

新型X射线闪烁体的制备与应用研究进展

谭超

(长郡湘府中学,湖南长沙410114)

摘要: X射线闪烁体具有将高能X射线或粒子转化为低能可见光子的能力,是X射线成像系统的关键部分,在太空探索、工业无损检测、国防安检以及医疗诊断等领域中引起了广泛地关注。综述了新型X射线闪烁体材料的发光机理和应用研究进展,并展望了未来新型X射线闪烁体材料的发展趋势。

关键词: X射线闪烁体;钙钛矿闪烁体;卤化亚铜簇基配合物;X射线成像

中图分类号: O482.31

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)06-1060-10

引文格式: 谭超. 新型X射线闪烁体的制备与应用研究进展[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(6): 1060-1069.

TAN Chao. Research Progress on the Preparation and Application of New X-ray Scintillators[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(6): 1060-1069.

0 引言

X射线因波长短及能量高,因此具有较强穿透力。X射线的穿透能力不仅与X射线光子的能量有关,而且也与物质的密度有关。利用成像目标物中不同组分对X射线的差别吸收,将穿透后的X射线能量通过闪烁体转换为载流子或低能光子来获得物体的内部结构信息的X射线成像技术,在太空探索、工业无损检测、国防安检及医疗诊断等领域中引起了广泛地关注^[1-3]。X射线计算机体层摄影术(CT)和正电子发射断层扫描(PET)就是利用人体各组织、器官的厚度、密度等对X射线的差别吸收,然后通过闪烁体及光电转换器将穿透人体后的X射线信号转为电信号,再由数模转换器转为数字信号,最终可以得到不同灰阶的图像,为人体组织和器官的活体可视化提供一种无创的医学研究和临床诊断方法^[4]。

X射线闪烁体具有将高能X射线或粒子转化为低能可见光子的能力,是X射线成像系统的关键部分。X射线闪烁体对X射线的阻挡效率、可见光转化效率、发光寿命及光传导方向,直接影响X射线成像的灵敏度、时间和空间分辨率。高端商业X射线闪烁体主要包括柱状碘化铯和无机单晶阵列(如钨酸镭等),其中碘化铯类闪烁体存在易潮解、机械刚性及拼接工艺复杂等问题,而钨酸镭类闪烁体的能量转化效率较低且依赖进口,这使得X射线成像(如电子计算机断层扫描(CT))存在辐射危害大且成本高等缺点。为了满足日益发展的X射线成像与探测技术对闪烁体高性能和低辐射剂量的需求,近年来

新型闪烁体的制备和发光机理的研究取得很大进展。因此,对新型闪烁材料的发光机理和应用研究进展进行深入总结,同时对闪烁体材料的未来发展趋势进行了展望。

1 X射线闪烁体的基本原理

X射线通过许多物理过程与物质相互作用,包括光电效应、康普顿散射、汤姆逊散射和电子空穴对的产生^[5]。光电效应,是指当原子吸收入射的X射线光子时,原子内壳层中的电子被激发喷出原子,使原子电离的过程。在光电效应中,光子能量被束缚电子(通常是K或L壳层的核心电子)完全吸收,然后被弹射出去,从而使主原子电离。康普顿散射,是一种非弹性和非相干的相互作用,入射的高能光子被外壳电子散射。汤姆逊散射,是指一种弹性和相干的相互作用,X射线光子与整个原子碰撞,传递的能量和动量可以忽略不计。对于康普顿散射及汤姆逊散射,闪烁体吸收的能量会使闪烁体内部产生热电子和深空穴(即高能载流子),这些高能热电子会进一步与闪烁体晶格内固体中的其他粒子(电子、等离子体、声子)相互作用,导致二次电子-空穴对的雪崩生成。当入射光子能量低于数百keV时,光电效应主导了X射线探测机制;当入射光子能量从几百keV到几MeV时,康普顿散射占主导地位。

X射线激发闪烁体发光过程通常包括转换、传递和发光3个阶段(见图1)^[6]。在转换阶段,是指入射的X射线辐射($100\text{ eV} < h\nu < 100\text{ keV}$)与材料的晶格原子相互作用而被晶格吸收产生电子-空穴对,

收稿日期:2023-07-30

作者简介:谭超,本科,一级教师,主要研究方向为化学教育学,E-mail:19172824@qq.com。

在此过程中大量的低动能电子和空穴分别在导带和价带上逐渐积累,整个转换阶段在皮秒时间单位内完成,增加了闪烁体中原子序数(即加入重原子),使闪烁体的吸收概率呈指数级增加,因而高原子序数 Z 的材料更有利于X射线的吸收。传递阶段,是指大量的电子和空穴进入到发光中心的过程,这一过程通常发生在 $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-8}$ s内,在电子空穴

传递阶段中,迁移的载流子可能被闪烁体中的缺陷(如离子空缺和晶界)捕获或自捕获在晶格中,从而导致非辐射消耗或者是辐射复合过程延迟,通过优化闪烁体晶体材料的生长流程及控制其表面形貌可以有效地抑制这一非辐射过程。发光过程,是指X射线激发产生的电子-空穴对的捕获和辐射复合在紫外-可见光区域产生发光。

