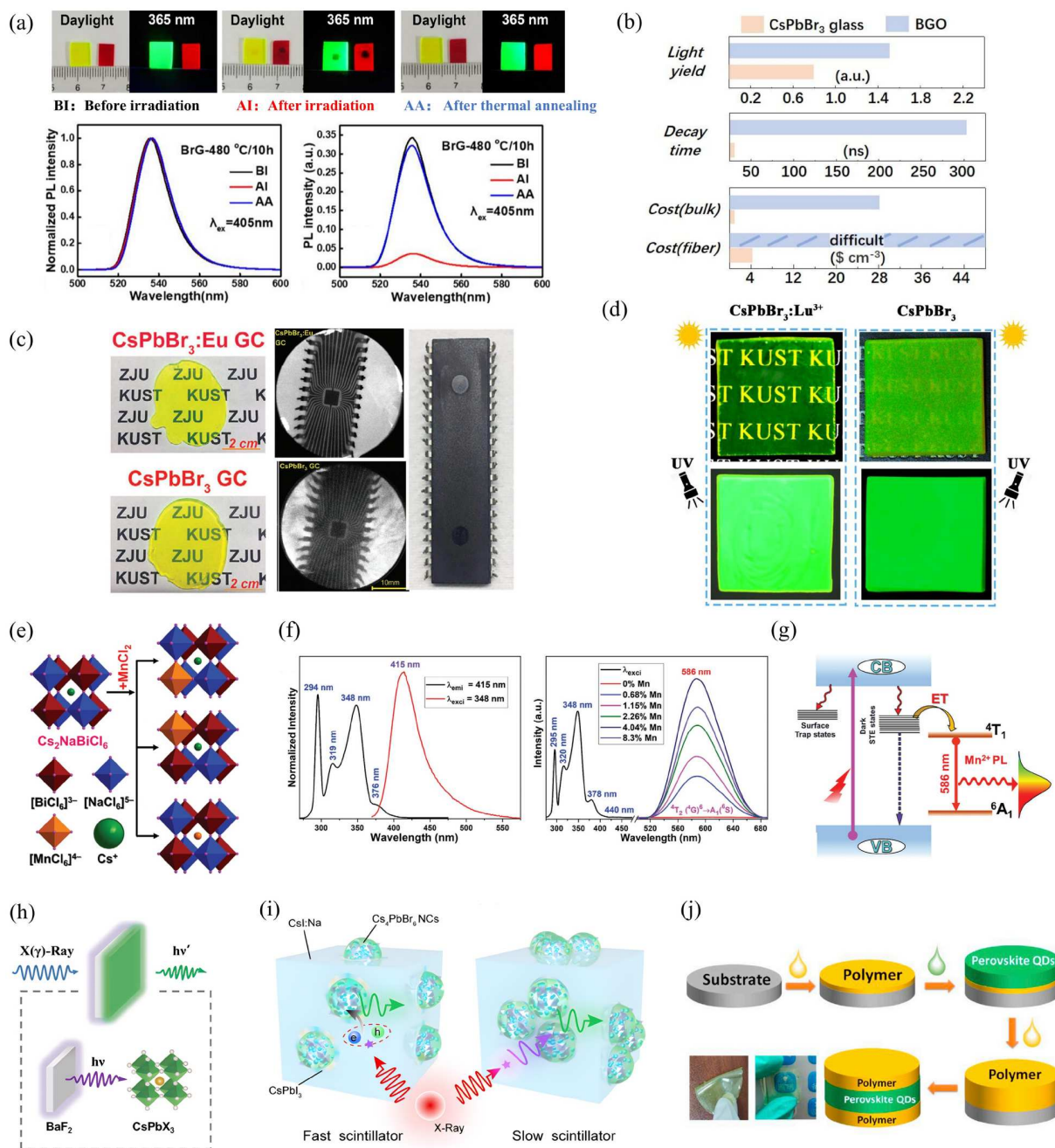


图 4 (网络版彩色)(a) 日光与365 nm激发光下BrG样品图、光致发光光谱及归一化光致发光光谱^[77]; (b) 无机玻璃包覆CsPbBr₃ NC闪烁体与BGO商用闪烁体对比图(光产额、衰减寿命、成本)^[78]; (c) Eu³⁺掺杂下的CsPbBr₃ PeNCs玻璃与未掺杂的薄膜对比, 右图是在50 kV的X射线管电压下芯片的成像图^[79]; (d) 日光和紫外线照射下CsPbBr₃和CsPbBr₃:Lu³⁺ PeNCs薄膜^[80]; (e) 双钙钛矿Cs₂NaBiCl₆结构^[84]; (f) 不同浓度的Mn离子掺杂在波长348 nm光激发下的PLE和PL光谱^[84]; (g) Mn(II)掺杂Cs₂NaBiCl₆的部分能级图^[84]; (h) CsPbX₃ PeNCs@BaF₂复合闪烁屏的能量传递机制^[85]; (i) Cs₄PbBr₆@CsI:Na发光机制的示意图^[86]; (j) 柔性聚合物-钙钛矿-聚合物(PPP)薄膜闪烁屏(50 μm)的三步制备工艺示意图^[87]

Figure 4 (Color online) (a) Photographs of BrG samples under daylight and 365 nm excitation, along with their PL spectra and normalized PL spectra^[77]. (b) Comparison between CsPbBr₃ PeNCs scintillators encapsulated in inorganic glass and commercial BGO scintillators in terms of light yield, decay time, and cost^[78]. (c) Contrast between Eu³⁺-doped CsPbBr₃ PeNCs glass and undoped thin films, with X-ray imaging of a chip obtained at an X-ray tube voltage of 50 kV shown on the right^[79]. (d) CsPbBr₃ and CsPbBr₃:Lu³⁺ PeNCs thin films under daylight and UV irradiation^[80]. (e) Crystal structure of double perovskite Cs₂NaBiCl₆^[84]. (f) PLE and PL spectra of Mn²⁺ doped Cs₂NaBiCl₆ under 348 nm excitation at different doping concentrations^[84]. (g) Partial energy level diagram of Mn²⁺ doped Cs₂NaBiCl₆^[84]. (h) Energy transfer mechanism in CsPbX₃ PeNCs@BaF₂ composite scintillation screens^[85]. (i) Schematic illustration of the luminescence mechanism in Cs₄PbBr₆@CsI:Na^[86]. (j) Three-step fabrication process for flexible polymer-perovskite-polymer (PPP) thin-film scintillation screens (50 μm)^[87]

构,对闪烁体性能提升有关键作用.近年来稀土离子如 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Lu^{3+} 等被用来对纳米晶闪烁体光学性能进行改善^[79-81].Wu等人通过热注入法合成了 Ce^{3+} 掺杂 CsPbBr_3 PeNCs,研究发现引入 Ce^{3+} 通过其可逆氧化还原反应显著抑制了 Pb^0 缺陷的形成,有效削弱了缺陷主导非辐射复合,进而大幅提高了材料的PLQY.在8%浓度 Ce^{3+} 掺杂下的光产额达到 3.3×10^4 pho MeV^{-1} .此外,采用吸附过滤法制备的30 μm 透明闪烁体薄膜具有约862 nm的超高空间分辨率,刷新了目前钙钛矿基闪烁体薄膜达到的最高纪录^[81].稀土离子掺杂除了能够对纳米晶缺陷进行钝化提升光产额,还能改善纳米晶在基质中的光散射影响,如前一节所述.

