

面向辐射探测应用的零维金属卤化物闪烁体研究进展

孙 炼, 张磊磊, 薛泽旭, 吴 坤, 陈 晔, 李志远, 王鲁凯, 王尊刚

(核生化灾害防护化学全国重点实验室, 北京 102205)

摘 要: 闪烁体是辐射探测领域的关键材料, 在高能物理、医疗诊断、天文学、放射性勘测及国土安全领域有重要应用, 但迄今为止鲜有兼具高光产额与能量分辨率、优异环境稳定性与低成本的闪烁体材料, 迫切需要开发一种综合性能优异、成本合适的闪烁体。零维(0D)金属卤化物具有高光产额、弱自吸收效应、强环境适应性、良好的辐照稳定性等优势, 是下一代闪烁体的优选材料。本文概述了 0D 金属卤化物闪烁体及其在辐射探测领域的研究进展, 从分子结构出发概述了 0D 金属卤化物的特点与闪烁发光原理, 特别是其独特的自陷激子发光特性; 系统总结了具有优异辐射探测性能的 Pb 基、Cu 基、Mn 基、Sn 基等典型 0D 金属卤化物材料, 并对它们进行了细致比较; 探讨了该类材料在辐射成像、能谱探测、中子探测等领域的应用。最后, 结合研究现状, 展望了 0D 金属卤化物材料在辐射探测领域面临的挑战与机遇。未来, 研究者们应致力于解决大尺寸低缺陷高透明闪烁单晶生长、更深入的闪烁机理研究以及针对多种形态的闪烁体性能测量标准构建等关键问题。

关 键 词: 辐射探测; 闪烁体; 零维金属卤化物; 闪烁发光机理; 综述

中图分类号: O799 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)02-0159-18

Research Progress on Zero-dimensional Metal Halide Scintillators towards Radiation Detection Applications

SUN Lian, ZHANG Leilei, XUE Zexu, WU Kun, CHEN Ye, LI Zhiyuan, WANG Lukai, WANG Zungang

(State Key Laboratory of Chemistry for NBC Hazards Protection, Beijing 102205, China)

Abstract: Scintillators are key materials for radiation detection field. They have wide applications in many fields such as high-energy physics, medical diagnostics, astronomy, radioactivity exploration, and homeland security. However, most of the reported scintillators (*e.g.* NaI:Tl and LaBr₃:Ce) can hardly provide a perfect combination of high light yield and energy resolution, excellent ambient stability and low cost. It is urgent to discover novel scintillators with outstanding comprehensive performance and ideal cost. Zero-dimensional (0D) metal halides, possessing abundant advantages such as high light yield, weak self-absorption, strong ambient adaptability, and considerable stability under irradiation, are good candidates for the next-generation scintillators. This review consolidates the recent research progress on 0D metal halide scintillators towards applications in radiation detection. Firstly, the basic properties as well as the scintillation mechanism of 0D metal halides are analyzed at molecular scale, especially their unique self-trapped exciton emission characteristic. Then, some typical 0D metal halides which show

收稿日期: 2025-04-08; 收到修改稿日期: 2025-05-05; 网络出版日期: 2025-06-27

基金项目: 国家自然科学基金(12405358)

National Natural Science Foundation of China (12405358)

作者简介: 孙 炼(1993–), 男, 助理研究员. E-mail: sunlian12@alumni.nudt.edu.cn

SUN Lian (1993–), male, assistant professor. E-mail: sunlian12@alumni.nudt.edu.cn

通信作者: 张磊磊, 助理研究员. E-mail: zhangleilei@sklnbpc.cn; 王尊刚, 研究员. E-mail: zhigang7991@163.com

ZHANG Leilei, assistant professor. E-mail: zhangleilei@sklnbpc.cn; WANG Zungang, professor. E-mail: zhigang7991@163.com

excellent radiation detection properties are systematically introduced, containing Pb-, Cu-, Mn-, and Sn-based structures, and their key scintillation parameters are comprehensively compared. Furthermore, their applications in X-ray imaging, gamma-ray spectrum measurement, and neutron detection are well discussed. Last, the challenges and opportunities in development of 0D metal halide scintillators towards radiation detection are prospected. In the future, researchers should be committed to providing solutions to the issues such as growth of large-scale, defect-less and highly transparent single crystals, deep and reasonable explanation of scintillation mechanism, and creation of standard for the methods of performance measurement towards various kinds of scintillators.

