

X 射线诱导光致变色材料的机理与应用

袁龙¹, 贾如¹, 袁梦^{1,2}, 张健², 段羽², 孟祥东¹

(1. 吉林师范大学 物理学院, 功能材料物理与化学教育部重点实验室, 长春 130103; 2. 吉林大学 电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: X 射线诱导光致变色材料(X-ray Induced Photochromic Materials, XP 材料)因具有辐射剂量依赖的变色性质, 在国防安全、核能开发利用、工业探伤和医学成像等领域具有广泛的应用前景。近年来, 国内外科学家已发展了多种 XP 材料, 深入探讨了其辐射变色机制, 并开展了特异性应用研究, 亟需综合论述其变色机理和应用领域。本文综述了 X 射线辐射变色性质的材料体系, 并归纳其化学组成和变色特点, 对比了各种类型 XP 材料的优缺点, 讨论了 X 射线诱导光致变色的机理, 如色心形成和氧化还原反应等过程。最后, 介绍了 XP 材料在 X 射线探测器以及医学和工业中的潜在应用, 并展望了其未来的发展方向。本文对发展性质更优异、场景适用性更灵活的 XP 材料后续研究具有重要意义, 可促进 XP 材料的商业化应用进程。

关键词: 光致变色材料; X 射线; 辐射变色; 变色机理; 辐射剂量检测; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)10-1097-14

Mechanism and Application of X-ray Induced Photochromic Materials: A Review

YUAN Long¹, JIA Ru¹, YUAN Meng^{1,2}, ZHANG Jian², DUAN Yu², MENG Xiangdong¹

(1. Key Laboratory of Physics and Chemistry of Functional Materials of the Ministry of Education, School of Physics, Jilin Normal University, Changchun 130103, China; 2. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, School of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: X-ray induced photochromic (XP) materials, characterized by their radiation dose-dependent coloration properties, exhibit broad application potential in national defense and security, nuclear energy development and utilization, industrial nondestructive testing, and medical imaging. In recent years, scientists worldwide have developed diverse XP material systems, conducted in-depth investigations into their radiation-induced coloration mechanisms, and explored their specialized applications, highlighting the urgent need for a comprehensive review on their working principles and application domains. This article systematically summarizes the material systems exhibiting XP behavior, categorizing them based on chemical composition and coloration characteristics. Their advantages and limitations are comparatively analyzed, while their underlying mechanisms, such as color center formation and redox processes, are analyzed. Furthermore, their potential applications in X-ray detection, medical

收稿日期: 2025-01-16; 收到修改稿日期: 2025-02-18; 网络出版日期: 2025-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(51902127); 吉林省科技发展规划项目(20230508058RC, 20230201040GX); 吉林省教育厅产业化培育项目(JJKH20230512CY)

National Natural Science Foundation of China (51902127); Jilin Provincial Science and Technology Development Programme (20230508058RC, 20230201040GX); Industrialization Cultivation Project of Jilin Provincial Department of Education (JJKH20230512CY)

作者简介: 袁龙(1988-), 男, 副教授. E-mail: yuanlong@jlnu.edu.cn

YUAN Long (1988-), male, associate professor. E-mail: yuanlong@jlnu.edu.cn

通信作者: 孟祥东, 教授. E-mail: xdmeng@jlnu.edu.cn

MENG Xiangdong, professor. E-mail: xdmeng@jlnu.edu.cn

diagnostics, and industrial monitoring are introduced. Finally, their future research directions are proposed to develop new XP materials with enhanced performance and broader scenario adaptability. This review holds significant implications for guiding subsequent research on optimizing XP materials and accelerating their commercialization process, thereby facilitating the practical implementation of XP technologies.

Key words: photochromic material; X-ray; radiation-induced coloration; chromic mechanism; radiation dosage measurement; review

长期以来, X 射线辐射被认为会增加急性辐射病和癌症的风险^[1], 然而 X 射线在核工业^[2]、医学诊断^[3]、工业设备探伤^[4]、安全检查^[5]等领域的应用是不可或缺的, 加之近年来令人担忧的核污水辐射问题, 使人们注意到 X 射线辐射检测已成为一个关键问题。传统 X 射线检测方法依赖于热释光剂量计^[6]、闪烁计数器^[7]、电离计^[8]和半导体探测器^[9]等设备, 这些设备的 X 射线探测原理通常需要使用半导体材料将 X 射线能量直接转换为电荷^[10]或闪烁体, 进而转换为紫外线或可见光, 随后由光电二极管检测^[7]。尽管这些方法基于半导体材料优异的光电转化特性可以实现高灵敏度的单光子计数效果, 但是由于复杂的器件设计和制备过程, 检测过程需要专用仪器等问题, 这使得 X 射线监测/检测过程复杂化, 尤其是对于在辐射环境下的工作人员, 该检测方法难以在线实时反馈辐射剂量, 使得高辐射剂量暴露的风险增大。近年来, 人们发现一些材料可以在 X 射线辐照作用下, 直接将辐射的高能 X 射线光子转变成可视化的颜色变化, 这为可视化 X 射线剂量提供了基础材料。

光致变色材料的显色本质源于光激发引起的电子结构变化, 其中 X 射线诱导辐射变色作为其特殊形式, 具有独特的物理机制。X 射线作为高频(0.01~10.00 nm)高能电磁波, 其强穿透性可深入材料内部

(图 1), 与紫外光(10~400 nm)的浅层作用形成鲜明对比。紫外光通过激发电子跃迁形成表面电子-空穴对, 引发短暂且局域的颜色变化^[11]; 而 X 射线的高能光子可直接激发材料深层核心电子(如内层电子), 甚至诱发原子电离或二次电子发射, 导致生成晶格缺陷(如氧空位、位错)^[12]。这种深层激发机制不仅能引发更显著的颜色对比度, 还会通过缺陷累积持续改变材料的体相结构。这种体相缺陷主导的显色行为, 使得 X 射线光致变色材料在高精度辐射探测等领域具备独特优势。

目前, 光致变色材料的研究主要集中于紫外光和可见光响应的光致变色材料, 已有多篇综述总结其材料体系、变色机理与应用领域。例如, Leistner 等^[11]综述了由可见光触发的光致变色材料, 讨论了分子光开关类别, 并展示了不同材料在可见光触发系统中的应用。Kayani 等^[13]综述了过渡金属氧化物和杂化材料中的紫外光致变色, 讨论了过渡金属氧化物和杂化材料的光致变色原理与应用。但在 X 射线辐射变色方面, 尚缺少相关综述文献。

本文通过 Web of Science 调研, 以“X 射线”“光致变色材料”为关键词, 共检索到 119 篇关于 XP 材料领域的文献。迄今为止, 该领域仍缺乏系统的综述, 所以基于前期在 X 射线变色材料方向的成果以及对 XP 材料变色机制的理解, 本文对目前 XP 材料

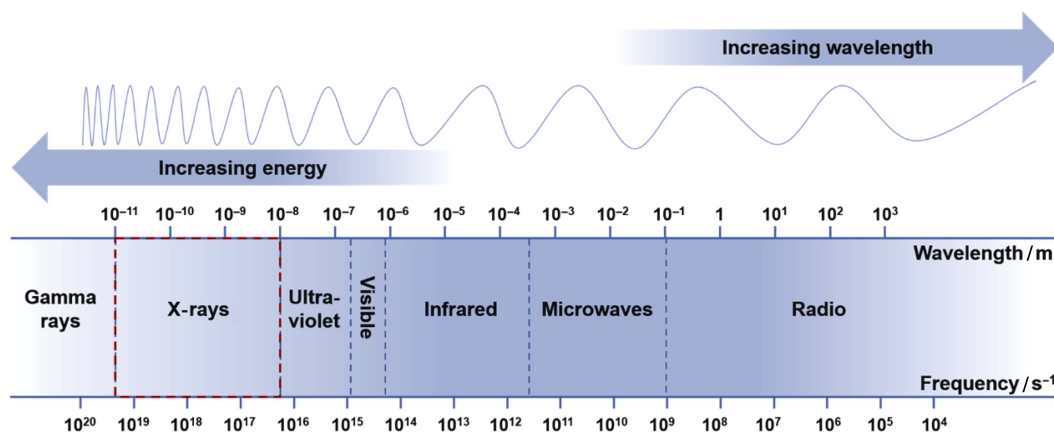


图 1 电磁波谱, 红色框中为 X 射线对应的波长范围, 图上方曲线为电磁波能量

Fig. 1 Electromagnetic spectrum with the red box indicating the wavelength range corresponding to X-rays, and the curve above representing the electromagnetic wave energy

的研究进展进行了综述和回顾。首先对 XP 材料体系进行了梳理, 将已有文献报道的 XP 无机材料光致变色机理总结为三大类, 并讨论了 XP 材料在 X 射线探测器和无损材料分析以及医学成像等方面的应用前景, 最后对 XP 材料未来的发展进行了展望。本文为后续从事辐射变色材料和应用研究提供了一个综合性的参考。

1 材料体系

XP 材料是指在 X 射线辐照下发生颜色变化的材料, 广泛应用于辐射探测、剂量监测、成像和信息存储等领域, 因此具有良好应用潜力的 XP 材料应具备高光学响应灵敏度、高稳定性和耐久性以及简便的制备和加工方式。根据材料的组成和结构, 主要分为有机 XP 材料、有机无机复合/杂化 XP 材料和无机 XP 材料三大类。尽管各类材料在光致变色性能上均具有各自的优势, 但也都存在需要改进的不足之处。根据 X 射线变色应用的以上三点性能要求, 结合现有的研究进展, 将 XP 材料的性能对比整合在表 1^[14-21]中, 希望能够为未来的材料开发和应用提供重要参考。