其他异价阳离子掺杂同样能改善纳米晶光学与稳定性性能^[82,83].Li等人通过 Sb^{3+} 取代 CsPbBr_3 PeNCs中部分 Pb^{2+} ,不仅有效填补了 Pb^{2+} 空位缺陷并通过静电作用抑制卤素空位的形成,减少了非复合辐射路径使PLQY提升至90%,同时纵光学声子耦合系数和声子能量显著增加,说明掺杂诱发了局部晶格畸变,促进了X射线自限域激子(self-trapped exciton, STE)复合发光.此外, Sb^{3+} 掺杂后增加了晶格形成能,有效抑制了纳米晶在辐照下的热分解^[83].掺杂工程还能够抑制STE非辐射复合主导的暗发射.Varnakavi等人改进了热注射法合成了 Mn^{2+} 掺杂的双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ PeNCs,如图4(e).与传统 ABX_3 结构相比,双钙钛矿结构是由两种不同价态的B位阳离子(B^+ 和 B^{3+})交替占据立方八面体间隙,形成有序的岩盐型排列.未掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 的强吸收峰来源于八面体 $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ 的 $6s^2$ 至 $6s^1p^1$ 电子跃迁,在415 nm处显示微弱蓝光发射并归因于STE暗发射(图4(f)).图4(g)展示了 $\text{Mn}(\text{II})$ 掺杂的双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ PeNCs的发光机理,展示能量从暗态向 Mn^{2+} 离子态的转移,在586 nm处橙红色发光且PLQY提升至10.6%.这是由于 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$ 跃迁改善了发光效率.此外,将 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6:\text{Mn}$ PeNCs嵌入PMMA基质制备了0.05 mm的柔性闪烁薄膜,展现出 2.84×10^4 pho MeV^{-1} 的高光产额与45.2 nGy s^{-1} 的超低检测限^[84].另外,相比于传统闪烁体发射波段固定、难以与光电探测器最佳匹配的局限,PeNCs可通过卤素离子的掺杂来调整发光波长,可精准匹配所耦合的光电器件.Chen首次利用不同比例的卤素离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)掺杂 CsPbX_3 PeNCs实现对闪烁体发射峰位置的调整,证实 CsPbX_3 PeNCs在波长530 nm处与商用CMOS传感器响应波段高度契合,并成功用于低剂量X成像^[54].总体来看,掺杂工程能

够在材料层面通过抑制深能级缺陷减少非辐射复合,并借助能级调控优化发光机制;在器件层面则能有效提升PeNCs闪烁层透过率与均匀性,以及赋予其全光谱可调谐的灵活性.

2.2.4 复合结构

器件层面上,PeNCs闪烁体可通过重吸收机制与界面复合结构设计实现高效的闪烁性能.Yang等人将传统单晶闪烁体 BaF_2 与 CsPbBr_3 构建了 $\text{CsPbBr}_3@ \text{BaF}_2$ 复合闪烁屏.将 CsPbBr_3 NC薄膜沉积在基底单晶 BaF_2 上, BaF_2 单晶的高原子序数保证了足够X射线阻挡能力,同时其发射光谱与纳米晶吸收光谱高度重叠,通过重吸收机制(35.9%转换效率)将辐射能量转移至纳米晶实现高光产额(6.3×10^3 pho MeV^{-1})与快速衰减(11 ns),如图4(h)所示^[85].相比于单一利用重吸收方式,界面工程导向的异质结构在载流子路径优化、缺陷抑制和能量传递效率等方面更具有优势.Ding等人通过 $\text{CsI}:\text{Na}$ 晶体与 Cs_4PbBr_6 PeNCs的界面耦合形成异质结构(图4(i)).研究发现,随着 Cs_4PbBr_6 PeNCs含量增加,可实现310~524 nm波段的可见光发射,辐射发光能力较纯纳米晶体系显著提高.实验结果证明 $\text{CsI}:\text{Na}$ 晶体与 Cs_4PbBr_6 PeNCs接触界面出现了新相 CsPbI_3 ,在X射线下新相的存在作为“桥梁”降低了界面势垒,促进载流子由 $\text{CsI}:\text{Na}$ 向纳米晶迁移并减少界面缺陷导致的非辐射复合,迅速在 Cs_4PbBr_6 中形成STE复合发光^[86].

我们不仅需要关注材料层面的修饰,器件结构上的复合优化对探测性能同样重要.Xu等人开发了一种聚合物-钙钛矿量子点夹层闪烁屏,通过柔性聚合物封装与 MAPbBr_3 量子点活性层复合形成一种“三明治”架构,如图4(j).这一结构获得了1.57 nGy_{air} s^{-1} 的极低检测限,并能在600次弯曲循环后保持93%的光输出^[87].Li等人以 CsPbBr_3 PeNCs与 MAPbI_3 基光电二极管复合堆叠成串联探测器,在8.8 $\mu\text{Gy s}^{-1}$ 剂量下达到54684 $\mu\text{C Gy}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 的灵敏度.其核心策略是通过调节 CsPbBr_3 PeNCs前驱体浓度合成混合尺寸的纳米晶并在光电二极管表面形成能量梯度结构,本质是对不同波段光吸收增大了斯托克斯位移,减少了约30%的自吸收.同时,结合结构为FTO/ NiO_x / MAPbI_3 /PCBM/Ag器件作为光电转换组件(FTO是氟掺杂二氧化锡,PCBM是富勒烯衍生物 C_{60} -PCBM),其响应度大于0.4 AW^{-1} ,远超硅基光电二极管^[88].Zhao等人研究了相似的全钙钛矿复合集成结构(CsPbBr_3 PeNCs闪烁体-MAPbI₃光敏层),并引入了N-乙胺基茈二酰亚胺(PDI-EAI)对MAPbI₃薄膜进行表

面钝化, 利用空间电荷限制电流(SCLC)技术证明了PDI-EAI钝化后电子迁移率提升近2倍, 而薄膜表面缺陷密度却降低约15%, 协同了材料-器件复合优化, 实现了 $143169 \mu\text{C Gy}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 的超高灵敏度和 30.77 nGy s^{-1} 的低检测限. 此外, 该复合器件通过构建多层*p-i-n*结构形成内建电场, 利用梯度能级驱动电荷分离, 实现了高效的自供电X射线探测^[89]. 上述说明器件结构的优化不但体现在对PeNCs封装保护, 还在于利用带隙可调、高光产额、柔性加工等特性与器件结构深度耦合释放其潜在优势. 上述研究工作表明了全无机PeNCs作为新型闪烁体材料的可行性与独特优势, 其主要性能参数及对比结果汇总见表1.

2.3 直接型探测

直接型探测器性能主要取决于材料对吸收X射线后的电荷转换能力^[90,91]. 2015年, Yakunin等人首次将块状MAPbI₃钙钛矿材料应用于X射线的直接探测. 其厚膜器件灵敏度可达 $25 \mu\text{C mGy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-3}$, 但 $\mu\tau$ 仅 $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}$ (较传统CZT探测器低数个量级), 这是由于MAPbI₃多晶膜存在大量的表面缺陷, 阻碍了空穴与电子的快速分离^[90]. 为此, Wei等人通过钝化表面缺陷实现了超高 $\mu\tau$ 值($1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}$)单晶MAPbBr₃探测器, 其灵敏度达到 $80 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$, 超出 α -Se探测器四倍^[91]. 同样, 在大尺寸钙钛矿单晶的生长以及其与

TFT背板集成方面仍存在诸多挑战, 这些问题阻碍了其在大面积平板成像中的发展; 相比之下, 多晶探测器具备优异的可扩展性, 但在溶液法制备厚膜的过程中, 其成核与结晶过程较为复杂, 常常导致最终薄膜中出现针孔、残余中间相以及表面粗糙等问题^[92]. 综合来说, PeNCs在面阵探测领域应用具有更显著的优势. 然而, 目前限制纳米晶用于直接探测的主要原因可归纳为以下几点: (1) PeNCs相对高的比表面积使其表面的缺陷密度较高; (2) 动态结合的低导电性配体使得载流子输运的通道受阻; (3) 纳米晶材料本身的尺寸限域作用使得激子束缚能更高, 载流子需要更强的偏压进行分离, 不利于电极的有效收集.