Key words: radiation detection; scintillator; zero-dimensional metal halide; scintillation mechanism; review

闪烁体是一种将高能射线(电磁辐射、粒子辐射等)转化为可见光,并利用光电转换器件读取电信号进行辐射探测的材料^[1-2]。经过近百年的发展,闪烁体在高能物理、核物理、医学成像、天体观测、国土安全及地质勘测等领域已有广泛的应用^[3-5]。然而迄今为止,鲜有闪烁体能够实现高光产额、高能量分辨率、强环境适应性与低成本等优势完美结合。目前在辐射监测仪器中应用最广泛的掺铊碘化钠(NaI:Tl)晶体,其较低的光产额(~ 38000 ph/MeV)^[6]、能量分辨率($\sim 7\%$ @662 keV)^[7]与强潮解性极大限制了其应用领域;掺铈溴化镧(LaBr₃:Ce)是目前已知综合性能最佳的闪烁晶体,具备高光产额($60000\sim 70000$ ph/MeV)、高能量分辨率($<3\%$)与快衰减(~ 16 ns)特性^[8-10],但强潮解性与自放射性本底对其在复杂环境、低放射活度下的辐射探测带来挑战,其高生长成本也限制了大体积探测器的制造。

近年来,0D 金属卤化物因其发光性能好、自吸收弱、抗辐照性能强、易于制备、环境稳定性佳等优势,在闪烁体领域得到了广泛关注,有望在下一代辐射探测器发挥重要作用。从材料形态上定义的低维材料,包括 0D 量子点、一维(1D)纳米线和二维(2D)纳米片。而本文关注的则是从分子结构上定义的 0D 金属卤化物,其兼具强量子限域效应和可大尺寸晶体制备的特点。根据该类化合物的结构通式 $A_nB_mX_c$,其 B 位阳离子与 X 位卤素构成的 $[BX_m]^{n-}$ 功能基元在晶体空间的排列方式可分为三维(3D)网络状、2D 层状、1D 链状与 0D 孤立状(图 1)^[11]。结构维度越低,电子的局域化作用越强。特别是在 0D 金属卤化物中,其独特的晶体结构使之更易形成自陷激子(Self-trapped Excitons, STEs)发光,从而产生更高的发光量子产率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)与斯托克斯(Stokes)位移。尽管 0D 金属卤化物的发光性能优异,但尚无综述聚焦该类材料的辐射探测性能。本文综述了 0D 金属卤化物在辐射探测领域的应用前景,主要包括 0D 金属卤化