1.1 有机 XP 材料

有机 XP 材料由碳化合物构成, 其结构可以通过化学修饰实现较大的调控灵活性, 颜色变化范围和反应速度可以得到有效调控。

2021 年, Wang 等^[14]通过分子设计与重原子效应, 合成了三种碘取代的三嗪-咪唑异构体(o-ITC、m-ITC、p-ITC), 增强了自旋轨道耦合(SOC)与系间窜越(ISC)过程。研究显示, 所设计的材料在 500~700 nm 范围内具有长寿命磷光, 磷光转化效率高达 38.2%, 三重激子占比达 75%。在 X 射线激发下, 磷光占比显著高于紫外激发, X 射线检测限(LOD)低至 33 nGy·s⁻¹, 优于传统有机闪烁体。该研究首次实现了无金属有机材料的高效 X 射线激发发光, 通过重原子修饰和分子刚性设计, 有效增强了三重激子的磷光转化效率。此外, 还有基于紫素配体的三种 CPs 化合物^[22]、1,1'-双(3-羧基苯)-4,4'-联吡啶配体的三种配位聚合物^[23]、螺旋吡喃基化合物^[24]、二亚乙烯型光致变色化合物^[15]等。以上有机 XP 材料因其结构修饰灵活性高的特点进而表现出优异的变色效果, 但是有机 XP 材料的不足之处也很明显。由于 X 射线能量极高加之有机材料本身稳定性差, 所以 X 射线很容易破坏有机 XP 材料的结构。此外, 这类材

表 1 XP 材料性能优缺点^[14-21]
Table 1 Advantages and disadvantages of XP materials^[14-21]

Material system	Advantage	Disadvantage	Mechanism
Organic XP material (Iodine modified isomers based on 9,9'-(6-iodophenoxy-1,3,5-triazine-2,4-diylbis (9h carbazole) ^[14] , diarylethene-type photochromic compounds ^[15] , etc.)	Easy to regulate optical properties; Flexible, tunable photosensitive band and reaction rate through chemical modification; Lightweight, easy to shape, and suitable for various carriers	Poor stability and susceptibility to environmental factors such as humidity and oxygen; Low thermal stability	Reversible photoisomerization or open-closed-loop reaction of organic molecules under X-ray excitation to achieve color change by adjusting the electronic transition energy level of the molecule
Organic inorganic hybrid XP material (Zn(II)-viologen coordination polymers ^[16] , methylviologen-templated layered bimetal phosphate ^[17] , Eu-MOF ^[18] , etc.)	Combining flexibility of organic materials with stability of inorganic materials; Multifunctional and adjustable based on the ratio of organic and inorganic parts; Wide radiation response range tunable optical properties through material design	Complex synthesis, stability of interface bonding needs to be further improved; Complexity of material composites resulting in difficulty in mass production and repeatability control	Based on the interfacial charge transfer or energy transfer between organic and inorganic components, the synergistic initiation of structural reorganization or redox reaction leads to color change
Inorganic XP material (NaLuF ₄ :Ho ³⁺ ^[19] , WO ₃ ^[20] , BaMgSiO ₄ ^[21] , etc.)	High stability, high temperature resistance, and corrosion resistance; Strong responsiveness to high-energy radiation such as X-rays; Good thermal, light, and chemical stability, excellent long-term performance	Usually, less obvious color change than that of organic materials, difficult in controlling reversibility; Poor flexibility, difficult in processing into complex structures	X-rays induce lattice defects or metal ion valence state changes, changing the band structure of the material or forming a color center, and finally achieving color change

料对环境条件敏感,尤其在潮湿、氧气或高温环境下,易发生降解或失效,从而影响材料的长期稳定性^[25]。有机材料对辐射的敏感性有限,其光致变色性能有时易受紫外光或热效应的干扰,难以在复杂的应用环境中保持一致的响应性能,因此有机材料在 X 射线变色领域的应用潜力较为有限。基于上述原因,在后续论述中将不再过多介绍有机 XP 材料。

1.2 有机无机杂化/复合 XP 材料

针对以上有机 XP 材料存在的缺陷,有研究者将有机分子与无机材料复合,利用无机材料的优异稳定性来弥补有机材料的不足。这类材料兼具有机材料的灵活性和无机材料的稳定性,在光致变色性能上取得了较大的突破。

金属卤化物闪烁体因其高衰减系数、高光产率等特性而成为 X 射线探测应用中最有希望的候选材料。研究者将其与有机材料相结合制备了兼具优异稳定性和灵敏度的有机无机杂化 XP 材料。Liu 等^[26]制备了一种无铅、耐水、可拉伸且自愈的有机无机杂化凝胶闪烁体——氨基乙烯基三苯基膦钴(II)溴化物($C_{38}H_{34}P_2$)MnBr₄, 该材料能够在复杂环境中实现高效的 X 射线成像。其闪烁体在拉伸率高达 1300% 时,仍保持出色的闪烁性能,并且具有良好的自愈能力,能够缓解刚性闪烁体薄膜带来的光斑问题。该材料在室温下通过氢键和配位键的设计实现了自愈, X 射线成像分辨率可达 $16.7 \text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。此外,其在水中也能实现柔性自愈的 X 射线成像,为科研人员提供了一种适用于恶劣条件下便携设备的新设计路径。此外,有机无机杂化 XP 材料还有 $[Zn_2(L_2)Br_4]_n$ ^[27] 和 Eu-MOF^[18] 等,以及有机无机复合材料 BiOI/BiL-尼龙 11 复合薄膜、甲基 viologen 模板层状双金属磷酸盐^[17] 等,同样表现出良好的稳定性和光学响应。

有机无机杂化/复合 XP 材料结合了有机材料的光学响应灵敏度和无机材料的高稳定性,在 X 射线辐照下具有良好的光致变色效果。其性能提升的核心机制在于有机分子与无机骨架的化学键合(如共价键/配位键)^[27], 实现了界面处电子轨道的强耦合与能带精准匹配,促进了 X 射线激发下的高效电荷分离;同时,无机晶格中的缺陷(如空位或掺杂)能协同有机 π 共轭体系的动态响应,优化能量吸收路径并延长载流子寿命,从而突破单一材料的电荷迁移与稳定性限制,显著提升光致变色效率与热稳定性^[18]。尽管有机无机杂化/复合 XP 材料具有以上优点,但其制备工艺较为复杂,如何精确控制有机和无机组分的比例以及它们之间的界面稳定性,依然

是影响材料性能的关键问题。此外,由于这类材料依旧包含有机成分,在高辐射环境下,容易发生分解或退化,影响其循环性和热稳定性,所以该材料适用于较低辐射剂量环境。而且,由于材料的设计较为精细,其生产成本较高,进一步限制了大规模低成本生产应用的可能。未来研究中,需要在制备工艺上进行优化,提升界面结合的稳定性,并进一步降低成本以推动其商业化应用。

1.3 无机 XP 材料

鉴于有机和有机无机杂化/复合 XP 材料在稳定性和耐久性方面的不足,近年来,研究者更倾向于开发稳定性较高的材料,因此无机 XP 材料得到广泛关注。无机 XP 材料通常是由金属氧化物、卤化物等组成,此类材料的高稳定性源于其强化学键、有序晶体结构、高效能量转换机制。研究者在其高稳定性的基础上一直在探索增强光学响应灵敏度的策略。为了实现这一目标,首先需明确材料的变色机理,因为不同的变色机理直接影响光学响应的调控方式。根据变色机理,该材料主要分为三类。一类是通过 X 射线辐照后形成缺陷,并由这些缺陷诱导材料内部产生色心,从而导致颜色变化的材料,如 BaMgSiO₄^[21]、Cs₂HfCl₆^[28]、CuInP₂Se₆^[29]、Na₈(AlSiO₄)₆(Cl,S)₂^[30]、掺银硅酸盐玻璃^[31]、Cs₂AgBiBr₆^[32] 等。另一类是稀土离子掺杂的无机 XP 材料,如 NaLuF₄:Ho³⁺^[19]、Ba₂LaF₇:Tb³⁺(NCs)^[33]、Ba₃MgSi₂O₈:Mn²⁺^[34]、CsPbBr₃:Lu³⁺^[7]、Ba₂NaNb₅O₁₅:Er³⁺^[35]、NaLuF₄:Tb@NaYF₄(NCs)^[36] 等。这类材料是在 X 射线辐照后产生缺陷,而后依靠稀土离子内部能级跃迁来发光。第三类是过渡金属氧化物,如 WO₃^[20]、TiO₂^[37] 等材料。它们通过氧化还原反应实现颜色的可逆变化。针对不同类别的材料,研究者通过寻找更为灵敏的材料和进行稀土离子掺杂等多种策略来优化其光学响应灵敏度,从而在保持高稳定性的同时,进一步提升其性能。无机 XP 材料的优点在于其优异的化学和物理稳定性,对环境因素不敏感,能够在高温、潮湿以及强辐射环境中长期保持其性能。尽管无机材料具有优异的 X 射线响应能力,但其在裸眼可视化方面仍然存在不足。大多数无机材料是基于荧光发光机制,在黑暗环境下能够清晰观测其发光效果,但在自然光下很难通过裸眼直接观测到颜色变化,这限制了其应用范围。此外,无机材料通常为刚性固体,缺乏柔性,难以加工成适用于柔性电子、可穿戴设备的器件形式。

总之,不同类别的 XP 材料各具优势,应根据具体应用需求选择合适的材料体系。在未来的研究中,

如何于材料的光学响应灵敏度、稳定性、成本, 以及制备工艺复杂性之间达成平衡, 将是该领域的核心研究方向。

2 无机 X 射线变色材料的机理

2.1 色心的可逆形成

X 射线诱导色心可逆形成引发的变色现象源于晶体缺陷对光生电子-空穴对的捕获机制^[38]。色心作为典型的晶格缺陷, 其研究可追溯至 20 世纪 40 年代 Pohl 对碱卤化合物色心性质的奠基性工作^[39], 其发展的光谱与磁共振技术为色心物理学确立了基本研究范式。在光致变色材料中的碱金属卤化物和氧化物的光致变色过程通常归因于色心的可逆形成^[30]。其中氧空位是 XP 材料中最常见的色心类型^[34, 40-41], X 射线辐照诱导材料产生缺陷位点^[42-43], 缺陷介导的电子跃迁导致可见光区吸收特性改变, 而电子在色心的俘获/脱陷过程分别对应着色与漂白的动力