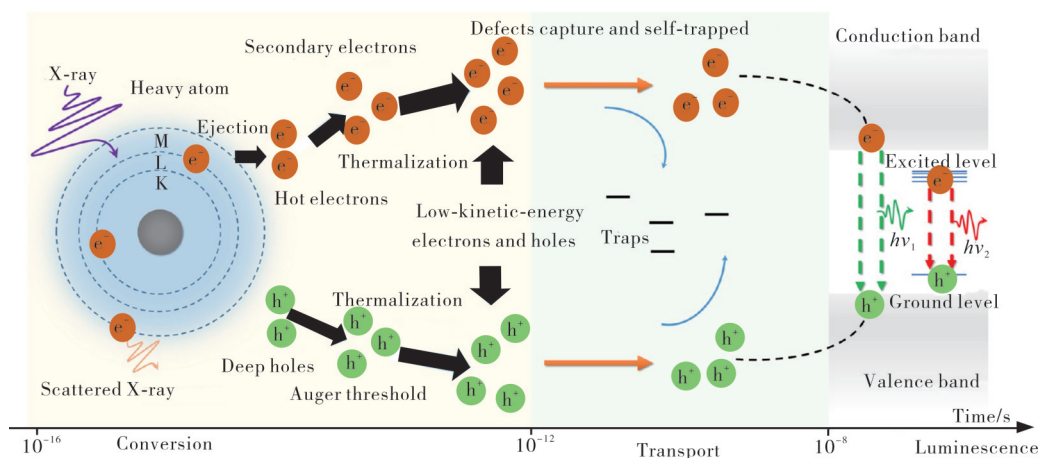
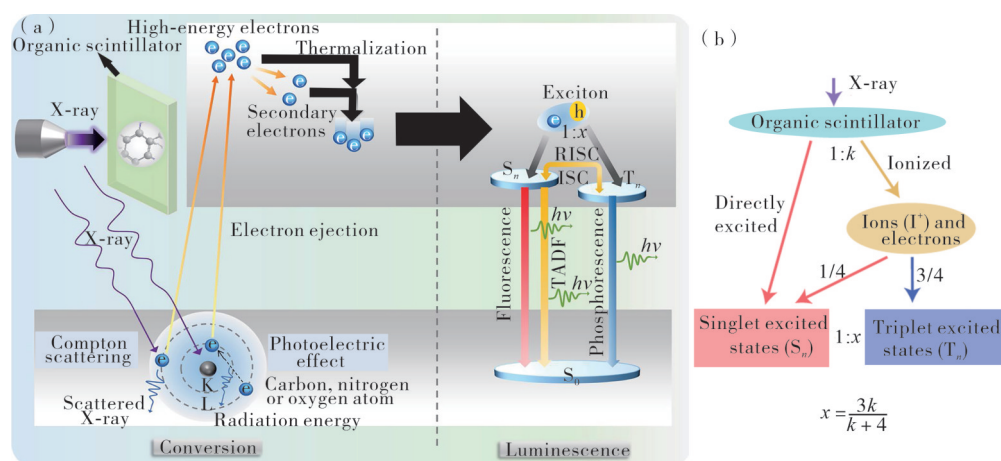


图1 无机闪烁体的闪烁过程示意图^[6]

Figure 1 Schematic illustration of the scintillation process in inorganic scintillators

对于有机闪烁体来说,大多是高效荧光分子(以蒽为代表),其量子产量(PLQY)高达80%。光发射由电偶极子选择规则控制,形式上只允许从单重激发态过渡到单重基态,但电离辐射下激发态物种的性质与低能光激发下的本质不同。在X射线激发下,X射线与材料相互作用将通过光电效应激发原子的内壳层电子而产生高能电子的喷射,这些热电子进一步与

材料中的原子相互作用引发二次电子雪崩并产生电子-空穴对,这个过程会一直持续下去,直到所有的热电子和次级电子都失去了足够的能量来进一步电离或产生辐射发光,该过程发光的最大部分是由电子碰撞引起的电子跃迁,在某些程度上类似于电致发光^[7]。图2为有机闪烁体的原理图和分子结构和有机闪烁体中X射线诱导闪烁过程的原理图。根据自旋



(a)—有机闪烁体的原理图和分子结构和有机闪烁体中X射线诱导闪烁过程的原理图(ISC为系统间交叉、RISC为系统间反向交叉、S为单线态、T为三线态);(b)—X射线辐照下有机闪烁体中S和T激发态的产生几率。

(a)—schematic mechanism of the X-ray-induced scintillation process in organic scintillators (ISC—intersystem crossing, RISC—reversed intersystem crossing, S—singlet, T—triplet); (b)—production ratio of S and T excited states in an organic scintillator under X-ray irradiation.

图2 有机闪烁体的原理图和分子结构和有机闪烁体中X射线诱导闪烁过程的原理图^[7]

Figure 2 Schematic mechanism of the X-ray-induced scintillation process in organic scintillators

允许规则,在电子相互作用过程之后电子和空穴重组,将以1:3的比例产生单线态和三线态激子。因此,能充分利用三线态激子发光的磷光分子或者具有延迟荧光性质的分子更有利于实现高效率X射线激发发光。综上所述,可以通过在转换、传递和发光阶段分别提高材料对X射线的吸收效率、减少能量传递中的损耗、提升单线态和三线态激子的利用率等方面提升闪烁体材料的X射线闪烁性能。