物的闪烁发光原理、0D 金属卤化物的种类以及 0D 金属卤化物在辐射探测中的应用,并对该类材料的未来发展进行了展望。

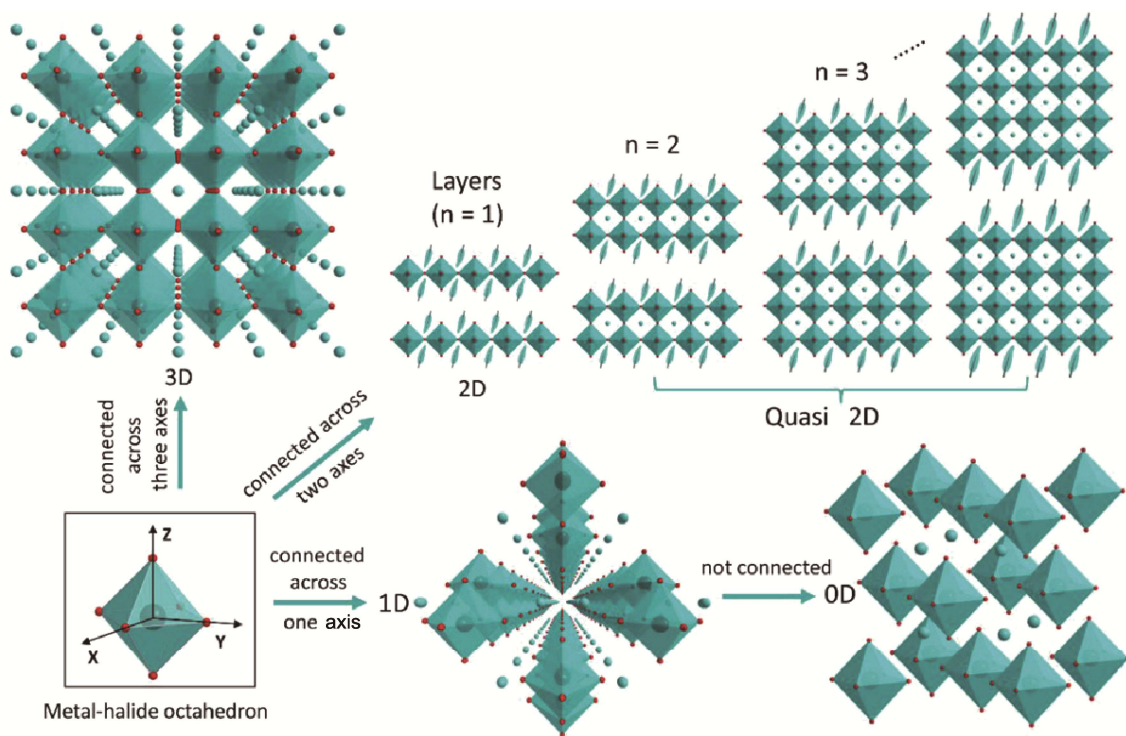
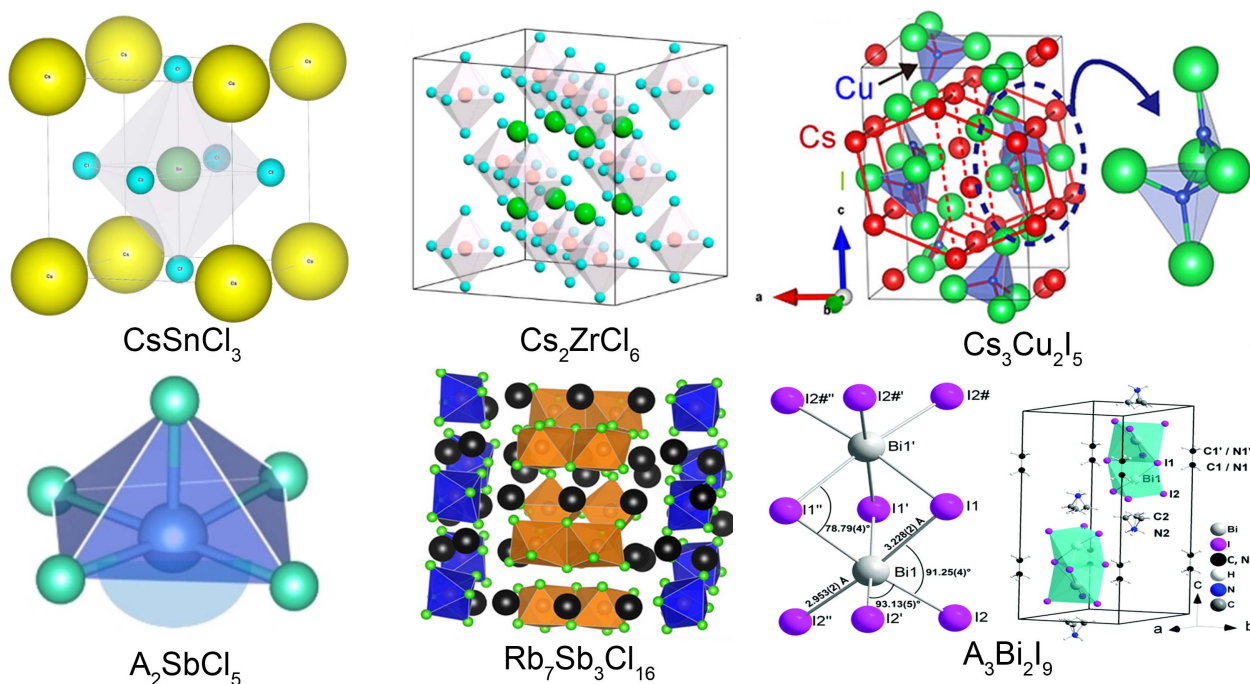
1 零维金属卤化物的闪烁发光原理