学行为。

接下来将以典型 X 射线变色材料 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 为例进行详细说明, 该材料在辐照后由白变墨绿的现象最早由 Roy^[44]于 1988 年报道。研究证实该材料的光致变色行为与氧空位相关缺陷密切相关, 其中电子在氧空位的俘获-释放过程主导颜色变化。最近, Bai 等^[45]通过 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\cdot\text{Sm}^{3+}$ (LAS-Sm) 双功能荧光粉的原位电子顺磁共振(EPR)研究, 系统揭示了其光致变色机制。如图 2(a)所示, 当 X 射线剂量率由 $0.003 \text{ mGy}\cdot\text{s}^{-1}$ 提升至 $3.5 \text{ mGy}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 材料反射强度与剂量率呈线性递减, 显色阈值达 $0.003 \text{ mGy}\cdot\text{s}^{-1}$, 证实了 LAS-Sm 作为可视化 X 射线剂量计的潜力。EPR 光谱分析(图 2(b))显示, 原始态 LAS-Sm 在 $g=1.94\sim 2.00$ 区间的特征信号对应单电离氧空位对光生电子的捕获^[46]。该信号在光致变色态增强, 脱色后恢复初始水平, X 射线照射后出现自由基形成的顺磁信号^[47], 473 nm 激光照射可逆变化, 验证了氧空位浓度在脱色过程中的动态调控。图 2(c)阐明

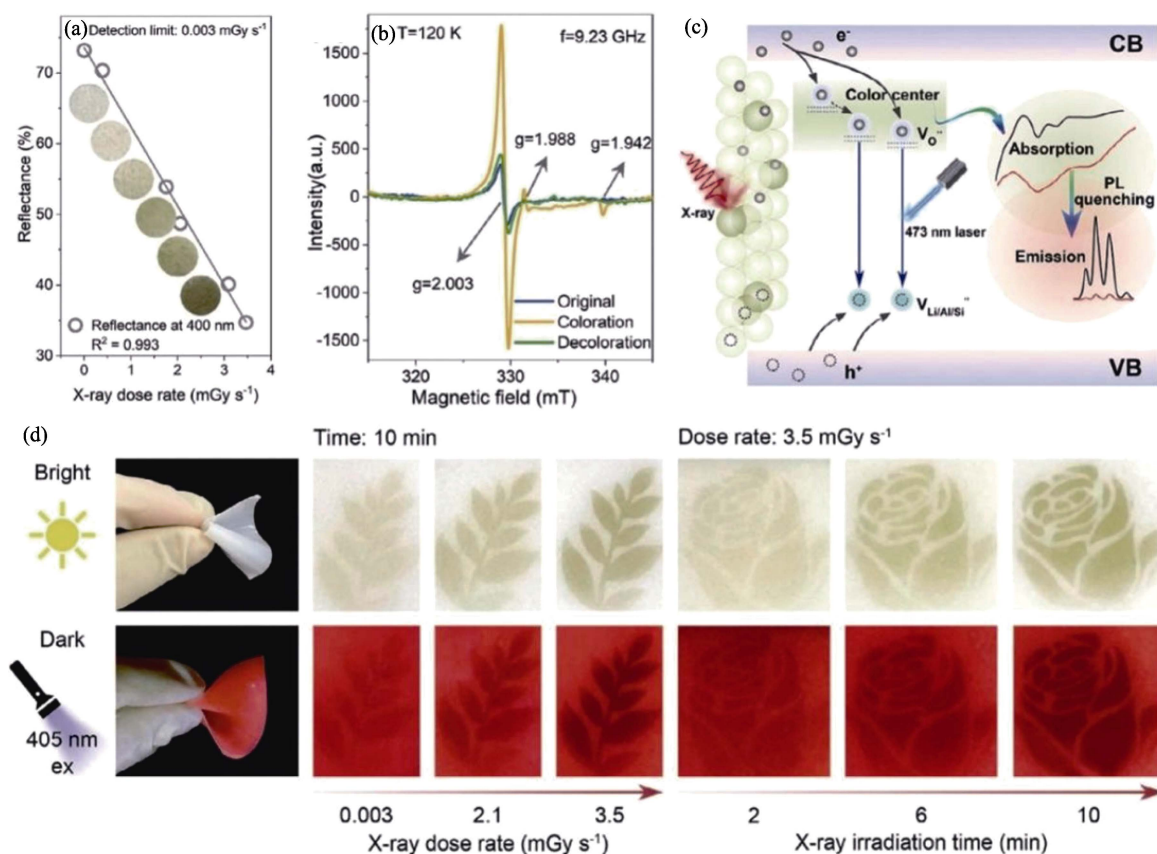


图 2 色心可逆形成机理^[45]

Fig. 2 Reversible formation mechanism of color center^[45]

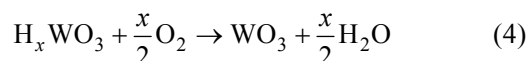
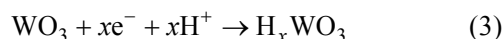
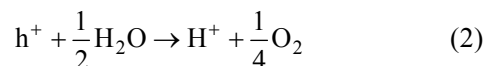
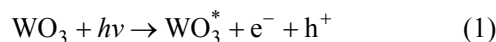
- (a) LAS-Sm relationship between diffuse reflectance intensity and X-ray dose rate accompanied by its corresponding photos;
 (b) EPR spectra of O element in initial state, photochromic state, and decolorized state; (c) Photochromic and luminescent modulation mechanism of LAS-Sm fluorescent powder; (d) Morphology of leaves and roses after irradiation with gradually prolonged time or different dose rates in bright and dark fields

了 LAS-Sm 的可逆变色机制。X 射线激发促使价带 (VB) 电子跃迁至导带 (CB), 产生的空穴被阳离子空位等缺陷捕获, 而受陷电子形成显色中心。473 nm 光辐照则为受陷电子提供逃逸能量, 使其与空穴复合导致色心消褪。缺陷态的动态稳定性通过 EPR 表征得以验证, 其中氧空位作为关键色心载体, 其浓度变化与材料显色程度直接相关。图 2(d) 进一步展示了不同剂量率与辐照时间下材料在明/暗场中的形态演变。以上文献研究结果表明, 色心的可逆形成和缺陷态的稳定化是宽禁带氧化物材料的辐射变色计量的关键机制。

2.2 氧化还原反应

文献中也有研究阐述了基于过渡金属氧化还原非化学计量比固体化学反应的 X 射线辐射变色机制。对于过渡金属氧化物, 通常认为过渡金属离子的氧化还原 ($M^{Q+} \leftrightarrow M^{(Q-1)+}$) 和随后在其不同价态内的电子转移是光致变色的关键因素^[48]。图 3(d) 给出了一个解释过渡金属氧化物的 X 射线诱导光致变色的通用模型。当 X 射线辐照后照明能量等于或大于带隙时, 电子可以从 VB 激发到 CB, 并留下空穴。捕获电子后过渡金属离子还原, 光生空穴可以将吸附在材料上的水分解成质子。随后, 质子与不同价态的过渡金属离子反应形成有色的氢基化合物, 导致样品的颜色发生变化^[25]。经其他波长的光照或在氧化气氛下, 还原的过渡金属离子可被再次氧化,

这相当于漂白过程。目前应用于 X 射线诱导光致变色的过渡金属材料较少, 最近本研究团队^[20]发现了室温下 WO_3 的 X 射线诱导光致变色现象, 扩大了氧化钨的光致变色能量范围。 WO_3 中的 X 射线诱导光致变色过程可以用以下反应来描述^[49]。



WO_3 在 X 射线的照射下, 产生电子和空穴 (式(1)), 空穴可以削弱吸附水的氢氧键强度, 将水分子分解为质子和氧气 (式(2)), 随后质子与光电子、 WO_3 反应, 生成蓝色的氢钨青铜 (式(3)), WO_3 由黄色转变为蓝绿色 (图 3(a))。着色样品可以通过热处理或暴露于臭氧 (式(4)) 进行漂白。

为支持上述结论, 对 X 射线辐照前后的样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 (图 3(b, c)), 可以观察到在 X 射线辐照后, 产生 W^{5+} (图 3(c))。经过热处理后, 样品恢复到未辐照前的颜色, 验证了上述机制。X 射线激发价带电子到导带产生的还原反应利用了空气水分子中的氢离子, 使得过渡金属离子由 d 轨道电子数为 0 的空轨道获取单电子, 实现了可见光区的电荷跃迁能量吸收, 产生了变色现象 (图 3(d))。

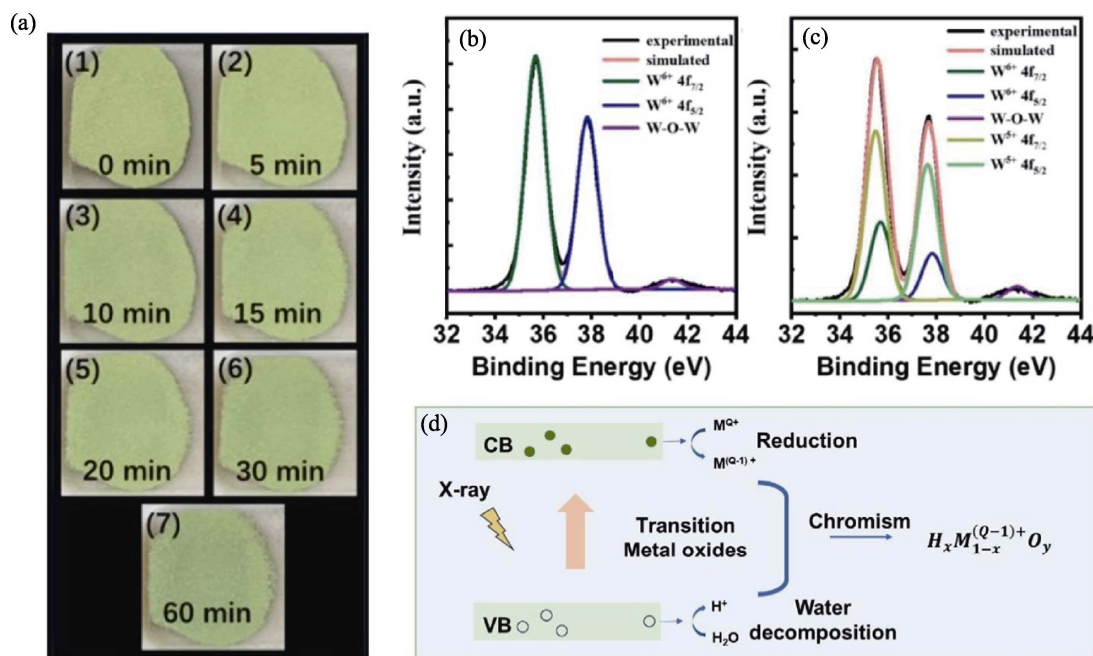


图 3 氧化还原反应机理^[20, 25]