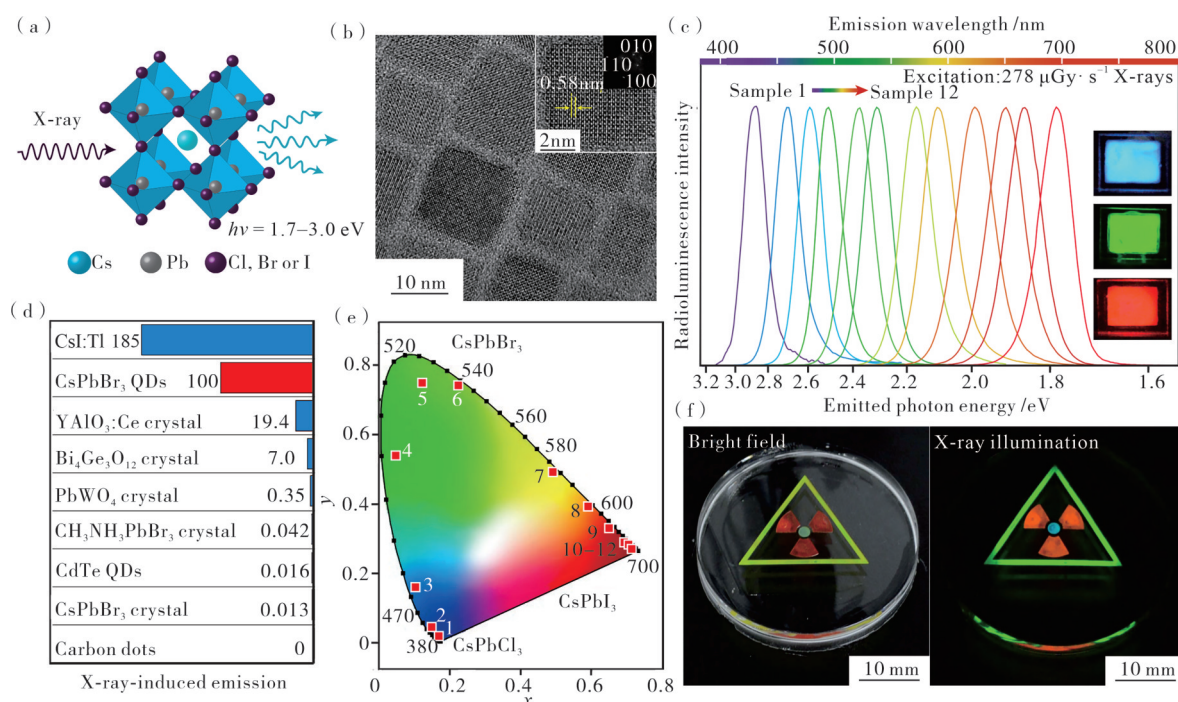
2 X射线闪烁体的制备与应用研究进展

传统闪烁体一般由高密度重元素组成,通过高温烧结结晶方式制备得到,目前已在无损检测、医学成像、空间探测器等领域中得到广泛应用。传统的闪烁体一般为大块无机单晶(如NaI:Tl和CsI:Tl是最常见的商业闪烁体^[8-9]),其表现出比较高的光产额,衰减时间约为200 ns。但是,传统闪烁体通常在高温高压下单晶生长,合成周期长,存在生产成本高、易碎、发光效率低、空间分辨率低及吸湿性强,从而导致稳定性差^[10]。此外,由于晶体生长和材料本身结构限制,大多数传统闪烁体的发光性能在调节方面具有局限性,阻碍了其在X射线成像中的进一步发展。

2.1 金属卤化物钙钛矿

金属卤化物钙钛矿由于具有优异的X射线吸收能力、溶液可加工性、接近100%的光致发光量子效率(PLQY)及可调谐的光学带隙和短的光致发光寿命等优点,而引起了世界范围内在物理学和光电子方面研究人员的关注^[10-12]。卤化物钙钛矿的命名是指卤化物钙钛矿在分子水平上的结构维度^[13],包括三维、二维、一维和零维。三维卤化物钙钛矿的化学通式为 ABX_3 ,其中A是小的有机阳离子($MA^+=$ 甲基铵, $FA^+=$ 甲脒)或无机阳离子(Cs^+ 、 Rb^+),B是金属阳离子(Pb^{2+} 、 Sn^{2+}),X是卤化物阴离子(I^- 、 Br^- 、 Cl^-)。二维钙钛矿一般化学式为 $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 或 $A'A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ ($A'=1^+$ 或 2^+ 阳离子, $A=MA^+$ 、 FA^+ 、 Cs^+)。进一步降低二维钙钛矿的维度,会产生结构上的一维和零维卤化物钙钛矿,如 $(C_7H_{16}N)PbBr_3$ 和 Cs_4PbBr_6 。对于闪烁体,三维卤化物钙钛矿单晶在室温下表现出较差的闪烁性能,因其低激子结合能引起了热猝灭。相比之下,纳米晶体更有前景,在室温下具有可观的闪烁行为。具有强量子限域效应的二维卤化物钙钛矿表现出大的激子结合能,比相应的3D钙钛矿大4倍^[14],大的激子结合能有效地消除了热猝灭效应,使二维卤化物钙钛矿单晶在室温下表现出超过10 000光子 $\cdot MeV^{-1}$ 的高光产率。此外,由于量子阱结构,二维卤化物钙钛矿具有短的辐