自 1893 年 Wells^[12]报道首个 0D 金属卤化物结构 Cs_4PbX_6 (X=Cl, Br, I)以来,该类材料便因其优异的发光性能得到广泛关注。材料的发光性能与其晶体结构密切相关,本文首先对 0D 金属卤化物的结构进行介绍,有助于更好地理解其发光机理。

1.1 零维金属卤化物的结构

如图 1 所示,0D 金属卤化物在原子尺度呈现出 $[BX_m]^{n-}$ 功能基元被有机/无机阳离子包围的特征,可被视为一种核壳结构^[11]。随着人们的不断探索,越来越多的 0D 金属卤化物结构被合成出来(图 2),包括具有三角锥体构型的 $CsSnCl_3$ ^[13]、四面体构型的 Cs_2ZrCl_6 ^[14] 与 $Cs_3Cu_2I_5$ ^[15]、金字塔构型的 A_2SbCl_5 ^[16]、八面体构型的 $Rb_7Sb_3Cl_{16}$ ^[17]等。除多面体构型外,0D 金属卤化物的晶体结构还可以是金属卤化物团簇。例如 $A_3Bi_2I_9$ 类化合物,其晶体结构始终存在争议,直到 2016 年 Kaskel 课题组^[18]才利用精确解析手段证明该类晶体是由共面的 $[Bi_2I_9]^{3-}$ 离子簇构成的网络,类似的晶体结构还有 $A_4Bi_2Cl_{10}$ ^[19]等。

由于 0D 金属卤化物中 $[BX_m]^{n-}$ 功能基元之间相互孤立,产生的激子难以在整个晶格内自由扩散,使得该类材料具有比 3D 金属卤化物钙钛矿更大的带隙、更强的激子结合能和更窄的能带,也使其 PLQY 同 2D 与 1D 金属卤化物相比有大幅提高^[20]。0D 金属卤化物的电子结构与 $[BX_m]^{n-}$ 功能基元的结构紧密相关。Wu 课题组^[21]利用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算得到了一系列 Cs_2ZrX_6 (X=Cl, Br, I)的能带结构与电子态密度分布,如图 3 所示。 Cs_2ZrCl_6 、 Cs_2ZrBr_6 与 Cs_2ZrI_6 的带隙分

图 1 金属卤化物闪烁体的不同结构维度^[11]Fig. 1 Schematic illustration of different derivations of metal halide scintillators^[11]图 2 几种典型 0D 金属卤化物的晶体结构^[13-18]Fig. 2 Crystal structures of several typical 0D metal halides^[13-18] $\text{CsSnCl}_3^{[13]}$, $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6^{[14]}$, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5^{[15]}$, $\text{A}_2\text{SbCl}_5^{[16]}$, $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}^{[17]}$, $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9^{[18]}$

别为 3.70、2.86 与 1.83 eV (图 3(a~c)), 具有相似的电
子态密度分布(图 3(d~f))。这类化合物的价带顶主要
由卤素原子(X)的 p 轨道贡献, 而导带底由 Zr-4d 和
X-p 轨道共同作用产生。此外, A 位阳离子的体积同样
会影响 $[\text{BX}_m]^n$ 功能基元的状态。Han 等^[22]发现有机-