为了改善纳米晶表面高缺陷密度与电荷传输的问题, Ding等人报道了基于Cs₃Cu₂I₅ PeNCs的复合X射线探测器的缺陷分步调控策略^[93]. 研究发现Cs₃Cu₂I₅ PeNCs在纯化过程中易产生I⁻空位缺陷(图5(a)), 且对退火温度高度敏感, 在温度超过100°C时引发纳米晶分解, 伴随配体脱落或体缺陷产生. 为此, 他们首先以NaI/甲基乙酸酯(MAC)混合溶液替代纯MAC作为反溶剂, 溶液中额外I⁻离子可快速实现Cs₃Cu₂I₅ PeNCs原位表面钝化, 离子迁移活化能从0.44 eV升高至0.52 eV(图5(b)), 表明离子迁移得到有效抑制. 其次, 通过两步退火工艺(先60°C 30 min后80°C 10 min)兼顾结构完整与溶剂挥发. 此外, 通过结合Cs₃Cu₂I₅ PeNCs与有机体

表1 基于PeNCs X射线间接探测关键性能总结

Table 1 Summary of key performance metrics for PeNCs X-ray indirect detection

材料	光产额(pho MeV ⁻¹)	衰减时间(ns)	检测限(nGy s ⁻¹)	空间分辨率(lp/mm) (MTF)	文献
CsPbBr ₃	/	44.6	13	2.0 (0.72)	[54]
CsPbBr ₃	1.77×10^5	2.87	/	9.8 (0.2)	[55]
CsPbBr ₃ +PPO	/	60~100	/	≥3.5	[62]
CsPbBr ₃ @PMMA	~9000	3.4, 14.1	/	/	[64]
CsPbBr ₃ +PTP	1.67×10^4	29.6	/	/	[60]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅	/	/	63	7.3	[68]
CsPbBr ₃ @3D Cs ₄ PbBr ₆	1.5×10^4	12.8	130	/	[74]
CsPbBr ₃ @0D Cs ₄ PbBr ₆	6.4×10^4	1.3, 6.7	/	/	[75]
CsPbBr ₃ -AAO	1.11×10^4	9	33	250	[76]
CsPbBr ₃ :Eu ³⁺	1.01×10^4	/	/	15	[79]
CsPbBr ₃ :Lu ³⁺	/	27	13	16.8	[80]
CsPbBr ₃ :Ce ³⁺	3.3×10^4	7.09	/	≈1160	[81]
Cs ₂ NaBiCl ₆ :Mn ²⁺ @PMMA	2.84×10^4	/	45.2	14.76	[84]
CsPbBr ₃ @BaF ₂	6.3×10^3	11	/	1.67	[85]
CsPbBr ₃ -CsI:Na	/	1.22	/	/	[86]
Cs ₂ NaTbCl ₆ :Sb ³⁺	2.35×10^4	7.5×10^6	140	7.9	[82]

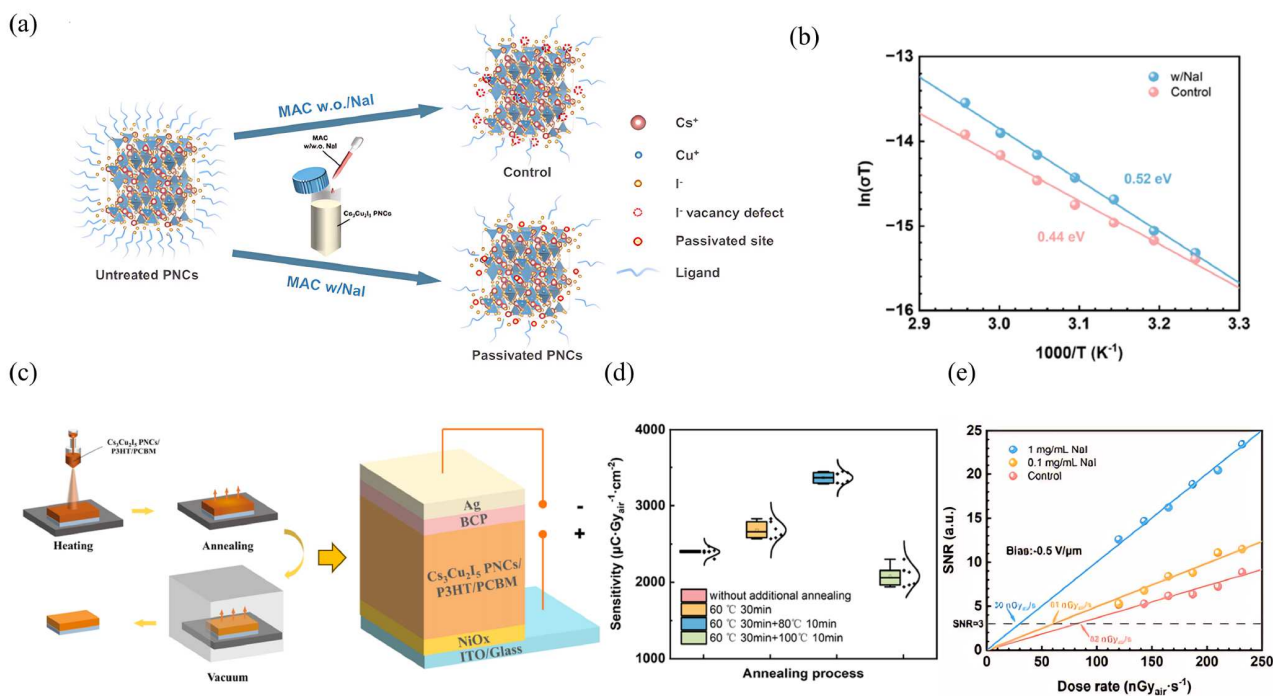


图 5 (网络版彩色)(a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ PeNCs采用和未采用NaI钝化策略的差异示意图; (b) NaI钝化 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ PeNCs的离子迁移活化能; (c) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ PeNCs与有机P3HT:PCBM异质结喷雾涂覆工艺示意图, 对应结构(ITO/ NiO_x /PeNCs:P3HT:PCBM/BCP/Ag)的X射线探测器器件图; (d) 用不同退火工艺制备的探测器灵敏度的统计分布; (e) $-0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 电场下NaI钝化处理的探测器在 $13.4\sim 5.0 \mu\text{Gy}_{\text{air}}\text{s}^{-1}$ X射线剂量率下的SNR^[93]

Figure 5 (Color online) (a) Schematic illustration comparing $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ PeNCs with and without NaI passivation strategy. (b) Activation energy for ion migration in NaI-passivated $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ PeNCs. (c) Spray-coating process of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ PeNCs/organic P3HT:PCBM heterojunction and corresponding X-ray detector device structure (ITO/ NiO_x /PeNCs:P3HT:PCBM/BCP/Ag). (d) Statistical distribution of detector sensitivity prepared with different annealing processes. (e) SNR of NaI-passivated detectors under an electric field of $-0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ at X-ray dose rates ranging from 13.4 to $5.0 \mu\text{Gy}_{\text{air}}\text{s}^{-1}$ ^[93]

(P3HT:PCBM)形成异质结构作为活性层(图5(c)), 其中纳米晶作为X射线吸收层, 有机层提供电荷传输通道. 通过材料与器件层面上的缺陷进行分步协同调控, 使得复合结构探测器拥有 $4036 \mu\text{C Gy}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 的灵敏度与 30 nGy s^{-1} 的低检测下限(图5(d, e)), 同时具有优异的辐射稳定性. 该工作不再局限于单一点缺陷钝化, 还兼顾体相缺陷分布控制, 同时结合界面复合结构优化纳米晶电荷传输性能, 显著提升了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ PeNCs基器件的灵敏度与稳定性.

进一步, 为了实现高稳定、高性能的纳米晶器件, Song等人提出一种普适的室温下的两相限域组装策略合成单晶胞厚钙钛矿链(图6(a))^[94]. 具体而言, 以单壁碳纳米管(SWCNT)作为限域模板, 在室温下将钙钛矿前驱体溶解在二甲基亚砜(DMSO)中, 与SWCNTs的环己烷悬浮液混合进行合成. 分子动力学模拟表明DMSO溶液作为良溶剂携带离子源会优先进入碳纳米管, 因此环己烷作为不良溶剂会与DMSO溶液形成两相界面, 可以限制离子扩散范围并促进钙钛矿离子在