Fig. 3 Redox reaction mechanism^[20, 25]

(a) Digital photos of WO_3 powder under different X-ray irradiation times^[20]; (b, c) XPS (Al-K α) nuclear level spectra of WO_3 powder before (b) and after (c) X-ray irradiation^[20]; (d) General model for X-ray induced photochromism of transition metal oxides^[25]

2.3 交叉弛豫相关的缺陷光电子转移机制

目前, 已有部分研究报道了掺杂稀土离子的 XP 材料, 大多数化合物中的稀土离子还可以赋予材料一些附加功能, 如多模态信息存储和高级防伪等^[34-35]。在这些化合物中, 产生光致变色现象是由于上述色心有时与稀土离子有关。本文主要讨论稀土离子直接参与 X 射线诱导光致变色过程的光致变色材料。

稀土掺杂化合物的光致变色与稀土离子和缺陷之间的光致电子转移有关。缺陷可以是宿主的固有缺陷, 也可以是故意引入的缺陷。本文以 $\text{NaLuF}_4:\text{Ho}^{3+}(\text{NCs})$ 为例, 说明稀土离子与本征缺陷之间的光诱导电子转移。纯 NaLuF_4 晶体表现出非常弱的光致变色性能, 引入 Ho^{3+} 并改变其掺杂浓度, 可以利用交叉弛豫效应来调整纳米粒子的发射颜色。由于稀土离子相关色心的形成, 光致变色的对比度得到了显著增强^[50-51]。随着 Ho^{3+} 掺杂浓度的增加, 样品表现出从绿色到黄色最后到红色的颜色变化(图 4(a))。 $\text{NaLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ 纳米晶辐射发光颜色变化的机理如图 4(b)所示。当 $\text{NaLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ 纳米晶受到 X 射线辐照时, 入射的 X 射线光子与纳米晶中的 Ho^{3+} 离子相互作用, 从而产生光电效应。随后, X 射线光子将足够的能量传递给原子的价电子, 使其被激发, 产生电子-空穴对。这些电子-空穴对被传输到 Ho^{3+}

发光中心, 然后被能量陷阱捕获, 如 e^- 陷阱和 h^+ 陷阱。

这些能量陷阱是在 X 射线照射过程中形成的一种色心缺陷, 即氟化物阴离子弗伦克尔缺陷。一旦镧系激活剂的激发能级通过低动能载流子的重组吸收能量被填充, 就会产生 X 射线激发光学发光。随着 Ho^{3+} 离子掺杂浓度增大, 相邻 Ho^{3+} 离子之间的距离变短, 有利于交叉弛豫过程 $[(^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2), ^5\text{I}_7] \rightarrow [(^5\text{F}_5, ^5\text{I}_6)]$ (图 4(b))。这会导致红色发射带的增强和绿色发射带的减弱, 从而产生颜色调谐的光致变色现象^[19]。

3 应用

3.1 X 射线探测器

人们在长时间的 X 射线高能辐射下甚至可能患上癌症, 关于 X 射线探测的研究引起越来越多的关注。XP 材料因其在 X 射线探测领域的优越性能, 尤其是相比商用银盐基射线照相胶片更高的 X 射线灵敏度, 而受到广泛研究。在过去几十年里, 科研人员已经开发了多种类型的 X 射线探测器, 如闪烁体探测器^[42, 52]、电离计^[8]和半导体探测器^[53]等。目前闪烁体探测器研究较为广泛, 其中, 金属卤化物钙钛矿在推进下一代 X 射线探测方面表现出巨大的潜力。由于与有机-无机杂化钙钛矿相关的大量暗电

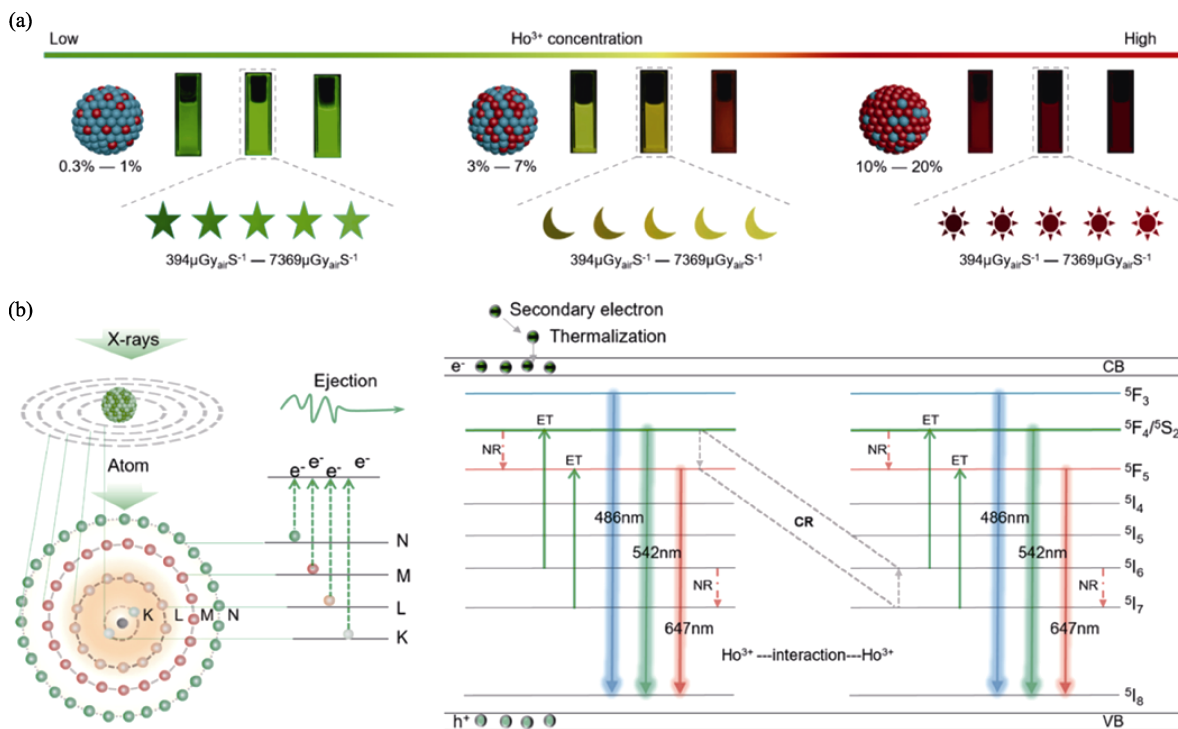


图 4 交叉弛豫相关的缺陷光电子转移机制^[19]

Fig. 4 Photoelectron transfer mechanism of defects associated with cross-relaxation^[19]

(a) Photos of $\text{NaLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ NCs doped with different concentrations of Ho^{3+} ions at different X-ray irradiation doses; (b) Color changing mechanism of $\text{NaLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ NCs

流密度和稳定性问题, 全无机 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿闪烁体因其高 X 射线吸收效率、强射电发光、低 X 射线 LOD 和快速光衰等优点得到广泛研究^[7, 54-56]。目前在所有多晶钙钛矿基 X 射线探测器中, LOD 最低的是最近 Li 等^[57]开发的一种由气相沉积方法制造的全无机钙钛矿异质结薄膜。 $\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{CsPbIBr}_2$ 异质结结构有效地将探测器的暗电流密度降低到约 $0.8 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 满足薄膜晶体管(TFT)集成标准, 同时将灵敏度提高到 $2.6 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{Gyair}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上(图 5(a))。通过拟合光电流密度-剂量率曲线并将其外推到器件的噪声底, 得出器件的 LOD。这是目前所有多晶钙钛矿基 X 射线探测器中最低的 LOD ($<1 \text{ nGyair} \cdot \text{s}^{-1}$), 如图 5(b)所示。其性能改善源于能带结构的优化, CsPbI_2Br 与 CsPbIBr_2 之间的 II 型能带偏移形成较高的电子与空穴注入势垒, 有效减少了暗电流, 并促进了光生电子-空穴对的分离, 从而提高了灵敏度。同时, 异质结结构提升了电荷分离与传输效率, 降低了缺陷密度, 减少了复合中心, 进一步降低了暗电流。高离子迁移激活能抑制了离子迁移, 保持了

器件的长期稳定性。同时图 5(c)展示了最近报道的一些性能较好的钙钛矿多晶膜单元元素 X 射线探测器 ($\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}/\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}-(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 、 CsPbBr_3 、 $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 、 $\text{MAPbI}_3/\text{TMTA}$ 、 $\text{MAPbI}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 、 MAPbI_3 、 CsPbI_2Br 和 FAPbI_3) 的暗电流密度、灵敏度和 LOD^[58-65]。从中可以发现, 异质结探测器具有高灵敏度、低暗电流和低 LOD 的特点, 有利于降低检测和成像中使用的辐射剂量, 表明其在高性能 X 射线探测应用中具有广阔的前景。

然而, 这些材料仍然需要复杂的读出仪器将 X 射线能量转换为电信号, 导致昂贵且耗时的过程, 不适合现场实时剂量评估^[61]。人们期望研制出在 X 射线照射下能够直接“可视化”的光致变色材料, 为 X 射线探测提供一种直接且可视化的剂量评估手段, 从而促进辐射照射的实时评估。已有研究报道了一些 XP 材料, 如基于紫罗碱的多孔框架^[66]、Eu-MOF^[52]和双模光致变色纳米团簇^[67]等。这类有机无机杂化 XP 材料在开发 X 射线视觉检测装置