无机杂化 0D 金属卤化物 $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$ 具有比
全无机 0D 金属卤化物 Cs_4PbBr_6 更窄的能带, 这是
因为 $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})^+$ 的体积比 Cs^+ 更大, 使得 $[\text{SnX}_6]^{4-}$
内的 X-X 间距更短。因此, 调控 $[\text{BX}_m]^n$ 功能基元成
为调节 0D 金属卤化物发光性质的最直接手段。

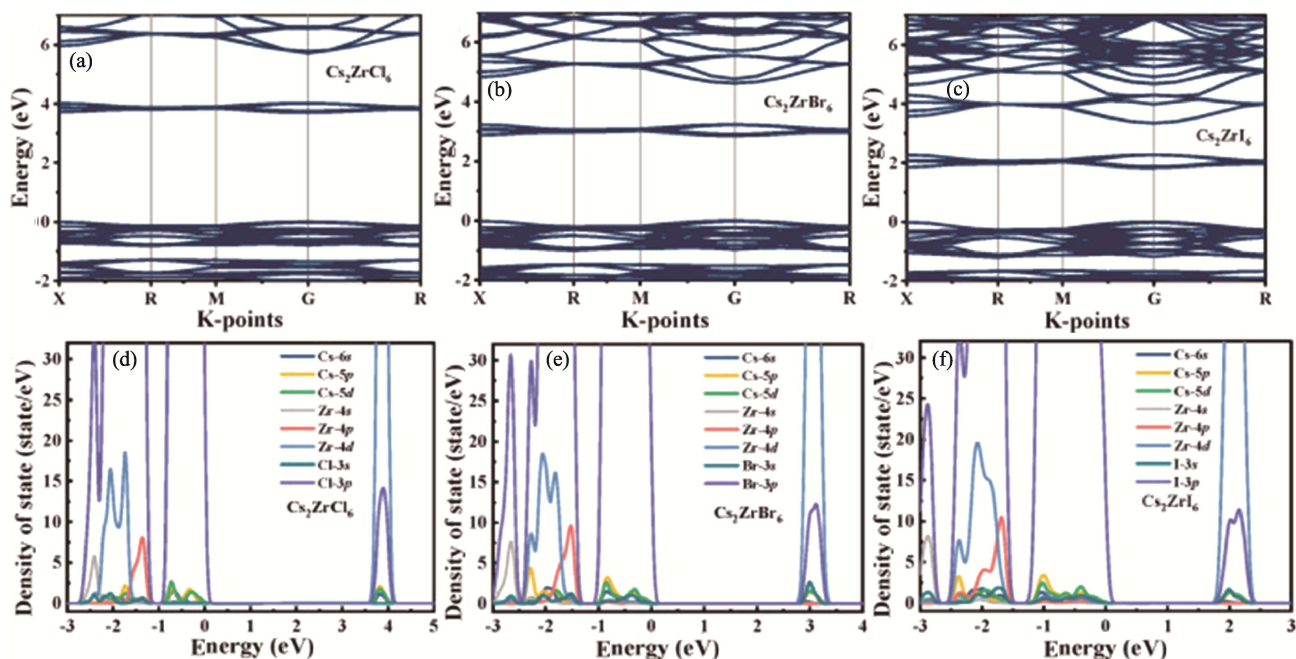


图3 Cs_2ZrX_6 (X=Cl, Br, I)的能带结构(a~c)与电子态密度分布(d~f)^[21]

Fig. 3 Calculated band structures (a-c) and partial wave density of states (d-f) of Cs_2ZrX_6 (X=Cl, Br, I)^[21]

1.2 零维金属卤化物的闪烁发光原理

为了厘清 0D 金属卤化物的闪烁性能调控途径,有必要了解其闪烁机理。本节从 0D 金属卤化物闪烁体材料的能量转换过程、闪烁发光机制及主要性能指标等角度对其发光原理进行阐释,为该类材料的设计与性能优化提供理论基础。