限域模板中定向富集. 通过液相限域成功合成了单晶胞厚高钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{MCl}_6@\text{SWCNT}$ (M:多种三价阳离子混合如 Y^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 等). 如图6(b)所示, 一方面, 以物理空间约束稳定了钙钛矿的单晶胞链结构, 提高了离子迁移的活化能(722.7 MeV)以有效抑制离子迁移; 另一方面, 钙钛矿阳离子与带负电的碳纳米管存在阳离子- π 的相互作用使得结构更加稳固, 同时为载流子快速迁移提供通道. 图6(c)展示了所制备的X射线直接探测器结构, 能量 50 kV 的X射线下灵敏度达到了 $1.22 \times 10^4 \mu\text{C Gy}^{-1}\text{cm}^{-2}$, 200 V 偏压下暗电流密度仅 0.2 nA cm^{-2} , 远低于传统钙钛矿器件. 另外, 辐射剂量仅需传统医学诊断的 $1/330$ 即可实现 $16.6 \text{ nGy}_{\text{air}}\text{s}^{-1}$ 的最低检测限(图6(d-f)). 此外, 还证明了器件在极端条件(高剂量X射线照射, 高温湿度环境)下依旧具有优异稳定性, 性能衰减均小于 5% . 上述工作首次在室温条件下实现了单晶胞钙钛矿链的可控组装, 利用限域效应与阳离子- π 相互作用在稳定结构抑制离子迁移方面展现优势, 使器件在灵敏度、暗电流、稳定性上均处于先

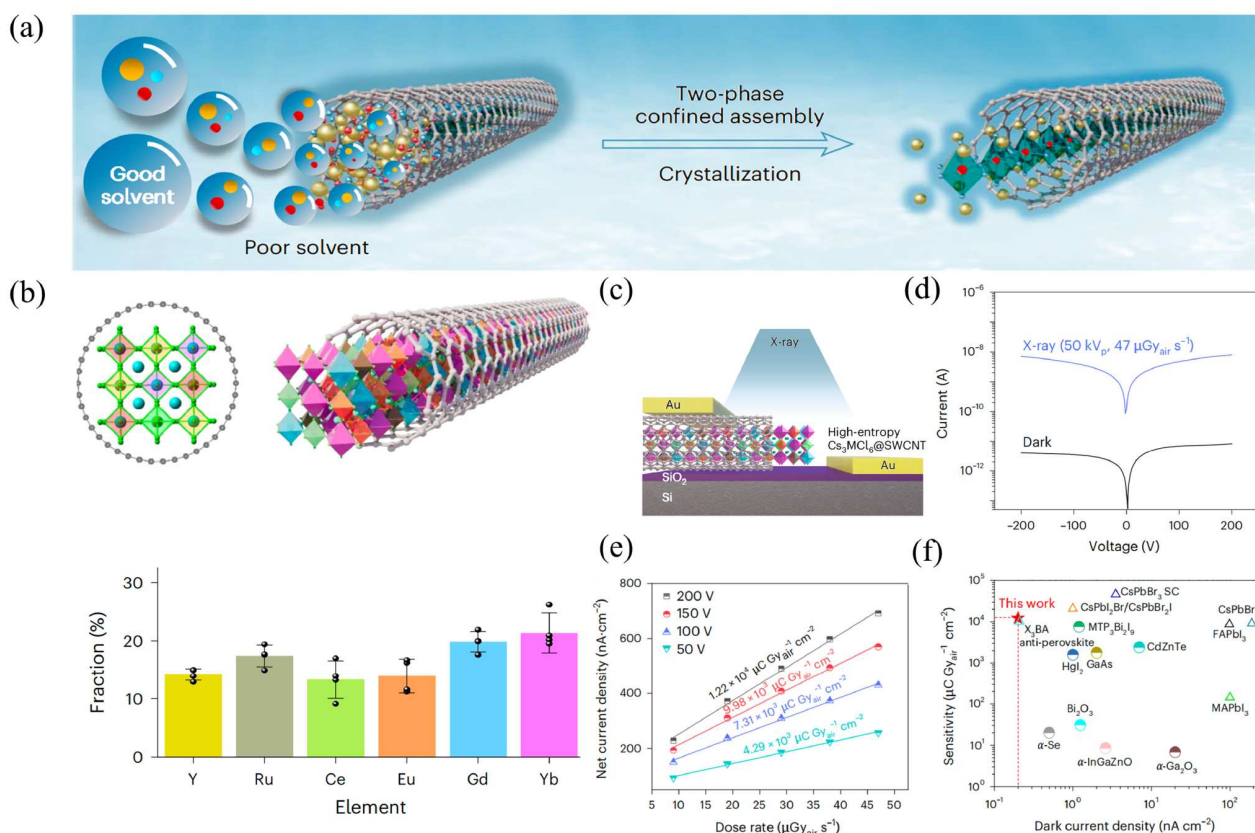


图 6 (网络版彩色)(a) 单元晶胞厚钙钛矿链在SWCNTs内两相组装的概念路线^[94]; (b) 高熵 $\text{Cs}_3\text{MCl}_6@SWCNT$ 的结构; (c) 高熵结构X射线探测装置示意图; (d) 高熵结构 I - V 曲线; (e) 50~200 V偏压下, 50 kV的X射线设备的电流密度与剂量率的关系图; (f) 与商业化半导体(α -Se^[95]、 Bi_2O_3 ^[96]、 HgI_2 ^[97]、 GaAs ^[98]、 CdZnTe ^[99]、 α - InGaZnO ^[100]、 α - Ga_2O_3 ^[101]、 $\text{MTP}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ^[102])以及钙钛矿(CsPbBr_3 单晶^[103]、 CsPbI_2Br / CsPbBr_2 ^[104]、 CsPbBr_3 ^[105]、 MAPbI_3 ^[32]、反钙钛矿 X_3BA ^[106])制成的X射线探测器的灵敏度和暗电流密度对比关系图

Figure 6 (Color online) (a) Conceptual route for two-phase assembly of unit-cell-thick perovskite chains within SWCNTs^[94]. (b) Structure of high-entropy $\text{Cs}_3\text{MCl}_6@SWCNT$ composites. (c) Schematic of X-ray detection device architecture employing high-entropy structures. (d) Current-voltage (I - V) characteristics of the high-entropy structure. (e) Current density versus dose rate relationship for 50 kV X-ray irradiation at 50–200 V bias voltages. (f) Comparative analysis of sensitivity and dark current density between commercial semiconductors (α -Se^[95], Bi_2O_3 ^[96], HgI_2 ^[97], GaAs ^[98], CdZnTe ^[99], α - InGaZnO ^[100], α - Ga_2O_3 ^[101], $\text{MTP}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ^[102]) and perovskite-based detectors (CsPbBr_3 single crystal^[103], $\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{CsPbBr}_2$ ^[104], CsPbBr_3 ^[105], MAPbI_3 ^[32], anti-perovskite X_3BA ^[106])

进水平。

纳米晶柔性探测技术可突破传统刚性结构的物理限制, 借助曲面贴合与可折叠特性为医学诊疗和工业检测开辟了新的可能性。Liu团队于2019年针对这一需求提出创新解决方案: 基于室温溶液法合成 CsPbBr_3 量子点, 并利用低成本喷墨打印技术将其均匀沉积于柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底, 如图7(a~c), 成功制备出高性能柔性X射线探测器阵列^[107]。研究发现, 在仅0.1 V外在偏压下, 器件对软X射线辐射灵敏度达到 $1450 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$, 相较于传统 α -Se探测器提升近70倍, 同时实现了 $17.2 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \text{s}^{-1}$ 的超低检测限与亚秒级响应速度(上升/衰减时间 $<0.3 \text{ s}$)。此外, 该探测器展现出优秀的机械稳定性, 在经受不同200次弯曲循环后

器件电流退化仅为12%(图7(d, e))。这一系列结果证实了PeNCs在柔性直接探测中的应用潜力: 充分利用PeNCs低温溶液可加工性与大面积可打印, 使器件具备高灵敏度、低功耗、柔性贴合三重优势, 为低剂量动态医学成像(如术中实时监测)和可穿戴式辐射剂量监测设备的开发提供了关键材料基础。

3 总结及展望

PeNCs闪烁体在间接探测方面主要受到自吸收效应与环境稳定性的影响, 通过分子致敏、基质包覆、离子掺杂及复合结构设计, 有效缓解自吸收, 显著提升光产额与环境稳定性, 能够实现低检测限与高分辨率优异性能。在直接探测领域, 缺陷钝化、限域组装等策