射寿命和高的环境稳定性。一维无铅卤化铜类钙钛矿(如 Rb_2CuBr_3 、 Rb_2CuCl_3 和 K_2CuBr_3),由于其具有大的斯托克斯位移、低的缺陷密度和强的激子限制效应,表现出高的光产率和可忽略的自吸收^[10]。然而,这些材料通常具有较长的寿命(大于10 μs),这限制了超快闪烁应用,如动态X射线成像和高能物理。Liu等^[15]基于卤化铅钙钛矿量子点的闪烁体,揭示其X射线激发发光机理(见图3),指出该闪烁体不仅含有对X射线有高吸收截面的重原子(Pb^{2+} 、 I^-)组成,而且这些材料还具有可调的带隙、高光致发光量子产率、低陷阱密度、高载流子迁移率和快速光响应等优点。自此,卤化铅钙钛矿类纳米晶闪烁体引起广泛地关注,并且取得了许多突破性的进展。然而,这些材料在铅毒性和空气稳定性方面也存在挑战,这不仅限制了X射线成像技术的发展,而且也是卤化物钙钛矿所有实际应用的紧迫问题。掺杂是调节卤化物钙钛矿光学性质的强大策略,如过渡金属或稀土金属(如Mn、Ce、Eu)掺杂到卤化物钙钛矿中,通过从主体到掺杂离子的强能量转移产生新的掺杂剂发光,有效地增加了斯托克斯位移。昆明理工大学Xu等^[16]通过自限生长策略在透明且坚固的无定形基质中原位生长 $CsPbBr_3:Lu^{3+}$ 纳米晶闪烁体,该高粘度基质为嵌入的闪烁体提供区域限制性和环境隔离性,使闪烁体的环境稳定性和热致可修复性提高,该闪烁体薄膜在X射线成像中展现了出色的分辨率(约16.8 lp $\cdot mm^{-1}$)、快速衰减时间($\tau=27$ ns)和热致可修复性。此外,一维无铅类钙钛矿铜卤化物(如 Rb_2CuBr_3 、 Rb_2CuCl_3 和 K_2CuBr_3),由于自限激子效应导致其具有大的斯托克斯位移、低的缺陷密度和强的激子限制效应,以及高的光产率和可忽略的自吸收,一维 Rb_2CuBr_3 闪烁体实现了创纪录的光产额(高达91 056光子 $\cdot MeV^{-1}$)和低检测限(121.5 nGy $\cdot s^{-1}$)^[17]。然而,这些材料通常具有较长的寿命(大于10 μs),这限制了超快闪烁应用,如动态X射线成像和高能物理。Zhang等^[18]通过简单的溶液法合成了一种新型的高发光强度、快响应的无铅铅基钙钛矿闪烁体(Cs_2ZrCl_6),将其与类橡胶、柔软、可变形的聚二甲基硅氧烷(PDMS)基质相结合,得到大面积柔性闪烁薄膜($Cs_2ZrCl_6@PDMS$),结果表明:该柔性薄膜的检测限低至为65 nGy $_{air} \cdot s^{-1}$,远低于LYSO:Ce(557 nGy $_{air} \cdot s^{-1}$),比典型医用X射线诊断要求(5.5 $\mu Gy \cdot s^{-1}$)低85倍左右;薄膜的空间分辨率高达18 lp $\cdot mm^{-1}$,并且具有高的连续辐射稳定性、开关循环辐射稳定性和水稳定性。



(a)—全无机钙钛矿晶格中产生的X射线激发发光过程的示意图;(b)—合成的CsPbBr₃纳米晶体的透射电子显微镜(TEM)图像;(c)—钙钛矿量子点在X射线照射下的可调谐发光光谱;(d)—各种闪烁体材料对暴露于10 kV电压下产生的X射线的光学灵敏度的比较;(e)—样品1—12的X射线激发发光的CIE(国际照明委员会)色度坐标;(f)—来自三种类型的钙钛矿纳米晶体闪烁体(橙色为CsPbBr₂I、绿色为CsPbBr₃、蓝色为CsPbClBr₂)的多色X射线闪烁性能(左为亮场成像、右为50 kV电压下的X射线照射)。

(a)—schematic representation of X-ray-induced luminescence generated in an all-inorganic perovskite lattice with a cubic crystal;(b)—transmission electron microscopy (TEM) image of the as-synthesized CsPbBr₃ nanocrystals;(c)—tunable luminescence spectra of the perovskite QDs under X-ray irradiation;(d)—comparison of the optical sensitivity of various scintillator materials in response to exposure to X-rays produced at a voltage of 10 kV;(e)—CIE (commission Internationale de l'éclairage) chromaticity coordinates of the X-ray-induced visible emissions measured for samples 1–12;(f)—multicolour X-ray scintillation (left, bright-field imaging; right, X-ray illumination at a voltage of 50 kV) from three types of perovskite nanocrystal scintillator (orange, CsPbBr₂I; green, CsPbBr₃; blue, CsPbClBr₂).

图3 钙钛矿纳米晶闪烁体CsPbX₃(X为I⁻、Br⁻、Cl⁻,或者混合卤素离子)的全彩色辐射发光^[15]

Figure 3 Tunable luminescence spectra of the CsPbX₃ (X=I⁻, Br⁻, Cl⁻, or mixed halides) nanocrystals under X-ray radiation