1.2.1 零维金属卤化物的闪烁发光机制

闪烁体的作用机制可以简单概括为从辐射到电子激发再到可见光子发射的过程。与经常被研究的荧光(Photoluminescence, PL)发光不同,闪烁发光在空间尺度与能量尺度均更加复杂。在金属卤化物材料中,可能存在多种相关联的发光机制,包括自由激子发光^[23]、掺杂离子发光^[24]与 STEs 发光^[25]等。研究者们普遍认为主导低维结构金属卤化物发光的机理为 STEs 发光,它是指激子与晶格发生相互作用后在材料内部形成晶格畸变并被这种畸变俘获(图 4(a))^[25],随后以复合发光的形式释放能量。图 4(b)展示了典型 STEs 发光的位型坐标图^[26]。相较于传统激子,STEs 会损失部分能量,称为自陷能量(E_{st});同时,基态能量也因晶格畸变而产生一定上升,这部分能量称为晶格畸变能量(E_d)。因此,STEs 发光的能量值较材料的带隙(E_g)大幅减小,这也是其大 Stokes 位移的主要来源。然而,对于 0D 金属卤化物,上述解释并不能完全说明其发光现象。这是由于在 2D 和 1D 金属卤化物中,必须存在自由激子才能通过电声耦合现象产生晶格畸变。但在 0D 金属卤化物中,激子的产生与晶格畸变的形成

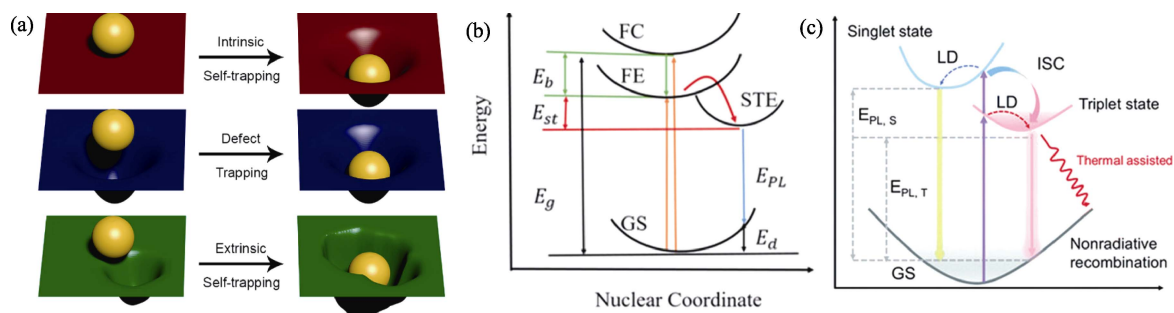
几乎是同时发生,这使 0D 金属卤化物在室温下几乎不存在自由激子。图 4(c)对 0D 金属卤化物的 STEs 发光作出了更细致的解释^[20]。根据自旋状态的不同,激子的形态可以分为单重态与三重态,单重态激子能够通过自旋轨道耦合效应进行辐射退激,产生瞬时发光,而三重态激子的辐射复合是自旋禁阻的,不能够直接参与发光,而只能在一定条件下发生相互湮灭,产生新的单重态激子进行发光。值得注意的是,目前大部分 0D 金属卤化物材料的实际光产额远低于理论预测值,这是近邻激子-激子间相互作用引发的俄歇猝灭过程导致了激子非辐射复合,而目前 0D 金属卤化物发光模型较少考虑到这一点。

结合对闪烁发光机理的常见解释,典型 0D 金属卤化物的闪烁发光过程可概括如下^[27-28]。

(1)能量转换。辐射与闪烁体发生相互作用产生热电子与空穴,根据辐射的能量不同,产生热电子与空穴的途径可分为光电效应、康普顿效应与电子对效应。这些热电子通过电子散射与俄歇过程产生次级电子,并进一步与声子作用耗散能量,最终形成大量低能量电子,这些电子和空穴因库仑作用力束缚在一起形成激子。

(2)能量传输。在能量传输时,能量转换过程产生的激子不会复合,而是运输至发光中心,该过程一般在 $10^{-12} \sim 10^{-8}$ s 内完成。

(3)发光过程。在该过程中,激子被束缚态俘获后,整体跃迁至基态并发射光子,最终在紫外-可见区域发光。

图4 STEs的形成及其发光机理^[20, 25-26]Fig. 4 Formation and luminescence mechanism of STEs^[20, 25-26]