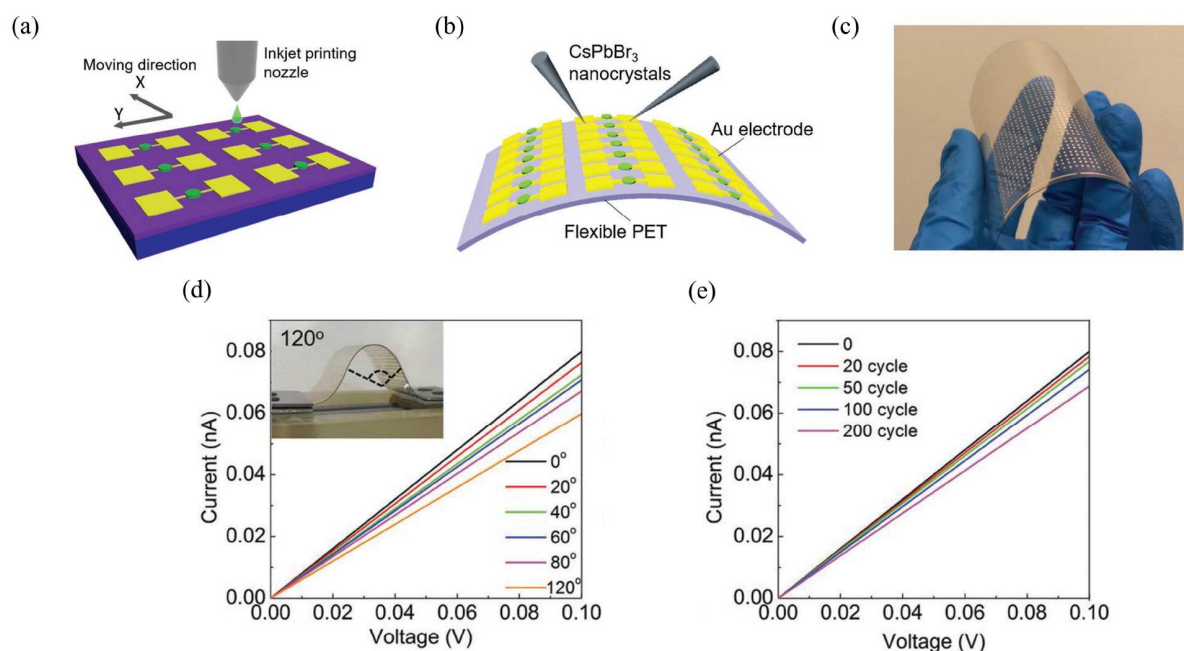


图 7 (网络版彩色)(a) 通过喷墨打印技术制备钙钛矿基器件的关键工艺流程示意图; (b) PET基板上柔性钙钛矿X射线探测器阵列的示意图; (c) 柔性器件在弯曲状态下的照片; (d) 在 $7.33 \text{ mGy}_{\text{air}} \text{ s}^{-1}$ 的X射线照射和 0.1 V 偏置电压下不同弯曲角度下的柔性设备阵列的 I - V 曲线; (e) 在 $7.33 \text{ mGy}_{\text{air}} \text{ s}^{-1}$ 的X射线照射和 0.1 V 偏置电压下柔性设备阵列在经过20、50、100和200次循环恢复后的 I - V 曲线^[107]

Figure 7 (Color online) (a) Schematic illustration of key fabrication processes for perovskite-based devices via inkjet printing technology. (b) Device architecture of flexible perovskite X-ray detector arrays on PET substrates. (c) Optical image of flexible devices under bending conditions. (d) Current-voltage (I - V) characteristics of flexible device arrays at different bending angles under X-ray irradiation ($7.33 \text{ mGy}_{\text{air}} \text{ s}^{-1}$) and 0.1 V bias voltage. (e) Recovered I - V curves of flexible device arrays after 20, 50, 100, and 200 bending cycles under identical irradiation conditions ($7.33 \text{ mGy}_{\text{air}} \text{ s}^{-1}$, 0.1 V bias)^[107]

略也可改善纳米晶器件的灵敏度较低、暗电流过大等缺点。尽管在X射线直接转换应用上并未达到块体材料的标准,但PeNCs在加工混合组件、制备均匀薄膜,以及通过印刷技术沉积到光电探测器阵列等方面具有显著优势,在柔性探测领域已渐渐崭露头角。需要强调的是,PeNCs进一步走向实际商业应用的过程中,首要挑战在于解决服役稳定性。细分到间接探测中,虽然目前PeNCs闪烁体可表现出优于传统闪烁体的高光产额,但如何克服非辐射复合损失或自吸收从而达到理论极限仍是提升闪烁性能的关键。在直接探测中,首先需要平衡PeNCs薄膜厚度,能够在足够吸收X射线的厚度基础上避免裂纹与应力积累,其次,提升电荷输运能力是推动PeNCs直接探测突破性应用的决定因素。展望未来,基于PeNCs的X射线探测器有可能在以下方面取得重要进展:

(i) 更优的服役稳定性是X射线探测器实现商业化应用的前提。其中,解决环境敏感性与抑制辐射损伤是保证器件寿命的重中之重。解决这一问题可从本征材

料(抑制缺陷、结构强化)、器件封装技术(辐射屏蔽、器件设计)等方面协同推进。材料方面,依托原位光谱和电镜手段揭示湿度、氧气及高通量辐照下的缺陷演变与离子迁移机理,建立标准化加速老化测试与寿命预测模型,在此基础上形成可推广的材料设计,同时可通过引入混合多阳离子组成高熵钙钛矿体系,以提升晶格硬度防止纳米晶在极端环境/辐照下出现畸变,提升缺陷形成能抑制离子迁移与相分离的发生。器件层面,应开发多功能器件封装技术,材料上需满足对X射线的深度吸收的同时具备自修复特性,功能上可检测器件服役健康状态。例如,开发自适应X射线剂量调控算法,依据辐照剂量进行管电流的动态优化,延长器件使用寿命;或者通过神经网络建立器件损伤累积模型,实现器件寿命监控。

(ii) 间接探测中进一步提升光产额是闪烁体的核心目标与持久挑战。可从能量传递与合成制备入手:
(1) 基于多级能量传递原理设计具有量子裁剪效应的纳米晶闪烁体,实现单X射线光子至多可见光子的转

换,可显著提升光产额。(2) 构建单-三重态激子自陷域混合发射模型,利用系间窜越充分激发三重态激子辐射复合来增加发光效率。(3) PeNCs自身较低的形成能与不可控的成核速率通常在溶液法合成过程中出现 Pb^{2+} 空位以及卤素间隙等缺陷,带来非辐射复合严重制约了本身的发光效率及稳定性。未来可关注前沿液相原位检测技术,通过实时捕捉临界成核过程建立缺陷演化图谱解析缺陷的形成机制,为纳米晶的缺陷调控增加光产额提供数据支撑。

(iii) 为推动PeNCs在直接探测领域的应用,需重点关注薄膜结构设计与电荷输运调控两个切入点。在薄膜结构设计方面,考虑合适的沉积方式如喷涂法/喷墨打印等,通过精细控制溶液分散性与黏度的平衡,有效释放生长中积累的应力,减小多层膜带来的裂纹与缺陷风险。在电荷输运调控方面,未来研究不仅要理解单个纳米晶的电荷动力学,还应系统揭示其在堆积成膜后的输运规律,在此基础上从多层展开优化:(1) 材料层面,利用PeNCs易调控优势,通过离子掺杂、相工程、尺寸调控等手段降低激子束缚能并增强载流子解离与迁移能力。(2) 在界面输运层面,应着重于降低缺陷态与界面势垒,例如替换导电配体、引入能级匹配的修

饰层、构筑异质结等策略有助于PeNCs在保持工艺兼容性的同时,逐步逼近3D单晶体系的电荷输运水平。

(iv) 多组分能量分辨是新一代X射线探测器的重要发展方向^[108]。当前两条主流技术路线为光子计数探测器与叠层积分型探测器。其中光子计数探测器通过对每个入射X射线光子单独识别计数,从而实现能谱分辨。这种方法具有高能量分辨率与灵敏度,但光子计数探测器仍受限于高通量下脉冲堆积、电荷共享、复杂电路限制能谱通道等。近年来,闪烁体叠层探测器设计是PeNCs未来实现高能谱成像的更优选择,其物理机制为堆叠不同吸收波长闪烁体实现对差异化能量X射线光子的分类。PeNCs凭借其卓越闪烁特性与溶液可调控的优势,可精确设计多色发射纳米晶阵列,是成为提升叠层闪烁体光子能量分类精度的理想构件。由于并不涉及光子计数,因此其可在高通量X射线下使用的同时拓展更宽的能谱通道。叠层设计理论上是可解析的物理模型,但实际上有较强的非线性如闪烁体层间的光散射,多闪烁层波长相互激发等问题需进一步解耦解决,未来需要结合基于物理信息的深度神经网络对PeNCs进行更精细化调控,提高其能谱识别的准确度。