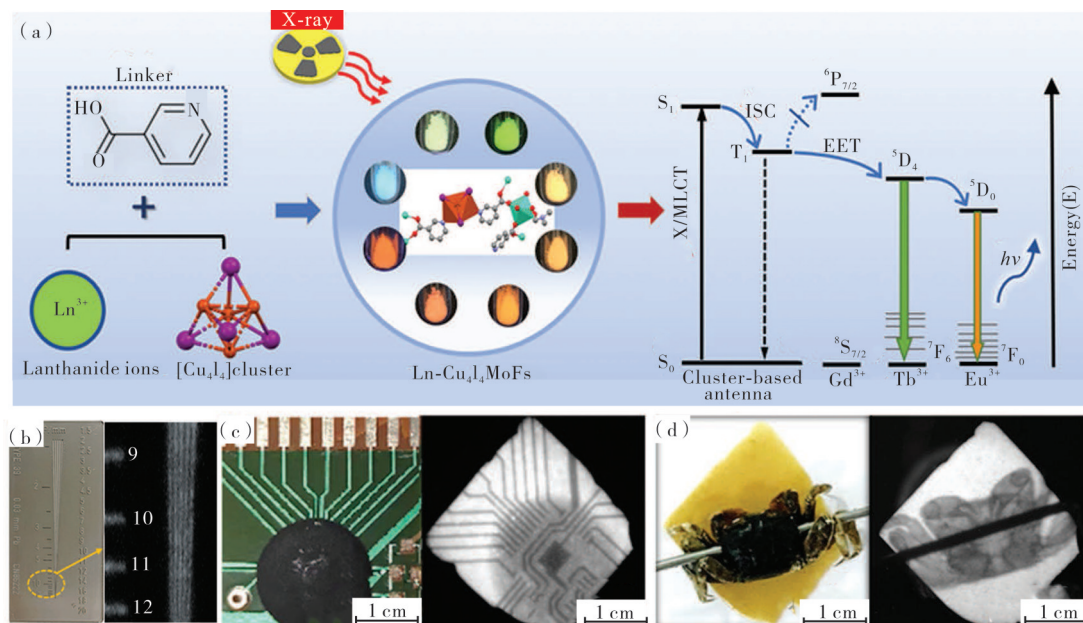
2.2 卤化亚铜簇基配合物闪烁体

由于卤化亚铜簇基配合物闪烁体在高X射线吸收、可调谐的放射性发光和低温溶液可加工性方面的巨大潜力,其在发光材料与器件领域中引起广泛地关注。自Kirakci等^[19]报道了含有三苯基膦或者吡啶配体的立方烷型四核碘化亚铜配合物Cu₄I₄-(PPh₃)₄(1)和Cu₄I₄py₄(2a)在X射线下的辐射发光性能后,基于卤化亚铜簇基配合物的闪烁体的性能及X射线激发发光机理研究取得很大进展。卤化亚铜簇基配合物的闪烁体通常是通过卤化亚铜与芳香族或脂肪族有机配体反应得到,并且无机和有机成分通过CuN/P/S配位键连接,当被光或电场激发时不同的结构赋予了这种杂化材料丰富的激发态,其

发射来源涉及与无机模块和有机配体相关的几个能量转移过程,即金属-配体电荷转移(MLCT)、卤化物-配体电荷迁移(XLCT)、配体局域激发态(LLE)和配体内电荷转移(ILCT),他们均与无机模块或有机配体有关,但簇中心(³CC)跃迁仅涉及卤化亚铜簇核^[20]。通常,基于卤化亚铜单核、二聚体和阶梯链的结构的光致发光来自(M+X)LCT的组合,而多核结构如Cu₄I₄立方烷四聚体,当铜铜距离小于2.8 Å时其发射主要来自XLCT和³CC的组合^[21]。然而,团簇中的X射线发光效率主要来自有机配体的辐射态和非辐射团簇中心电荷转移之间的竞争决定。Hu等^[22]制备得到一种高效的碘化亚铜簇基配合物发射体(DBA)₄Cu₄I₄(DBA为二苄胺),其中激发态结构重组和亲金属相互作用的协同作用使该配合物显示

Tb@NaYF₄)薄膜对3D电子物体进行X射线成像,发现其空间分辨率高达20 lp·mm⁻¹。与过渡金属相比,镧系元素阳离子具有更高的配位数和更灵活的配位几何结构,使所提供的镧系配位聚合物的拓扑结构更加丰富。利用三价镧系元素几乎相同的配位化学及丰富的发射带,很容易得到覆盖整个CIE色度图范围的颜色可调谐的发光材料。在X射线成像时,当闪烁体发光颜色与辐射检测器中的光电倍增管(PMT)组合匹配时,可实现最高的读出信号。Bochkarev等^[28]报道了几种镧系金属有机配合物闪烁体,并研究其X射线激发发光机理,但是镧系有机配合物由于配体的X射线吸收较弱及配体的能级匹配还需优化,其X射线激发发光强度较低、辐射剂量大。Wang等^[29]研究了一系列基于同种型镧系元素(Eu和Tb)的金属-有机框架实现的强烈X射线闪烁体,通过系统地调节金属-有机框架结构中Eu³⁺和

Tb³⁺的摩尔比,可以容易地实现X射线辐射从红色到绿色的线性多色可视化。Zheng等^[30]合成了一系列镧系金属有机框架材料,并通过表征其光物理性能系统研究该材料中的天线与稀土离子间的能量转移过程,揭示其结构与性能关系。最近,Liu等^[31]通过以特定方式巧妙组装X射线吸收中心([Cu₄I₄]簇)和发光中心(Ln(III)离子),获得基于镧系元素和Cu₄I₄簇基异质金属有机框架的X射线闪烁体(Ln-Cu₄I₄ MOFs)(见图5),所获得的Tb-Cu₄I₄ MOFs具有高辐射和湿度稳定性、对X射线剂量率的良好线性响应、高的稳态X射线相对光产额((29 379±3 000) ph·MeV⁻¹)以及低剂量检测限(45.2 nGy_{air}·s⁻¹),同时基于Tb-Cu₄I₄ MOFs的柔性薄膜表现出高的空间分辨率(12.6 lp·mm⁻¹),这些发现为进一步设计开发具有优异闪烁性能的X射线激发闪烁体和高分辨率柔性闪烁体薄膜提供了新思路。



(a)—Ln-Cu₄I₄ MOFs闪烁体的设计和相关X射线激发发光过程的示意图;(b)—标准分辨率线对卡的明场照片(左)和上述线对卡在Tb-Cu₄I₄ MOFs薄膜上的X射线成像图(右);(c)—芯片的明场照片(左)和在闪烁体薄膜上的X射线成像照片(右);(d)—生物样品螃蟹明场照片(左)和在闪烁体薄膜上的X射线成像照片(右)。(a)—a schematic representation of the rational design and the relative XEL processes of Ln-Cu₄I₄ MOFs;(b)—bright-field photo (left) and X-ray image (right) of a standard resolution test pattern plate;(c)—a targeted chip on Tb-Cu₄I₄ MOFs scintillator films under daylight and X-ray irradiation;(d)—a crab and needle under the shell based on Tb-Cu₄I₄ MOFs scintillator films under daylight and X-ray irradiation.