(a) Self-trapping represented by a ball interacting with a rubber sheet^[25]; (b) Schematic of typical STEs process (GS represents ground state, FE represents free exciton state, FC represents free carrier state, STE represents self-trapped exciton state, E_g represents bandgap energy, E_b represents exciton binding energy, E_{st} represents self-trapping energy, E_d represents lattice deformation energy, and E_{PL} represents emission energy)^[26]; (c) Schematic of the luminescence processes in 0D perovskites (LD represents lattice distortion, $E_{PL,S}$ represents singlet state emission energy, and $E_{PL,T}$ represents triplet state emission energy)^[20]

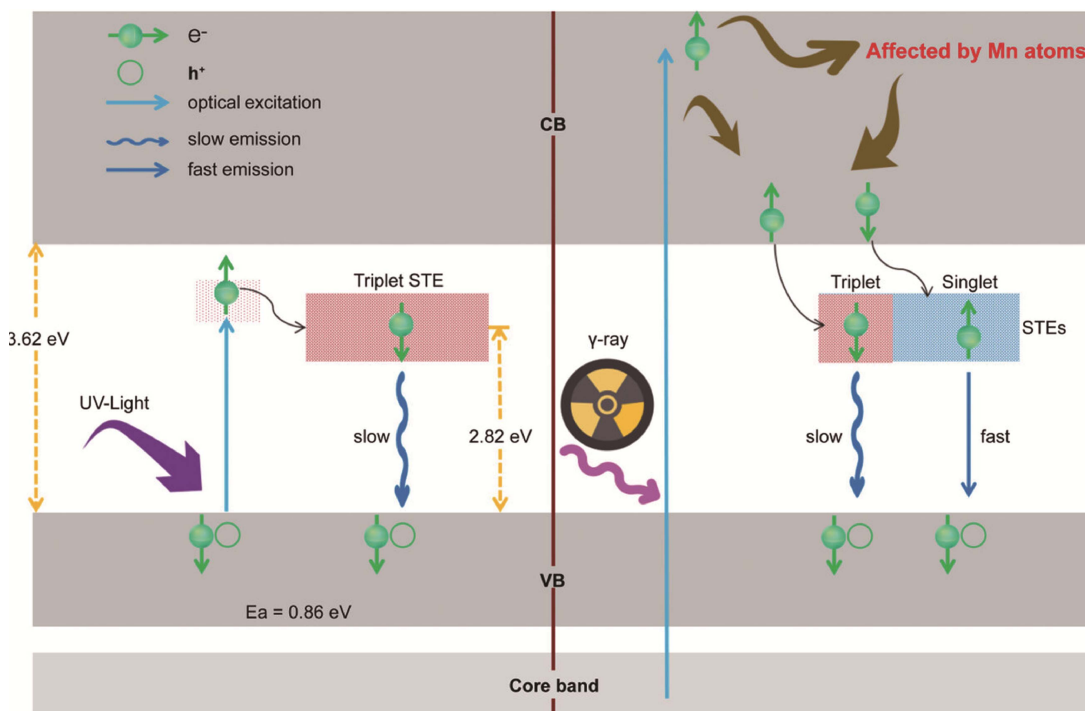
缩短 0D 金属卤化物闪烁衰减时间的有效途径是抑制发光慢成分的作用。本课题组^[29]发现在 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 这种典型 0D 金属卤化物单晶中掺杂 10^{-6} 含量的磁性锰离子(Mn^{2+})后, Mn^{2+} 有效取代了晶格内的 Cu^+ 中心离子, 激发电子受到磁性离子的影响, 通过交换相互作用或者自旋轨道耦合效应改变了自旋方向, 最终形成了大量单重态激子(图 5)。此外, 由于 Mn^{2+} 含量极低, 其自身发光作用可以忽略。因此, 在高能伽马(γ)射线激发下, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Mn}$ 表现出仅 ~ 3 ns 的超快闪烁衰减, 与该类材料固有的辐射寿命($\sim 10^{-6}$ s)形成鲜明对比。该材料的超快衰减时间使其有望在动态透视成像、高速计算机断层扫描