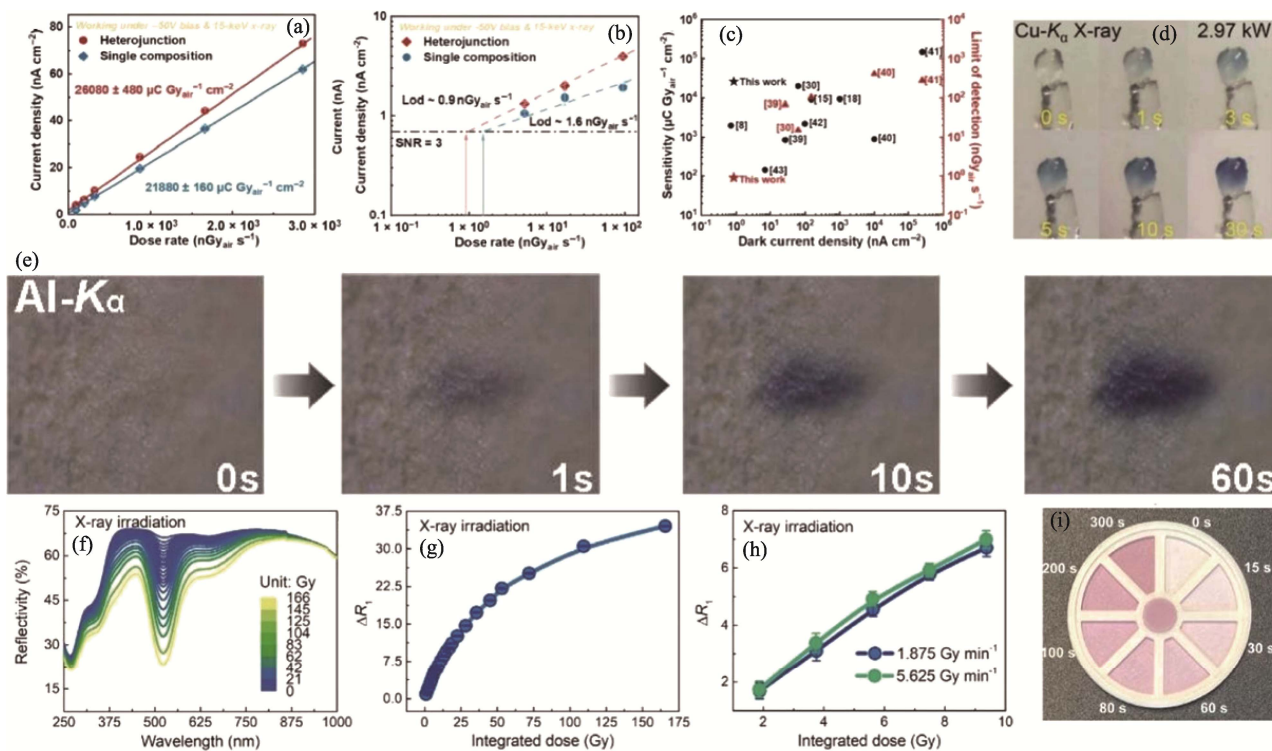


图 5 XP 材料在 X 射线探测器领域的应用^[18, 21, 27, 57]

Fig. 5 Application of XP materials in X-ray detectors^[18, 21, 27, 57]

(a-c) X-ray detection performance of single component and heterojunction detectors under 15 keV X-ray and -50 V bias^[57]:

- (a) Current density of single component and heterojunction as a function of incident dose rate; (b) Dose dependent current density of single component and heterojunction with dashed line representing a signal-to-noise ratio (SNR) of 3; (c) Comparison of dark current density, sensitivity, and detection limit (LOD) of several advanced polycrystalline perovskite X-ray detectors; (d) Single crystal exposed to Cu-K α X-ray (λ at 0.154056 nm , generator power at 2.97 kW) discoloration photo^[18]; (e) Colour images of Al-K α X-rays over time after 1 min of irradiation^[27]; (f) Reflectance of BaMgSiO_4 after exposure to different doses of X-rays ($1.875 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$)^[21]; (g) Relationship between ΔR_1 (coloring) and comprehensive X-ray irradiation dose^[21]; (h) Dosimetric behavior of BaMgSiO_4 under different X-ray irradiation intensities^[21]; (i) Concept validation dosimeter for colorimetric detection of radiation dose^[21]

方面具有良好的研究前景。根据已有研究, 本文总结归纳出目前硬 X 射线和软 X 射线时间响应最为灵敏的材料以及可视化剂量比色装置。例如, Han 等^[18]开发出以 MOF 为主体的 $\text{MOF}\{\text{(EV)}[\text{Zn}_2(\text{OX})_3]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ 化合物。该半导体在 Cu-K α (波长 0.154056 nm) 硬 X 射线照射下可实现 1 s 内由白色到蓝色的快速变化(图 5(d))。该材料在稳定性、孔隙性和光学性能方面有显著改善, 性能改善机制主要包括配体和金属中心的协同作用、水合物的引入、孔隙结构的调控、电荷传输路径的优化以及光学性能的增强。Zn 离子与有机配体形成稳定的框架结构, 提高了材料的热稳定性和化学稳定性。引入水合物分子增强了孔隙结构稳定性, 避免了水和空气对结构的破坏。通过调节合成条件优化孔隙结构, 提高了吸附性能。此外, 金属-配体相互作用和孔隙中分子的吸附行为提升了材料的光学性能, 增强了其在光学应用中的表现。

此外, Guo 等^[27]制备了无机有机杂化 $[\text{Zn}_2(\text{L}^2)\text{Br}_4]_n$ ($\text{L}^2=\text{N},\text{N}'$ -dipropionate 4,4'-bipyridinium) 材料, 并利用 XPS(Al-K α , 波长 0.8357 nm) 在软 X 射线照射下实现了 1 s 内的着色(图 5(e))。材料间的金属离子与配体之间的电子效应、框架结构优化及 Zn^{2+} 离子的协同作用, 使得材料具备良好的热稳定性和化学稳定性, 同时优化了材料的光学性能。

值得注意的是, Yang 等^[21]通过比色法和吸收光谱完成了 X 射线的定性和定量检测(图 5(f-h)), BaMgSiO_4 的 X 射线/紫外/可见光积分剂量计显示材料在照射后表现出从白色到粉红色的可逆颜色变化, 如图 5(i) 所示。此类智能视觉材料具有不需要电子器件制备工艺、辐射剂量读出更加便捷、低成本和优异的响应时间等优点, 在开发易于携带的 X 射线视觉检测装置领域具有良好的研究前景。

然而在 X 射线高能辐照下, 无机 XP 材料相较于有机无机杂化 XP 材料具有更强的稳定性。尽管如此, 目前关于无机 XP 材料的报道较少, 因此开发具有快速 X 射线响应、高颜色对比度和剂量依赖性的优异无机 XP 材料在新兴应用中具有很高的需求。

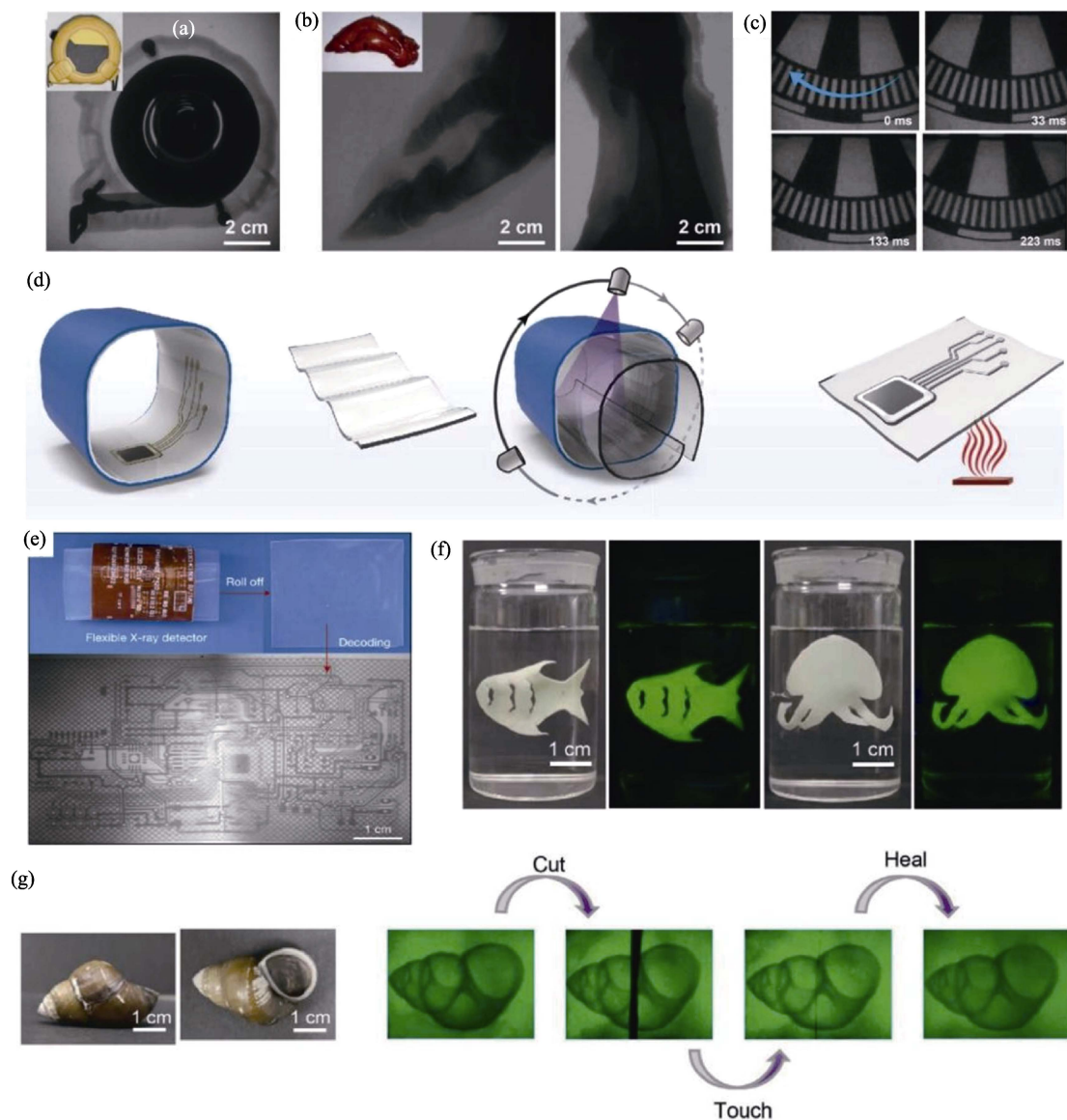
3.2 医学成像及无损材料分析

X 射线是一种波长极短的电磁波, 具有穿透性、可吸收性、荧光效应和感光效应, X 射线成像技术被广泛应用于医学成像和工业探伤领域。X 射线成像的基本原理是, 当 X 射线照射到物体后, 由于物体不同组织部分的密度和厚度不同, 因此对 X 射线的吸收程度也有所不同, 从而呈现出黑白不同(通常称不同密度)的图像。随着科学技术的不断发