图5 基于镧系元素和Cu₄I₄簇基异质金属有机框架材料在X射线成像中的应用^[31]

Figure 5 Application of heterogeneous metal-organic framework based on lanthanide and Cu₄I₄ clusters in X-ray imaging

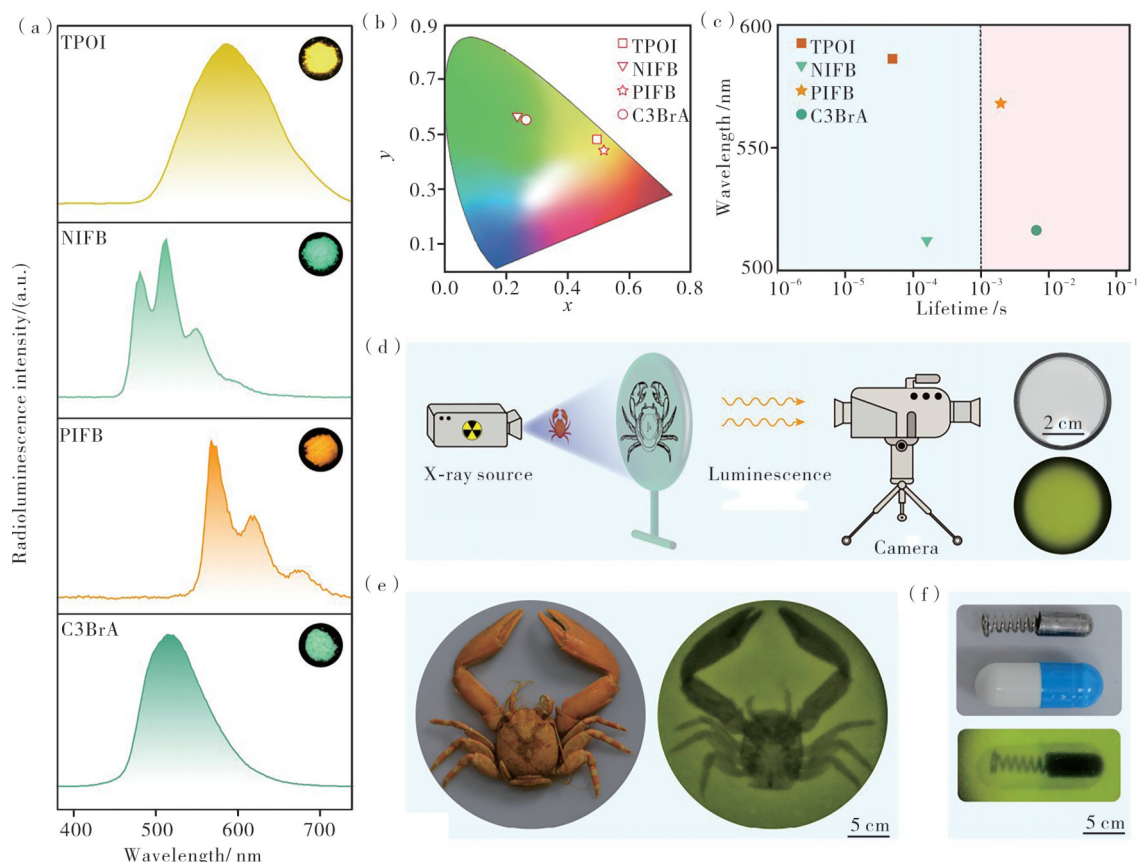
2.4 有机X射线闪烁体

与无机闪烁体相比,有机闪烁体具有原料来源广泛、易于改性和加工及大面积制造方面的固有优

点,已成为非常有前途的闪烁体材料候选者。然而,由于有机元素的有效原子序数有限而导致对X射线吸收较弱,以及目前大多数报道的有机闪烁体都是荧光材料,在这种情况下只有一小部分单线态激子

可以用于辐射发光,而大多数三重态激子通过非辐射衰变耗散,从而导致其辐射发光较弱。Chen等^[32]设计并制备室温条件下X射线激发的单组分长寿命余辉闪烁体(OURTP),这种独特的X-OURTP闪烁体不仅依靠孤对电子参与的 $n-\pi^*$ 跃迁来促进三线态激子的系间窜越(ISC),而且存在有效的电荷迁移态以提高 π 电子迁移率,进而促进闪烁发光过程。An等^[33]通过重卤素协同促进X射线光子吸收和

ISC过程改善纯有机闪烁体材料的低X射线吸收问题,合成了有机离子晶体等一系列含重原子材料(TPOI)、共晶(NIFB和PIFB)以及掺杂晶体(C_3BrA)闪烁体,所获得的材料在环境条件下呈现强烈的X射线激发发光(见图6),在X射线高能辐射下首先与重原子作用而产生高能电子和二次电子,同时通过热弛豫消耗能量使能级匹配的电子注入配体导带,其发光在一定程度上类似于电致发光,



(a) —离子晶体(TPOI)、共晶体(NIFB和PIFB)和掺杂体系(C_3BrA)的X射线激发发光光谱和照片(插图); (b) —有机分子的X射线激发发光的CIE色度坐标图; (c) —最大发射波长与有机分子平均寿命的关系图; (d) —X射线成像装置示意图(聚二甲基硅氧烷膜(直径=6 cm)作为发光背景,并将螃蟹标本放置在X射线源和数码相机之间); (e) —样本在X射线曝光前后的亮场(左)和暗场(右)照片; (f) —X射线曝光前后记录的包含金属弹簧和圆柱体的胶囊的亮场(上)和暗场(下)照片

(a) —the X-ray excitation luminescence spectra and photographs (insets) of an ionic crystal (TPOI), co-crystals (NIFB and PIFB) and a doped system (C_3BrA); (b) —a CIE chromaticity coordinate diagram of the X-ray excitation luminescence of the organic molecules; (c) —a plot of maximum emission wavelengths versus the average lifetimes of the organic molecules; (d) —a schematic of the radiography set-up (a polydimethylsiloxane film (diameter = 6 cm) containing O-ITC was used as the luminescent background and a crab specimen was placed between the X-ray source and a digital camera); (e) —bright- (left) and dark-field (right) photographs of the specimen, recorded before and after X-ray exposure; (f) —bright- (top) and dark-field (bottom) photographs of a capsule containing a metallic spring and a cylinder, recorded before and after X-ray exposure.