参考文献

- 1 Attwood D T, Naulleau P, Goldberg K A, et al. Tunable coherent radiation in the soft X-ray and extreme ultraviolet spectral regions. *IEEE J Quantum Electron*, 1999, 35: 709–720
- 2 Liu R, Li F, Zeng F, et al. Halide perovskite x-ray detectors: fundamentals, progress, and outlook. *Appl Phys Rev*, 2024, 11: 021327
- 3 Lai Z, Wang W, Liu F, et al. High-quality CsI(Tl) single-crystal flake scintillators grown by the space-confined solution method. *Optical Mater*, 2024, 151: 115333
- 4 He G, Li L, Chen J, et al. Rare-earth-free Mn^{2+} -activated glass for high-resolution X-ray imaging. *Ceramics Int*, 2025, 51: 42338–42343
- 5 Kasap S, Frey J B, Belev G, et al. Amorphous and polycrystalline photoconductors for direct conversion flat panel X-ray image sensors. *Sensors*, 2011, 11: 5112–5157
- 6 Kasap S O. X-ray sensitivity of photoconductors: application to stabilized α -Se. *J Phys D-Appl Phys*, 2000, 33: 2853–2865
- 7 Owens A, Peacock A. Compound semiconductor radiation detectors. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect A-Accelerators Spectrometers Detectors Associated Equipment*, 2004, 531: 18–37
- 8 Wu H, Ge Y, Niu G, et al. Metal halide perovskites for X-ray detection and imaging. *Matter*, 2021, 4: 144–163
- 9 Qu C, Wu J, Zhu Z, et al. Multiple interactions in polar lead-free perovskites toward highly stable X-ray detection. *Adv Sci*, 2025, 12: 2412504
- 10 Fan J, Li W, Zhou Q, et al. Metal halide perovskites for direct X-ray detection in medical imaging: to higher performance. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2401017
- 11 Xiong Y, Li M, Yuan S, et al. Surface passivated 3D halide perovskite single crystal by 2D perovskite towards high performance soft X-ray detection and gamma-ray spectrum. *Chem Eng J*, 2025, 512: 162481
- 12 Watanabe K, Koshimizu M, Yanagida T, et al. Luminescence and scintillation properties of La- and La,Ag-doped CsPbCl_3 single crystals. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55: 02BC20
- 13 Mykhaylyk V B, Kraus H, Kapustianyk V, et al. Bright and fast scintillations of an inorganic halide perovskite CsPbBr_3 crystal at cryogenic temperatures. *Sci Rep*, 2020, 10: 8601
- 14 Mykhaylyk V B, Kraus H, Saliba M. Bright and fast scintillation of organolead perovskite MAPbBr_3 at low temperatures. *Mater Horiz*, 2019, 6:

1740–1747

- 15 Yang B, Ouyang X, Zhao X, et al. Inch-sized 2D perovskite single-crystal scintillators for high-resolution neutron and X-ray imaging. *InfoMat*, 2024, 7: e12648
- 16 Birowosuto M D, Cortecchia D, Drozdowski W, et al. X-ray scintillation in lead halide perovskite crystals. *Sci Rep*, 2016, 6: 37254
- 17 Hunyadi M, Samu G F, Csige L, et al. Scintillator of polycrystalline perovskites for high-sensitivity detection of charged-particle radiations. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2206645
- 18 He Y, Pan W, Guo C, et al. 3D/2D perovskite single crystals heterojunction for suppressed ions migration in hard X-ray detection. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2104880
- 19 Wang Y, Li M, Chai Z, et al. Perovskite scintillators for improved X-ray detection and imaging. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202304638
- 20 Xie A, Nguyen T H, Hettiarachchi C, et al. Thermal quenching and dose studies of X-ray luminescence in single crystals of halide perovskites. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 16265–16273
- 21 Wang B, Cai W, Zang Z. Metal halide perovskites for X-ray detectors (in Chinese). *Laser Optoelectron Prog*, 2025, 62: 1500003 [汪百前, 蔡文思, 臧志刚, 等. 基于金属卤化物钙钛矿的X射线探测器. 激光与光电子学进展, 2025, 62: 1500003]
- 22 Pan R, Liu Y, Zhao B, et al. High-performance two-dimensional chiral perovskite X-ray detectors based on chirality-induced spin selectivity (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 5161–5172 [潘睿亨, 刘亚婷, 赵斌, 等. 基于手性诱导自旋选择的高性能二维手性钙钛矿X射线探测器. 科学通报, 2024, 69: 5161–5172]
- 23 Schmidt L C, Pertegás A, González-Carrero S, et al. Nontemplate synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 850–853
- 24 Lin C F, Huang K W, Chen Y T, et al. Perovskite-based X-ray detectors. *Nanomaterials*, 2023, 13: 2024
- 25 Wu X, Li A, Yang M, et al. Development of high-performance direct X-ray detector materials: from hybrid halide perovskites to all-inorganic lead-free perovskites. *J Mater Chem C*, 2024, 12: 8647–8667
- 26 Liu Y, Xu Z, Yang Z, et al. Inch-size 0D-structured lead-free perovskite single crystals for highly sensitive stable X-ray imaging. *Matter*, 2020, 3: 180–196
- 27 Xu Q, Li C, Nie J, et al. Highly sensitive and stable X-ray detector based on a 0D structural Cs_4PbI_6 single crystal. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 287–293
- 28 Xu Z J, Ba Y S, Xi H, et al. Growth and X-ray detection properties of high-quality perovskite single crystals (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2025, 54: 1229–1237 [徐庄婕, 巴延双, 习鹤, 等. 高质量钙钛矿单晶生长及其X射线探测性能表征. 人工晶体学报, 2025, 54: 1229–1237]
- 29 Zhang Y, Liu Y, Xu Z, et al. Nucleation-controlled growth of superior lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ single-crystals for high-performance X-ray detection. *Nat Commun*, 2020, 11: 2304
- 30 Li W, Xin D, Tie S, et al. Zero-dimensional lead-free $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ single crystals for high-performance X-ray detection. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 1778–1785
- 31 Li H, Shan X, Neu J N, et al. Lead-free halide double perovskite-polymer composites for flexible X-ray imaging. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 11961–11967
- 32 Zhao J, Zhao L, Deng Y, et al. Perovskite-filled membranes for flexible and large-area direct-conversion X-ray detector arrays. *Nat Photonics*, 2020, 14: 612–617
- 33 Wu Y, Feng J, Yang Z, et al. Halide perovskite: a promising candidate for next-generation X-ray detectors. *Adv Sci*, 2022, 10: 2205536
- 34 Chen M, Wang C, Hu W. Organic photoelectric materials for X-ray and gamma ray detection: mechanism, material preparation and application. *J Mater Chem C*, 2021, 9: 4709–4729
- 35 Xu X, Qian W, Xiao S, et al. Halide perovskites: a dark horse for direct X-ray imaging. *EcoMat*, 2020, 2: e12064
- 36 Xia M, Li Y, Li C, et al. High-density post-perovskite for ultra-sensitive hard X-ray detection. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202425448
- 37 Jana A, Cho S, Patil S A, et al. Perovskite: scintillators, direct detectors, and X-ray imagers. *Mater Today*, 2022, 55: 110–136
- 38 Yakunin S, Dirin D N, Shynkarenko Y, et al. Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites. *Nat Photon*, 2016, 10: 585–589
- 39 Shrestha S, Fischer R, Matt G J, et al. High-performance direct conversion X-ray detectors based on sintered hybrid lead triiodide perovskite wafers. *Nat Photon*, 2017, 11: 436–440
- 40 Thompson M, Ellison S L R, Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*, 2002, 74: 835–855
- 41 Möller C K. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides. *Nature*, 1958, 182: 1436
- 42 Bechtel J S, Van der Ven A. Octahedral tilting instabilities in inorganic halide perovskites. *Phys Rev Mater*, 2018, 2: 025401
- 43 Poglitsch A, Weber D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *J Chem Phys*, 1987, 87: 6373–6378