展, X 射线成像技术也一直在不断发展, 金属卤化物闪烁体因其高衰减系数、高光产率和低成本的溶液可加工特性, 有望成为 X 射线探测的候选者。Zhang 等^[28]结合刮刀涂层和软压技术, 制作了 Cs_2HfCl_6 大面积闪烁屏(20 cm $\times$ 20 cm), 并保证了屏幕的厚度和荧光强度均匀性, 确保大体积物体的高质量 X 射线成像。图 6(a) 显示, 大体积卷尺的 X 射线成像清晰地呈现了内部结构。此外, 大体积猪蹄 X 射线成像清晰显示了生物组织相衬, 关节细节清晰(图 6(b))。为了进一步评估大面积 Cs_2HfCl_6 闪烁屏在动态实时 X 射线成像中的可行性, 研究人员测量了旋转斩波扇的动态成像模式。如图 6(c) 所示, 不同时间点的 X 射线成像图显示出明显的相衬和锐利的边缘, 没有重影效应, 这可能得益于 Cs_2HfCl_6 相对较短的衰变寿命。这一现象使得该材料在无损材料分析和工业探伤中有很好的应用潜质。

目前, X 射线成像技术在平板探测器中应用较多, 但在三维物体成像中仍存在困难。因此, 研究者基于 $\text{NaLuF}_4:\text{Tb}$ 纳米闪烁体材料, 进一步开发了一种柔性的高分辨率三维成像的 X 射线发光扩展成像(Xr-LEI)探测器(图 6(d))^[36]。该探测器是通过将 $\text{NaLuF}_4:\text{Tb}$ (15%, 摩尔分数)@ NaYF_4 纳米闪烁体(2%, 质量分数)嵌入聚二甲基硅氧烷(PDMS)底物(16 cm $\times$ 16 cm $\times$ 0.1 cm)制成的。高度弯曲的电子电路板的内部结构可以使用预制的 X 射线探测器和数码相机或智能手机进行可视化(图 6(e)), 实现了高分辨率 3D Xr-LEI。这种智能手机可记录的 X 射线成像技术适用于即时 X 射线摄影、医学成像、无乳房压迫的乳房 X 光筛查和半导体无损检查等。

然而, 湿/热淬火和机械易碎性问题仍然是金属卤化物闪烁体广泛和多样化发展的障碍。Liu 等^[26]研发了一种无铅、水稳定、可拉伸和自修复的乙烯-三苯基磷酸锰(II)溴化($\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2$) MnBr_4 有机凝胶闪烁体, 可满足复杂情况下的 X 射线成像。通过动态氢键和配位键的激活设计, 该有机凝胶闪烁体还表现出优异的自愈性能, 缓解了刚性闪烁体薄膜的晕影问题。该有机凝胶闪烁体可以在水中实现灵活、自愈的 X 射线成像(图 6(f))。如图 6(g) 所示, 对蜗牛在水中进行了自愈 X 射线成像, 自愈的有机凝胶闪烁体可以清晰地显示蜗牛的轮廓, 不再看到裂缝。这为未来恶劣环境下无损探测 X 射线闪烁体的设计提供了思路。X 光探伤检测作为工业质量的守护神, 将 X 射线应用于医学也为医学检测带来诸多便利, 希望今后能够开展更多的相关研究, 丰富 X 射线诱导光致变色化合物库, 以充分满足医学检测和工业检验等方面的需求。

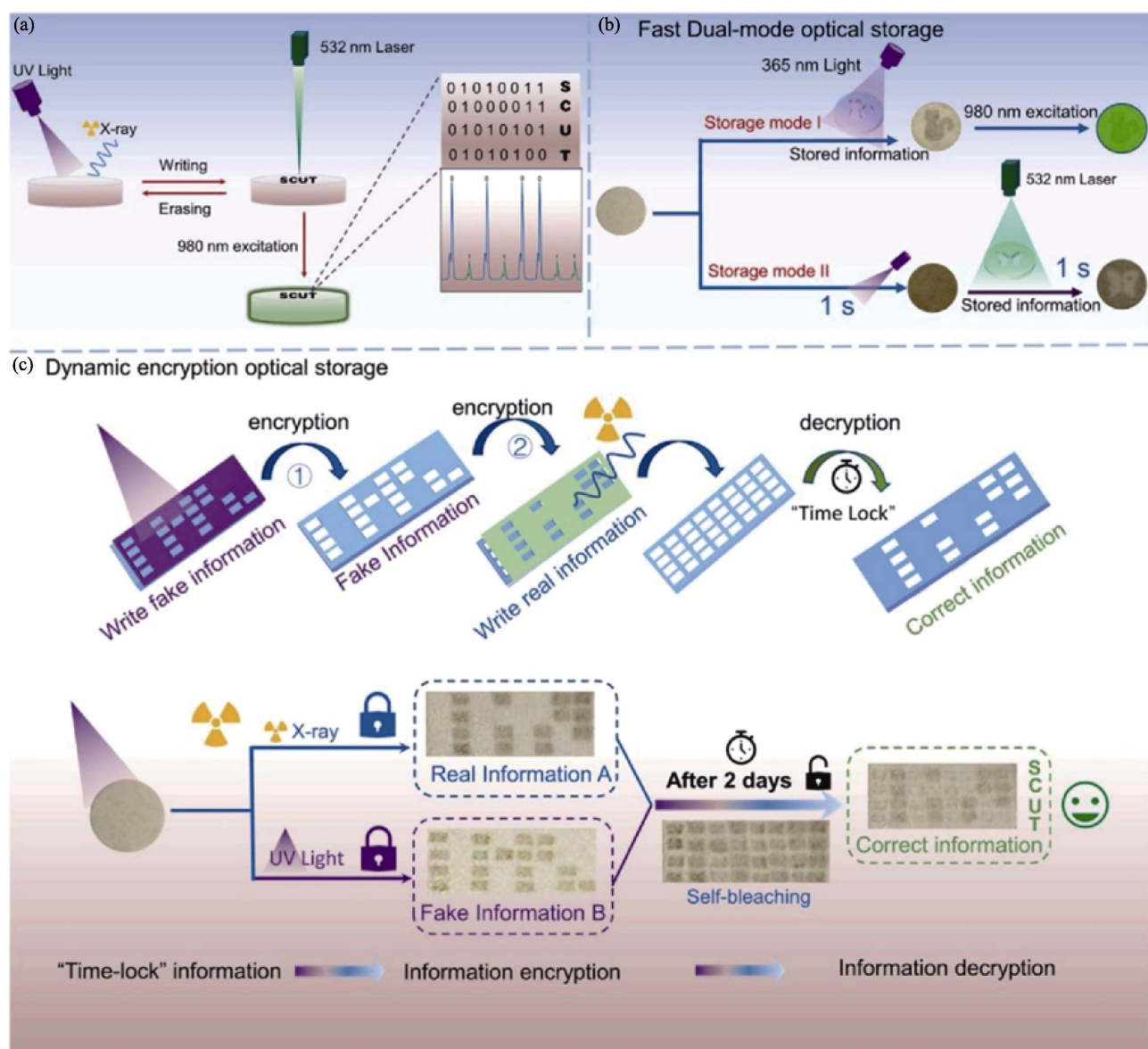
图 6 XP 材料在 X 射线成像领域的应用^[26, 28, 36]Fig. 6 XP materials for X-ray imaging applications^[26, 28, 36]

(a) X-ray image of a tape measure^[28]; (b) Pig trotters with a large flashing screen^[28]; (c) Dynamic X-ray image of a chopper^[28]; (d) High resolution Xr LEI illustrated by schematic diagram of 3D electronic imaging achieved by a flexible detector integrated with nano scintillators (Firstly, insert the detector into the 3D electronic circuit board for conformal coating; Next, the image of the electronic board is projected onto the detector; After stopping the X-ray, the detector is transferred to a hot substrate for thermal stimulation and subsequent luminescence imaging)^[36]; (e) Xr LEI (voltage 50 kV) of 3D electronic board using prototype NaLuF₄:Tb (15%, in mol) @ NaYF₄ detector^[36]; (f) Photos of organic gel scintillators immersed in water under visible light and 365 nm ultraviolet light^[26]; (g) Photos of snails under visible light and organic gel scintillators conducting self-healing X-ray imaging in water^[26]

3.3 信息储存和防伪

信息时代的出现与数字数据的空前激增相伴而生,这对信息存储和传输的安全性提出了更高要求^[68-70]。新型光存储介质的发展,尤其是基于光子捕获和去捕获机制逐位写入和读取信息的技术,对提升信息保存技术的存储容量和安全性具有重要意义^[71-72]。具有可逆光学着色和漂白特性的光致变色存储介质在信息存储中起着重要的作用^[34, 73]。然而,光存储技术的进一步发展面临着设备价格、存储密度和存储方式的限制^[74]。因此,人们进一步

提高了新型光存储介质的标准。当与各种光存储方法(如使用长余辉材料的方法^[34, 75-76])并置时,光致变色存储成为一种有前途且具有成本效益的方法。它在外部光刺激下表现出可逆的颜色转换,可被视为将“0”转换为“1”的二进制编码过程,为下一代高密度和增强安全性的光数据存储提供了令人信服的选择。Hu 等^[35]开发了一种具有光致发光可逆调制的 Ba₂NaNb₅O₁₅:Er³⁺光致变色材料。该多功能材料允许写入、读取和擦除光学信息(图 7(a))。信息可以用 X 射线和紫外线灯写入,用 532 nm 激光或热敏激光