图6 几种重原子取代的纯有机磷光体(离子晶体(TPOI)、共晶(NIFB和PIFB)和掺杂体系(C_3BrA))的X射线激发发光性能以及在室温下对不同的成像对象(如螃蟹、弹簧胶囊)X射线成像效果照片^[33]

Figure 6 The X-ray excitation luminescence spectra and scintillation performance of several heavy atom substituted pure organic phosphors (Ionic crystal (TPOI), cocrystal (NIFB and PIFB) and doping system (C_3BrA)), and the X-ray imaging photos of different imaging objects (such as crabs and spring capsules) at room temperature

因此充分利用三线态激子的有机分子将有利于获得高效X射线激发发光。通过重元素卤素原子取代的发色团和丙烯酸简单自由基共聚,从无定形聚合物中实现X射线激发的磷光辐射发光,为下一步制备闪烁体薄膜提供更方便的成膜工艺^[34]。Yang等^[7]报道了几种具有不同发射波长的热激活延迟荧光闪烁体,充分利用单线态和三重态激子获得高效X射线激发发光,其X射线激发效率明显高于传统的蒽基闪烁体,X射线成像分辨率高达 $16.6\text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。

理想的闪烁体应该具有高光量子产率、快速响应时间、良好的防辐射能力、柔性辐射、吸湿刚度及高的能量分辨率等特性,然而这些性能参数的需求在很大程度上取决于特定的应用环境。大多数基于闪烁体的仪器是基于3个主要参数开发的,即密度、空间分辨率和时间响应速度,而衰变时间不是需要考虑的关键点。目前,常用的安检系统闪烁体主要是稀土离子掺杂卤化物闪烁体(如 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ 等),然而X射线医学成像仪器中使用的辐射探测器的要求是高检测效率和空间分辨率,如在X射线计算机断层摄影术(CT)和正电子发射断层扫描(PET)成像中,要求闪烁体具有相对短的衰变时间、弱的余辉发射和高的阻挡效率和快速响应性能。

3 结语

详细介绍了几种典型的新型闪烁体的研究进展,包括钙钛矿类闪烁材料、卤化亚铜簇基配合物闪烁体、稀土配合物以及纳米晶闪烁体和有机X射线闪烁体。钙钛矿类闪烁体材料面临实际的量子效率会因自吸收、非辐射重组和不均匀的光提取效率而降低问题,因此环保、无铅卤化物钙钛矿材料的闪烁体性能还有待提高。对于卤化亚铜簇基配合物闪烁体,目前还处于发展阶段,其光产额、稳定性和光散射性能还有待提高。而稀土配合物及纳米晶闪烁体存在X射线激发发光机理和能量传递过程不清晰以及发光寿命较长的问题,而有机X射线闪烁体存在X射线阻挡能力较低,能量分辨率较低的问题。总的来说,目前高光产额的晶体合成方法复杂,在优化结构、增强稳定性、揭示发光机理以及降低成本方面,还具有很大的挑战。

探索先进的X射线激活纳米闪烁体仍然是X射线成像技术领域的前沿研究课题,基于目前的研究成果和进展提出了X射线激活闪烁体的潜在研究趋势。第一,应该引入理论计算来研究精确的能带结构以及电荷和能量转移的机制,理论计算在理解和揭示闪烁体发光机制及拓宽应用方面发挥着重要作用。第二,

提高材料对X射线的阻挡效率、减少非辐射失活几率、增强闪烁体的结构稳定性,这是提高闪烁体能量分辨率和低剂量成像的关键。第三,发展溶液可加工制备方法,摸索合适的薄膜制备工艺以获得高质量柔性闪烁屏,这是实现其在X射线成像领域的应用的关键步骤。在未来新型闪烁体开发和X射线成像研究中,迫切需要科学家、工程师的密切合作,在拓展X激发闪烁材料体系、揭示闪烁体发光新机理、提高X射线成像分辨率和灵敏度方面做出贡献。

参考文献:

- [1] ROBBINS D J. On predicting the maximum efficiency of phosphor systems excited by ionizing radiation [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1980, 127(12): 2694.
- [2] RODNYI P A. *Physical processes in inorganic scintillators* [M]. London: CRC Press, 1st Edition, 1997.
- [3] MARTIN N. Scintillation detectors for X-rays [J]. *Measurement Science and Technology*, 2006, 17(4): R37.
- [4] OU Xiangyu, CHEN Xue, XU Xianning, et al. Recent development in X-ray imaging technology: Future and challenges [J]. *Research*, 2021, 21: 9892152.
- [5] CHAPMAN H N, FROMME P, BARTY A, et al. Femtosecond X-ray protein nanocrystallography [J]. *Nature*, 2011, 470: 73.
- [6] ZHONG Yang, CHEN Jie, BAKR O M, et al. Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 739.
- [7] MA Wenbo, SU Yirong, ZHANG Qisheng, et al. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) organic molecules for efficient X-ray scintillation and imaging [J]. *Nature Materials*, 2022, 21: 210.
- [8] SAILER C, LUBSANDORZHIEV B, STRANDHAGEN C, et al. Low temperature light yield measurements in NaI and NaI (Tl) [J]. *The European Physical Journal C*, 2012, 72(6): 2061.
- [9] HSU J, MA Yushen. Luminescence of CsI and CsI:Na films under LED and X-ray excitation [J]. *Coatings*, 2019, 9(11): 9110751.
- [10] YANG Bo, YIN Lixiao, NIU Guangda, et al. Lead-free halide Rb_2CuBr_3 as sensitive X-Ray scintillator [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1904711.
- [11] DEATON J C, SWITALSKI S C, KONDAKOV D Y, et al. E-type delayed fluorescence of a phosphine-supported $\text{Cu}_2(\mu\text{-NAr}_2)_2$ diamond core: Harvesting singlet and triplet excitons in OLEDs [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 9499-9508.