- 44 Lin Y, Bai Y, Fang Y, et al. Suppressed ion migration in low-dimensional perovskites. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1571–1572
- 45 Takagahara T. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. *Phys Rev B*, 1993, 47: 4569–4584
- 46 Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Lett*, 2015, 15: 3692–3696
- 47 Hassan Y, Park J H, Crawford M L, et al. Ligand-engineered bandgap stability in mixed-halide perovskite LEDs. *Nature*, 2021, 591: 72–77
- 48 Song H, Yang J, Jeong W H, et al. A universal perovskite nanocrystal ink for high-performance optoelectronic devices. *Adv Mater*, 2023, 35: 2209486
- 49 Shen X, Zhang X, Wang Z, et al. Bright and efficient pure red perovskite nanocrystals light-emitting devices via *in situ* modification. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2110048
- 50 Belsky A N, Chevallier P, Dhez P, et al. X-ray excitation of luminescence of scintillator materials in the 7–22 keV region. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect A-Accelerators Spectrometers Detectors Associated Equipment*, 1995, 361: 384–387
- 51 Cao R Y, Si Y B, Yang Q, et al. Thermally activated delayed phosphorescence triggered by charge separation state carrier storage in an organic scintillator. *Natl Sci Rev*, 2025, 12: nwaf045
- 52 Shi S, Yao H, Chen D, et al. CsPbX_3 based X-ray detectors. *Adv Opt Mater*, 2023, 11: 2300795
- 53 Xu Q, Huang J, Liu J, et al. Lead halide perovskite quantum dots based liquid scintillator for X-ray detection. *Nanotechnology*, 2021, 32: 205201
- 54 Chen Q, Wu J, Ou X, et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators. *Nature*, 2018, 561: 88–93
- 55 Heo J H, Shin D H, Park J K, et al. High-performance next-generation perovskite nanocrystal scintillator for nondestructive X-ray imaging. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801743
- 56 Liu Y, Li F, Liu Q, et al. Synergetic effect of postsynthetic water treatment on the enhanced photoluminescence and stability of CsPbX_3 (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals. *Chem Mater*, 2018, 30: 6922–6929
- 57 Boles M A, Ling D, Hyeon T, et al. Erratum: the surface science of nanocrystals. *Nat Mater*, 2016, 15: 364
- 58 Maddalena F, Xie A, Chin X Y, et al. Deterministic light yield, fast scintillation, and microcolumn structures in lead halide perovskite nanocrystals. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 14082–14088
- 59 Wang J X, Wang X, Yin J, et al. Perovskite-nanosheet sensitizer for highly efficient organic X-ray imaging scintillator. *ACS Energy Lett*, 2022, 7: 10–16
- 60 Han S, Deng R, Gu Q, et al. Lanthanide-doped inorganic nanoparticles turn molecular triplet excitons bright. *Nature*, 2020, 587: 594–599
- 61 Liu M, Huang L, Yuan D, et al. Perovskite nanocrystals and dyes for high-efficiency liquid scintillator counters to detect radiation. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 370–378
- 62 Cho S, Kim S, Kim J, et al. Hybridisation of perovskite nanocrystals with organic molecules for highly efficient liquid scintillators. *Light Sci Appl*, 2020, 9: 156
- 63 Wang M, Qin Xu G, Liu X. Molecular engineering for high-performance X-ray scintillators. *Chem Eur J*, 2025, 31: e202403772
- 64 Gandini M, Villa I, Beretta M, et al. Efficient, fast and reabsorption-free perovskite nanocrystal-based sensitized plastic scintillators. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 462–468
- 65 Lv W, Li L, Xu M, et al. Improving the stability of metal halide perovskite quantum dots by encapsulation. *Adv Mater*, 2019, 31: 1900682
- 66 Wei Y, Cheng Z, Lin J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 310–350
- 67 Williams R T, Wolszczak W W, Yan X, et al. Perovskite quantum-dot-in-host for detection of ionizing radiation. *ACS Nano*, 2020, 14: 5161–5169
- 68 Wang B, Li P, Zhou Y, et al. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskite nanoparticles in polymer matrix as large-area scintillation screen for high-definition X-ray imaging. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5: 9792–9798
- 69 Děcká K, Pagano F, Frank I, et al. Timing performance of lead halide perovskite nanoscintillators embedded in a polystyrene matrix. *J Mater Chem C*, 2022, 10: 12836–12843
- 70 Jung I D, Cho M K, Lee S M, et al. Flexible $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ scintillators pixelated with polyethylene microstructures for digital X-ray image sensors. *J Micromech Microeng*, 2009, 19: 015014
- 71 Van Loef E, Dorenbos P, Vaneijk C, et al. High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated LaBr_3 . *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 1573–1575
- 72 Yanagida T. Study of rare-earth-doped scintillators. *Optical Mater*, 2013, 35: 1987–1992
- 73 Cao F, Yu D, Ma W, et al. Shining emitter in a stable host: design of halide perovskite scintillators for X-ray imaging from commercial concept. *ACS Nano*, 2020, 14: 5183–5193
- 74 Xu Q, Wang J, Shao W, et al. A solution-processed zero-dimensional all-inorganic perovskite scintillator for high resolution gamma-ray spectroscopy detection. *Nanoscale*, 2020, 12: 9727–9732
- 75 Xu Y, Li X, Xia M, et al. Designing highly luminescent nanocrystals embedded bulk single crystals for X-ray scintillators. *J Lumin*, 2022, 248:

118924

- 76 Li H, Yang H, Yuan R, et al. Ultrahigh spatial resolution, fast decay, and stable x-ray scintillation screen through assembling CsPbBr₃ nanocrystals arrays in anodized aluminum oxide. *Adv Opt Mater*, 2021, 9: 2101297
- 77 Ye Y, Zhang W, Zhao Z, et al. Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals stabilized in glasses for light-emitting applications. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1801663
- 78 Xu Y, Zhao X, Xia M, et al. Perovskite nanocrystal doped all-inorganic glass for X-ray scintillators. *J Mater Chem C*, 2021, 9: 5452–5459
- 79 Ma W, Jiang T, Yang Z, et al. Highly resolved and robust dynamic X-ray imaging using perovskite glass-ceramic scintillator with reduced light scattering. *Adv Sci*, 2021, 8: 2003728
- 80 Zhang H, Yang Z, Zhou M, et al. Reproducible X-ray imaging with a perovskite nanocrystal scintillator embedded in a transparent amorphous network structure. *Adv Mater*, 2021, 33: 2102529
- 81 Wu X, Guo Z, Zhu S, et al. Ultrathin, transparent, and high density perovskite scintillator film for high resolution X-ray microscopic imaging. *Adv Sci*, 2022, 9: 2200831
- 82 Zhou W, Li C, Wu T, et al. Bright green-emitting all-inorganic terbium halide double perovskite nanocrystals for low-dose X-ray imaging. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 8577–8583
- 83 Li Y, Xu Y, Yao F, et al. Heterovalent cation-exchange of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals with enhanced stability for X-ray imaging. *Appl Phys Lett*, 2023, 123: 111103
- 84 Varnakavi N, Rajavaram R, Gupta K, et al. Scintillation performance of Mn(II)-doped Cs₂NaBiCl₆ double perovskite nanocrystals for X-ray imaging applications. *Adv Opt Mater*, 2024, 12: 2301868
- 85 Yang H, Li H, Yuan R, et al. A novel scintillation screen for achieving high-energy ray detection with fast and full-color emission. *J Mater Chem C*, 2021, 9: 7905–7909
- 86 Ding Y, Lin R, Liang Y, et al. High-efficiency down-conversion radiation fluorescence and ultrafast photoluminescence (1.2 ns) at the interface of hybrid Cs₄PbBr₆-CsI nanocrystals. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 7342–7349
- 87 Xu Q, Zhou S, Huang J, et al. Ultra-flexible and highly sensitive scintillation screen based on perovskite quantum dots for non-flat objects X-ray imaging. *Mater Today Phys*, 2021, 18: 100390
- 88 Li X, Meng C, Huang B, et al. All-perovskite integrated X-ray detector with ultrahigh sensitivity. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 2000273
- 89 Zhao H, Qiu J, Hou B, et al. Flexible perovskite X-ray detectors through interfacial modification with perylene diimide. *Adv Opt Mater*, 2023, 11: 2202668
- 90 Yakunin S, Sytnyk M, Kriegner D, et al. Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites. *Nat Photon*, 2015, 9: 444–449
- 91 Wei H, Fang Y, Mulligan P, et al. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals. *Nat Photon*, 2016, 10: 333–339
- 92 Yao F, Dong K, Ke W, et al. Micro/nano perovskite materials for advanced X-ray detection and imaging. *ACS Nano*, 2024, 18: 6095–6110
- 93 Ding L, Li Y, Liu H, et al. Defect mitigation in cesium-copper-iodide perovskite nanocrystals for high-performance lead-free nanocomposite X-ray detectors. *ACS Appl Electron Mater*, 2025, 7: 2564–2574
- 94 Song M, Zhao B, Li B, et al. Synthesis of single-unit-cell-thick perovskites by liquid-phase confined assembly for high-performance ultrastable X-ray detectors. *Nat Synth*, 2025, 4: 1056–1067
- 95 Hunter D, Belev G, Kasap S, et al. Measured and calculated K-fluorescence effects on the MTF of an amorphous-selenium based CCD X-ray detector. *Med Phys*, 2012, 39: 608–622
- 96 Thirimanne H M, Jayawardena K D G I, Nisbet A, et al. Hybrid multipixel array X-ray detectors for real-time direct detection of hard X-rays. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2020, 67: 2238–2245
- 97 Schieber M, Zuck A, Gilboa H, et al. Reviewing polycrystalline mercuric iodide X-ray detectors. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2006, 53: 2385–2391
- 98 Achmadullin R A, Artemov V V, Dvoryankin V F, et al. Photovoltaic X-ray detectors based on epitaxial GaAs structures. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect A-Accelerators Spectrometers Detectors Associated Equipment*, 2005, 554: 314–319
- 99 Tokuda S, Kishihara H, Adachi S, et al. Preparation and characterization of polycrystalline CdZnTe films for large-area, high-sensitivity X-ray detectors. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2004, 15: 1–8
- 100 Huang W C, Tseng Z C, Hsueh W J, et al. X-ray detectors based on amorphous InGaZnO thin films. *IEEE Trans Electron Devices*, 2023, 70: 3690–3694
- 101 Liang H, Cui S, Su R, et al. Flexible X-ray detectors based on amorphous Ga₂O₃ thin films. *ACS Photonics*, 2019, 6: 351–359
- 102 Xu Y, Li Z H, Shi C, et al. Tailoring multi-phenyl ring cation for stable scalable hybrid bismuth iodide amorphous film: enabling record sensitivity and high-performance X-ray array imaging. *Adv Mater*, 2024, 36: 2406128
- 103 Hua Y, Zhang G, Sun X, et al. Suppressed ion migration for high-performance X-ray detectors based on atmosphere-controlled EFG-grown perovskite CsPbBr₃ single crystals. *Nat Photon*, 2024, 18: 870–877

-
- 104 Li L, Tao L, Wang L, et al. Monolithic integration of perovskite heterojunction on TFT backplanes through vapor deposition for sensitive and stable X-ray imaging. *Sci Adv*, 2024, 10: eadj8659
- 105 Du X, Liu Y, Pan W, et al. Chemical potential diagram guided rational tuning of electrical properties: a case study of CsPbBr₃ for X-ray detection. *Adv Mater*, 2022, 34: 2110252
- 106 Liu L, Liu S Y, Shi Y, et al. Anti-perovskites with long carrier lifetime for ultralow dose and stable X-ray detection. *Nat Photon*, 2024, 18: 990–997
- 107 Liu J, Shabbir B, Wang C, et al. Flexible, printable soft-X-ray detectors based on all-inorganic perovskite quantum dots. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901644
- 108 Li Z J, Zhang J, Li M J, et al. Research advances on X-ray pixel detectors (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 3808–3822 [李贞杰, 张杰, 李木槿, 等. X射线像素探测器研究进展. *科学通报*, 2022, 67: 3808–3822]

Summary for “钙钛矿纳米晶X射线探测器研究进展”

Research progress on perovskite nanocrystal X-ray detectors

Bowen Zhang¹, Yongfeng Liu¹, Min Zhou^{1*}, Wei Tian^{2*} & Liang Li^{2*}¹ School of Physical Science and Technology (School of Integrated Circuit), Yangzhou University, Yangzhou 225002, China² School of Physical Science and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Frontier Material Physics and Devices, Suzhou Key Laboratory of Intelligent Photoelectric Perception, Jiangsu Key Laboratory of Advanced Negative Carbon Technologies, Center for Energy Conversion Materials & Physics (CECMP), Soochow University, Suzhou 215006, China* Corresponding authors, E-mail: minzhou@yzu.edu.cn; wtian@suda.edu.cn; lli@suda.edu.cn

X-rays are high-energy electromagnetic radiation with wavelengths between 10 nm and 10 pm. They are important technical supports in fields like industrial non-destructive testing, medical CT imaging, and space radiation detection. Conventional X-ray detectors have been widely deployed but still face inherent limitations. Indirect detectors, typically based on scintillators such as CsI:TI, NaI:TI, and Bi₄Ge₃O₁₂, benefit from mature fabrication yet suffer from long afterglow, hygroscopicity, low light yield, or poor spectral matching, which restrict their performance in high-resolution and fast imaging. Direct detectors employing semiconductors like α -Se, HgI₂, and CdZnTe provide high sensitivity and low detection limits but are constrained by limited carrier transport, material toxicity, high cost, and challenges in large-area fabrication, making it difficult to balance performance with scalability. In recent years, halide perovskite nanocrystals (PeNCs) have become key materials to break traditional bottlenecks. This is because they have a high X-ray attenuation coefficient, tunable band structure, and can be processed in solutions. Thanks to PeNCs' unique size confinement effect, they show higher light yield and fast luminescence decay lifetime in radiation detection. Their large Stokes shift eases the self-absorption problem that is common in single-crystal and thin-film systems. This paper systematically reviews recent research progress of PeNCs in X-ray detection, based on the two working modes of X-ray detectors (indirect and direct detection). First, it introduces the basic principles of detectors and the structural characteristics of PeNCs. Then, it focuses on the key issues of PeNCs in indirect detection. As scintillators, their performance is mainly limited by the self-absorption effect and environmental stability. To solve these problems, researchers have used strategies like molecular sensitization, matrix encapsulation, ion doping, and composite structure design. These methods effectively reduce the self-absorption effect, significantly improve light yield and material stability, and thus achieve excellent detection performance with low detection limit and high spatial resolution. In the field of direct detection, strategies such as defect passivation and confined assembly have effectively alleviated the problems of insufficient sensitivity and excessive dark current in nanocrystal devices. Although their direct conversion performance for ionizing radiation has not yet reached the level of bulk materials, perovskite nanocrystals have unique advantages in device processing and structural design. Their good solution processability helps realize composite integration with various functional materials. The controllable preparation of uniform and dense thin films improves device stability and reproducibility. Low-cost deposition processes like printing lay the foundation for their compatibility with photodetector arrays. Overall, the primary challenge for further commercialization of PeNCs is service stability. In indirect detection, although existing PeNCs scintillators have higher light yield than traditional materials, how to effectively suppress non-radiative recombination and self-absorption to approach the theoretical limit of light yield remains a core issue for improving scintillation performance. In direct detection, it is necessary to balance film thickness and structural integrity. It is important to ensure sufficient X-ray absorption capacity while avoiding cracks and stress accumulation caused by excessive thickness. Meanwhile, further optimizing charge transport efficiency is also a key factor to promote breakthrough applications of PeNCs in direct detection.

X-ray detection, perovskite nanocrystals, scintillator, direct detection, radiation detectiondoi: [10.1360/CSB-2025-5176](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5176)