图 7 XP 材料在信息储存和防伪领域的应用^[35]Fig. 7 Application of XP materials in the field of information storage and anti-counterfeiting^[35]

(a) BNN:Er ceramic for reading, writing, and erasing processes of optical information;
 (b) Dual mode for fast optical storage; (c) Dynamic encryption for optical storage model

擦除, 并用 980 nm 激光读出。X 射线诱导的光致变色衰减较慢, 两种激发源用于同一材料的光存储, 促使进一步开发“时间锁”信息存储和加密材料。X 射线存储的信息为真实信息, 紫外光存储的信息为虚假信息, 只有在特定时间才能识别正确信息(图 7(c))。模板法用紫外灯照射数字“0”的位置, 而 X 射线照射的数字“1”随时间衰减不同。两天后, X 射线照射区域的颜色变化更加明显, 准确地显示了“SCUT”代码。图 7(b)展示了双模光信息写入和读取。光致变色信息可以在 365 nm 紫外灯下使用掩模法存储, 或者在初始 365 nm 光照射后采用 532 nm 双模存储。BNN:Er 陶瓷在 980 nm 近红外光激发下的 UC 发光调制实现了信息读取。二进制码“0”和“1”分别用亮

度和黑度发光表示, 输出光学信息。同时还探索了不同激发源的光存储应用, 在 365 和 532 nm 的辐照下实现了猫和蝴蝶图案的双向存储。此外, 在 980 nm 的激发下可以读取信息。BNN:Er 陶瓷在光存储和手写体信息等方面具有广阔的应用前景。目前 XP 材料在光储存领域应用较多, 在防伪领域应用较少, 希望后续对其开展更为丰富的研究, 增强 XP 材料在防伪领域的应用。

4 总结与展望

随着 XP 材料研究的快速发展, 越来越多的材料被发现并应用于不同领域。由于有机 XP 材料存

在稳定性较差、合成方法较为复杂等缺点,人们近些年更趋向于研制有机无机杂化和无机 XP 材料。在无机 XP 材料体系中,非过渡金属卤化物和氧化物的变色机制依赖于 X 射线辐照后电子的俘获与释放,色心的可逆形成表现出优异的光致变色特性;过渡金属氧化物之间不同价态内的电子转移是光致变色的关键因素,发生的氧化还原反应使得材料在光储存、可重写材料等领域得到广泛应用;稀土掺杂化合物的光致变色与稀土离子与缺陷之间的光致电子转移有关,通过稀土离子能级间交叉弛豫效应,能够实现高效且可调的变色效果。这些成果展现了更丰富的光致变色机理与应用潜力,为无损材料检测、X 射线成像和防伪等技术提供了新的材料选择。

然而,目前 XP 材料仍面临诸多挑战,无机材料虽然稳定性较好,但其光致变色效率和色彩丰富性有限。而有机材料/有机无机杂化材料在光致变色效率和响应时间上表现优异,但往往稳定性较差,难以应对长期或强辐射环境。未来的研究需要进一步在材料设计上平衡效率、稳定性和多样性,以满足不同应用场景的需求。此外,XP 材料在不同光源下都存在颜色响应以及器件集成的技术难题仍有待解决。

将 XP 材料转化为新质生产力时,根据不同类型 X 射线的应用来设计变色材料至关重要。针对低剂量 X 射线应用,如医学成像和辐射监控,材料需要具备高敏感度和快速响应能力,能够在接收到微弱辐射时迅速发生颜色变化,并且在短时间内恢复原状。对于高剂量 X 射线应用,如放射治疗或工业探伤,则应关注材料的稳定性和耐久性,确保长时间的辐射照射不会导致性能衰退或失效。此外,材料的设计需要兼顾 X 射线强度和应用环境的多样性,调整其结构、掺杂元素和表面特性,以适应不同辐射条件下的需求。这种针对性设计将极大提升材料的实际应用价值,使其在医学、工业和环境监测等领域具备广泛的应用潜力。

未来,XP 材料在生物医学成像、柔性电子器件、无损检测及智能显示等领域具有广泛的应用前景。通过进一步的多学科交叉研究与先进合成技术的发展,XP 材料的性能有望得到显著提升,为材料科学和应用技术带来新的突破。同时,针对实际应用中的具体需求,优化材料性能与提升工艺将是未来研究的关键方向。

参考文献:

- [1] GLASS B. The genetic hazards of nuclear radiations. *Science*, 1957, **126**(3267): 241.
- [2] DU M H, WANG J, XU S J, *et al.* Super-elastic scintillating fibers and fabrics for efficient and visual radiation detection. *Advanced Fiber Materials*, 2023, **5**(4): 1493.
- [3] LUO Z C, WU Y Y, WANG Y N, *et al.* Clinical radiation dose verification by topographic persistent luminescence dosimetry. *Nano Today*, 2023, **50**: 101854.
- [4] CAO C T, TONEY M F, SHAM T K, *et al.* Emerging X-ray imaging technologies for energy materials. *Materials Today*, 2020, **34**: 132.
- [5] HAN J S, LEE S H, GO H, *et al.* High-performance cold cathode X-ray tubes using a carbon nanotube field electron emitter. *ACS Nano*, 2022, **16**(7): 10231.
- [6] NAKAJIMA T, MURAYAMA Y, MATSUZAWA T, *et al.* Development of a new highly sensitive LiF thermoluminescence dosimeter and its applications. *Nuclear Instruments and Methods*, 1978, **157**(1): 155.
- [7] ZHANG H, YANG Z, ZHOU M, *et al.* Reproducible X-ray imaging with a perovskite nanocrystal scintillator embedded in a transparent amorphous network structure. *Advanced Materials*, 2021, **33**(40): 2102529.
- [8] COLETTE D, MAZON D, BARNESLEY R, *et al.* Conceptual study of energy resolved X-ray measurement and electron temperature reconstruction on ITER with low voltage ionization chambers. *The Review of Scientific Instruments*, 2021, **92**(8): 083511.
- [9] JIANG J, XIONG M, FAN K, *et al.* Synergistic strain engineering of perovskite single crystals for highly stable and sensitive X-ray detectors with low bias imaging and monitoring. *Nature Photonics*, 2022, **16**: 575.
- [10] THIRIMANNE H M, JAYAWARDENA K I, PARNELL A J, *et al.* High sensitivity organic inorganic hybrid X-ray detectors with direct transduction and broadband response. *Nature Communications*, 2018, **9**: 2926.
- [11] LEISTNER A L, PIANOWSKI Z L. Smart photochromic materials triggered with visible light. *European Journal of Organic Chemistry*, 2022, **2022**(19): e202101271.
- [12] BEAUMONT J H, HART M. Multiple Bragg reflection monochromators for synchrotron X radiation. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1974, **7**(10): 823.
- [13] KAYANI A B, KURIAKOSE S, MONSHIPOURI M, *et al.* UV photochromism in transition metal oxides and hybrid materials. *Small*, 2021, **17**(32): 2100621.
- [14] WANG X, SHI H F, MA H L, *et al.* Organic phosphors with bright triplet excitons for efficient X-ray-excited luminescence. *Nature Photonics*, 2021, **15**(3): 187.
- [15] KAWAMURA I, KAWAMOTO H, FUJIMOTO Y, *et al.* Isomerization behavior of diarylethene-type photochromic compounds under X-ray irradiation: application to dosimetry. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, **59**(4): 046004.
- [16] YANG D D, ZHENG H W, XUE J H, *et al.* Effect of lattice water on the photochromic property/photochromism of a Zn(II)-viologen coordination polymers. *Journal of Molecular Structure*, 2024, **1311**: 138340.
- [17] WU J B, TAO C Y, LI Y, *et al.* Methylviologen-templated layered bimetal phosphate: a multifunctional X-ray-induced photochromic material. *Chemical Science*, 2014, **5**(11): 4237.
- [18] HAN Y F, XU X M, WANG S H, *et al.* Reusable radiochromic semiconductive MOF for dual-mode X-ray detection using color change and electric signal. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **437**: 135468.
- [19] LU L, PENG S C, ZHAO L, *et al.* Visualized X-ray dosimetry for multi-environment applications. *Nano Letters*, 2023, **23**(18): 8753.
- [20] YUAN M, JIA R, JIANG X, *et al.* Room-temperature X-ray induced photochromic properties of tungsten oxide. *Materials*