- [12] 吴润锋, 陆冠桦, 郑华, 等. 蓝光钙钛矿发光二极管的性质及性能优化方法[J]. 材料研究与应用, 2022(5): 685.
- [13] MAO L L, KE W J, PEDESSEAU L, et al. Hybrid dion-jacobson 2D lead iodide perovskites [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(10): 3775.
- [14] SHIBUYA K, KOSHIMIZU M, ASAI K, et al. Quantum confinement for large light output from pure semiconducting scintillators [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84: 4370.
- [15] CHEN Qiushui, WU Jing, OU Xiangyu, et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators [J]. Nature, 2018, 561(7721): 88.
- [16] ZHANG Hao, YANG Ze, ZHAO Lei, et al. Reproducible X-ray imaging with a perovskite nanocrystal scintillator embedded in a transparent amorphous network structure [J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2102529.
- [17] YANG Bo, YIN Lixiao, NIU Guangda, et al. Lead-free halide Rb (2) CuBr (3) as sensitive X-Ray scintillator [J]. Advanced Materials, 2019, 31 (44) : e1904711.
- [18] ZHANG Fei, ZhOU Yinchun, CHEN Zhipeng, et al. Thermally activated delayed fluorescence zirconium-based perovskites for large-area and ultraflexible X-ray scintillator screens [J]. Advanced Materials, 2022, 34 (43): e2204801.
- [19] KAPLAN K, KARLA F, JIRI M, et al. Tetranuclear copper (I) iodide complexes: A new class of X-ray phosphors [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(8): 4610.
- [20] XIE Mingchen, HAN Chunmiao, LIANG Qianqian, et al. Highly efficient sky blue electroluminescence from ligand-activated copper iodide clusters: Overcoming the limitations of cluster light-emitting diodes [J]. Science Advances, 2019(5): eaav9857.
- [21] FORD P C, CARIATI E, BOURASSA J, et al. Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds [J]. Chemical Reviews, 1999, 99: 3625.
- [22] HU Qingsong, ZHANG Chengkai, WU Xian, et al. Highly effective hybrid copper(I) iodide cluster emitter with negative thermal quenched phosphorescence for X-ray imaging [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2023, 62: e202217784.
- [23] ZHANG Nan, QU Lei, DAI Shuheng, et al. Intramolecular charge transfer enables highly-efficient X-ray luminescence in cluster scintillators [J]. Nature Communications, 2023, 14: 2901.
- [24] WANG Yanze, ZHAO Wenjing, GUO Yuanyuan, et al. Efficient X-ray luminescence imaging with ultrastable and eco-friendly copper (I) -iodide cluster microcubes [J]. Light: Science & Applications, 2023(12): 155.
- [25] LIU Xiangmei, JIANG Yangyang, LI Feiyang, et al. Thermally activated delayed fluorescent scintillators based on mononuclear copper (I) halide complexes for high-resolution X-ray imaging [J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11: 2202169.
- [26] 李玲, 蒋叶飞, 丁立稳, 等. 基于2,4,5,6-四氟间苯二甲酸构筑的稀土有机框架发光材料的合成及性质研究 [J]. 材料研究与应用, 2022(1): 81.
- [27] OU Xiangyu, QIN Xian, HUANG Bolong, et al. High-resolution X-ray luminescence extension imaging [J]. Nature, 2021, 590(7846): 410.
- [28] KUKINOV A A, BALASHOVA T V, ILICHEV V A, et al. X-ray excited luminescence of organo-lanthanide complexes [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21: 16288.
- [29] WANG Xia, WANG Yaxing, WANG Yanlong, et al. Color-tunable X-ray scintillation based on a series of isotypic lanthanide-organic frameworks [J]. Chemical Communications, 2020, 56: 233.
- [30] GAO Juan, LU Jian, LI Baoyi, et al. Illuminations for constructions of scintillating lanthanide-organic complexes in sensitive X-ray detection and high-resolution radiative imaging [J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33: 5132.
- [31] LIU Xiangmei, LI Ruhua, XU Xueli, et al. Lanthanide (III)-Cu₄I₄ organic framework scintillators sensitized by cluster-based antenna for high-resolution X-ray imaging [J]. Advanced Materials, 2023, 35(8): 2206741.
- [32] TANG Lele, ZAN Jie, PENG Hao, et al. X-ray excited ultralong room-temperature phosphorescence for organic afterglow scintillators [J]. Chemical Communications, 2020, 56(88): 13559.
- [33] WANG Xiao, SHI Huifang, MA Huili, et al. Organic phosphors with bright triplet excitons for efficient X-ray-excited luminescence [J]. Nature Photonics, 2021, 15: 187.
- [34] WANG Xiao, SUN Wenjing, SHI Huifang, et al. Organic phosphorescent nanoscintillator for low-dose X-ray-induced photodynamic therapy [J]. Nature Communications, 2022, 13: 5091.

Research Progress on the Preparation and Application of New X-ray Scintillators

TAN Chao

(Changjun Xiangfu High School, Changsha 410114, China)

Abstract: X-ray scintillators can convert high-energy X-rays or particles into low-energy visible photons. As critical parts of X-ray imaging systems, they have attracted extensive attention in space exploration, industrial nondestructive testing, national defense security inspection, medical diagnosis, and other fields. This article reviews the research progress on the luminescence mechanism and application of new X-ray scintillator materials and looks forward to their future development trends.

Keywords: X-ray scintillator; perovskite scintillator; cuprous halide cluster-based complex; X-ray imaging

(学术编辑:宋琛)