- Letters*, 2023, **349**: 134688.
- [21] YANG Z T, HU J Q, VAN DER HEGGEN D, *et al.* A versatile photochromic dosimeter enabling detection of X-Ray, ultraviolet, and visible photons. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, **17**(5): 2200809.
 - [22] LIU J J, LU Y W, LI J, *et al.* UV and X-ray dual photochromic properties of three CPs based on a new viologen ligand. *Dyes and Pigments*, 2020, **177**: 108276.
 - [23] LIU J J, LU Y W, LU W B. Sun, UV and X-ray triple photochromic properties of three coordination polymers based on 1, 1'-bis(3-carboxylatobenzyl)-4,4'-bipyridinium ligand. *CrystEngComm*, 2020, **22**(12): 2121.
 - [24] ASAI K, KOSHIMIZU M, FUJIMOTO Y, *et al.* Isomerization behavior of spiropyran-based compounds upon X-ray irradiation. *Radiation Measurements*, 2017, **106**: 166.
 - [25] DU J R, YANG Z T, LIN H W, *et al.* Inorganic photochromic materials: recent advances, mechanism, and emerging applications. *Responsive Materials*, 2024, **2**(2): e20240004.
 - [26] LIU L L, HU H J, PAN W T, *et al.* Robust organogel scintillator for self-healing and ultra-flexible X-ray imaging. *Advanced Materials*, 2024, **36**(13): 2311206.
 - [27] GUO P Y, SUN C, ZHANG N N, *et al.* An inorganic-organic hybrid photochromic material with fast response to hard and soft X-rays at room temperature. *Chemical Communications*, 2018, **54**(36): 4525.
 - [28] ZHANG F, ZHOU Y C, CHEN Z P, *et al.* Large-area X-ray scintillator screen based on cesium hafnium chloride microcrystals films with high sensitivity and stability. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, **17**(5): 2200848.
 - [29] SUN F, XU H, HONG W, *et al.* 2D CuInP₂Se₆ in high-sensitivity UV-VIS and X-ray detection. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(22): 2313776.
 - [30] BYRON H C, SWAIN C, PATURI P, *et al.* Highly tuneable photochromic sodalites for dosimetry, security marking and imaging. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(42): 2303398.
 - [31] SAMOILENKO Y, KAGANOVSKII Y, LIPOVSKII A A, *et al.* CW laser discoloration of X-ray irradiated silver doped silicate glasses. *Optical Materials*, 2008, **30**(11): 1715.
 - [32] YUAN W N, NIU G D, XIAN Y M, *et al.* In situ regulating the order-disorder phase transition in Cs₂AgBiBr₆ single crystal toward the application in an X-ray detector. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(20): 1900234.
 - [33] TANG H T, LIU S B, FANG Z H, *et al.* High-resolution X-ray time-lapse imaging from fluoride nanocrystals embedded in glass matrix. *Advanced Optical Materials*, 2022, **10**(12): 2102836.
 - [34] SONG Y Y, ZHAO H P, ZI Y Z, *et al.* X-ray-irradiation-induced discoloration and persistent radioluminescence for reversible dual-mode imaging and detection applications. *ACS Energy Letters*, 2023, **8**(5): 2232.
 - [35] HU Y J, SUN Y S, HOU S R, *et al.* UV and X-ray induced photochromic material based on defect state exchanges. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **495**: 153600.
 - [36] OU X Y, QIN X, HUANG B L, *et al.* High-resolution X-ray luminescence extension imaging. *Nature*, 2021, **590**(7846): 410.
 - [37] ZUO J, KEIL P, GRUNDMEIER G. Synthesis and characterization of photochromic Ag-embedded TiO₂ nanocomposite thin films by non-reactive RF-magnetron sputter deposition. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(18): 7231.
 - [38] HOLTON W C, BLUM H. Paramagnetic resonance of F centers in alkali halides. *Physical Review*, 1962, **125**(1): 89.
 - [39] SEITZ F. Color centers in alkali halide crystals. *Reviews of Modern Physics*, 1946, **18**(3): 384.
 - [40] JOSHI C, ABINANDANAN T A, MUKHERJEE R, *et al.* Destabilisation of nanoporous membranes through GB grooving and grain growth. *Computational Materials Science*, 2017, **139**: 75.
 - [41] ZHU Y, SUN H Q, JIA Q N, *et al.* Site-selective occupancy of Eu²⁺ toward high luminescence switching contrast in BaMgSiO₄-based photochromic materials. *Advanced Optical Materials*, 2021, **9**(6): 2001626.
 - [42] JIN Y H, HU Y H, YUAN L F, *et al.* Multifunctional near-infrared emitting Cr³⁺-doped Mg₄Ga₈Ge₂O₂₀ particles with long persistent and photostimulated persistent luminescence, and photochromic properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(27): 6614.
 - [43] RABIN H, KLICK C C. Formation of F centers at low and room temperatures. *Physical Review*, 1960, **117**(4): 1005.
 - [44] ROY R. ChemInform abstract: ceramics by the solution-Sol-Gel route. *ChemInform*, 1988, **19**(18): 1664.
 - [45] BAI X, XU Z, ZI Y Z, *et al.* Dual-functional X-ray photochromic phosphor: high-performance detection and 3D imaging. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(37): 2402452.
 - [46] PATHAK N, GUPTA S K, GHOSH P S, *et al.* Probing local site environments and distribution of manganese in SrZrO₃:Mn; PL and EPR spectroscopy complimented by DFT calculations. *RSC Advances*, 2015, **5**(23): 17501.
 - [47] ZHANG Y Y, LUO L H, LI K X, *et al.* Reversible up-conversion luminescence modulation based on UV-VIS light-controlled photochromism in Er³⁺ doped Sr₂SnO₄. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(48): 13148.
 - [48] LEE S H, CHEONG H M, LIU P, *et al.* Raman spectroscopic studies of gasochromic α-WO₃ thin films. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**(13/14): 1995.
 - [49] HE Y P, WU Z Y, FU L M, *et al.* Photochromism and size effect of WO₃ and WO₃-TiO₂ aqueous sol. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(21): 4039.
 - [50] EGRANOV A V, SIZOVA T Y, SHENDRIK R Y, *et al.* Instability of some divalent rare earth ions and photochromic effect. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, **90**: 7.
 - [51] SCOULER W J, SMAKULA A. Coloration of pure and doped calcium fluoride crystals at 20 °C and -190 °C. *Physical Review*, 1960, **120**(4): 1154.
 - [52] SUN Y H, LI C L, WANG W F, *et al.* A photochromic and scintillation Eu-MOF with visual X-ray detection in bright and dark environments. *Chemical Communications*, 2022, **58**(25): 4056.
 - [53] PAN L, LIU Z, WELTON C, *et al.* Ultrahigh-flux X-ray detection by a solution-grown perovskite CsPbBr₃ single-crystal semiconductor detector. *Advanced Materials*, 2023, **35**(25): 2211840.
 - [54] YANG L L, ZHANG H, ZHOU M, *et al.* High-stable X-ray imaging from all-inorganic perovskite nanocrystals under a high dose radiation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**(21): 9203.
 - [55] LIU J Y, SHABBIR B, WANG C J, *et al.* Flexible, printable soft-X-ray detectors based on all-inorganic perovskite quantum dots. *Advanced Materials*, 2019, **31**(30): 1901644.
 - [56] ZHANG Y H, SUN R J, OU X Y, *et al.* Metal halide perovskite nanosheet for X-ray high-resolution scintillation imaging screens. *ACS Nano*, 2019, **13**(2): 2520.
 - [57] LI L Q, TAO L T, WANG L X, *et al.* Monolithic integration of perovskite heterojunction on TFT backplanes through vapor deposition for sensitive and stable X-ray imaging. *Science Advances*, 2024, **10**(17): ead8659.
 - [58] ZHAO J J, ZHAO L, DENG Y H, *et al.* Perovskite-filled membranes for flexible and large-area direct-conversion X-ray detector arrays. *Nature Photonics*, 2020, **14**: 612.
 - [59] LI W, XU Y L, PENG J L, *et al.* Evaporated perovskite thick junctions for X-ray detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(2): 2971.

- [60] QIAN W, XU X W, WANG J, *et al.* An aerosol-liquid-solid process for the general synthesis of halide perovskite thick films for direct-conversion X-ray detectors. *Matter*, 2021, **4(3)**: 942.
- [61] LIU L L, LI W J, FENG X P, *et al.* Energy transfer assisted fast X-ray detection in direct/indirect hybrid perovskite wafer. *Advanced Science*, 2022, **9(15)**: 2103735.
- [62] XIA M L, SONG Z H, WU H D, *et al.* Compact and large-area perovskite films achieved via soft-pressing and multi-functional polymerizable binder for flat-panel X-ray imager. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(16)**: 2110729.
- [63] DEUMEL S, VAN BREEMEN A, GELINCK G, *et al.* High-sensitivity high-resolution X-ray imaging with soft-sintered metal halide perovskites. *Nature Electronics*, 2021, **4**: 681.
- [64] DU X Y, LIU Y M, PAN W C, *et al.* Chemical potential diagram guided rational tuning of electrical properties: a case study of CsPbBr₃ for X-ray detection. *Advanced Materials*, 2022, **34(17)**: 2110252.
- [65] ZHOU Y, ZHAO L, NI Z Y, *et al.* Heterojunction structures for reduced noise in large-area and sensitive perovskite X-ray detectors. *Science Advances*, 2021, **7(36)**: eabg6716.
- [66] CHEN C, SUN J K, ZHANG Y J, *et al.* Flexible viologen-based porous framework showing X-ray induced photochromism with single-crystal-to-single-crystal transformation. *Angewandte International Edition Chemie*, 2017, **56(46)**: 14458.
- [67] LU H J, XIE J, WANG X Y, *et al.* Visible colorimetric dosimetry of UV and ionizing radiations by a dual-module photochromic nanocluster. *Nature Communications*, 2021, **12**: 2798.
- [68] ABDOLLAHI A, ROGHANI-MAMAQANI H, RAZAVI B, *et al.* Photoluminescent and chromic nanomaterials for anticounterfeiting technologies: recent advances and future challenges. *ACS Nano*, 2020, **14(11)**: 14417.
- [69] BAR N, CHOWDHURY P. A brief review on advances in rhodamine B based chromic materials and their prospects. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, **4(8)**: 3749.
- [70] WUTTIG M, YAMADA N. Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nature Materials*, 2007, **6(11)**: 824.
- [71] SUN H Q, LI X F, ZHU Y, *et al.* Achieving multicolor emission readout and tunable photoswitching via multiplexing of dual lanthanides in ferroelectric oxides. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(19)**: 5782.
- [72] YANG Z T, DU J R, MARTIN L I D J, *et al.* Designing photochromic materials with large luminescence modulation and strong photochromic efficiency for dual-mode rewritable optical storage. *Advanced Optical Materials*, 2021, **9(20)**: 2100669.
- [73] LI X F, GUAN L L, LI Y, *et al.* Optical control of Er³⁺-doped M_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉ (M=Li, Na, K) materials for thermal stability and temperature sensing using photochromic reactions. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8(44)**: 15685.
- [74] ZHANG H L, ZHANG X, SUN W H, *et al.* All-solid-state transparent variable infrared emissivity devices for multi-mode smart windows. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34(16)**: 2307356.
- [75] CHOI K, CHON J W M, GU M, *et al.* Low-distortion holographic data storage media using free-radical ring-opening polymerization. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19(22)**: 3560.
- [76] XIAO Y, XIONG P, ZHANG S, *et al.* Cation-defect-induced self-reduction towards efficient mechanoluminescence in Mn²⁺-activated perovskites. *Materials Horizons*, 2023, **10(9)**: 3476.