(CT)等高帧率应用中减轻图像拖尾和运动模糊。

1.2.2 闪烁体材料的主要性能指标

良好的闪烁体不仅要有优异的发光性能, 还需要具备更多特征。闪烁发光的激发机制与 PL 激发存在本质差异, 因此具有高 PLQY 的材料并不一定能成为好的闪烁体。在辐射探测领域, 研究者们重点关注闪烁体的下列指标。

(1)光产额与闪烁效率。光产额直观反映了闪烁体将辐射转换为光信号的能力与效率, 是闪烁体首要关注的性能参数。闪烁体的光产额定义为辐射激发产生的紫外-可见光范围内的光子数(N_{ph}), 如式(1)所示:

图5 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Mn}$ 单晶在低能紫外和高能射线激发下的闪烁衰减调控机理^[29]Fig. 5 Proposed decay mechanism of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Mn}$ single crystal under low-energy UV and high-energy ray excitation^[29]

$$N_{\text{ph}} = \frac{E}{\beta E_g} \times SQ \quad (1)$$

式中, E 是入射辐射的能量; β 是一个与闪烁体材料有关的系数, 取值范围一般是 2~3; E_g 是半导体的带隙, 而 βE_g 直接反映了产生一个电子-空穴对所需要的能量; S 和 Q 分别是激子运输与发光效率。闪烁效率(η)代表闪烁体材料将辐射转化为紫外-可见光的能力, 如式(2)所示:

$$\eta = \frac{E_{\text{vis}} N_{\text{ph}}}{E} = \frac{E_{\text{vis}} \times SQ}{\beta E_g} \quad (2)$$

式中, E_{vis} 表示紫外-可见光的光子能量。显然, 具有高闪烁效率的材料需具备更小的电子-空穴对形成能、更高的激子运输与发光效率以及更窄的带隙。

(2)有效原子序数。由 1.2.1 节可知, 闪烁体材料与辐射间的相互作用是产生光电效应、康普顿效应与电子对效应的基础。一般认为对于给定厚度的材料, 其辐射吸收系数(也称为截止能量)与密度(ρ)和其有效原子序数(Z_{eff})呈正相关。具体而言, 当光电效应占主导时, 辐射吸收系数与 $\rho Z_{\text{eff}}^{3-4}$ 呈正比; 而当康普顿效应与电子对效应占主导时, 辐射吸收系数分别与 ρZ_{eff} 和 ρZ_{eff}^2 呈正比^[30]。当探测高能射线, 特别是能量大于 50 keV 的辐射时, 要求材料具有合适的密度与原子序数, 以防止辐射穿透材料造成探测效果损失。

(3)能量分辨率。具有良好能量分辨率的闪烁体能够更有效地产生探测信号。在脉冲高度谱中, 辐射信号的总能量分辨率(R)由闪烁体本征能量分辨率(R_i)、能量转换分辨率(R_t)以及光电转换器件的分辨率(R_{PMT})共同决定^[31]。而闪烁体本征能量分辨率又与其本身对能量的非线性响应以及晶体本身的非均匀性有关^[2]。在理想状态下, 闪烁体对辐射的响应只与辐射本身的能量有关, 但闪烁体本身对能量的非线性响应影响是不可忽略的。提高闪烁体能量分辨率的方法主要有减小晶体的各向异性、提高光产额、抑制非线性响应与优化光电转换器件的转换效率等^[32]。

(4)衰减时间。闪烁体的响应与其发光衰减时间紧密相关。一般而言, 闪烁体的发光强度(I)与发光衰减时间(τ)的关系如式(3)所示:

$$I(t) \propto e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (3)$$

式中, t 为发光时间。闪烁体的发光衰减时间由激子的传输与发光行为决定。不同的应用场景对闪烁体的发光衰减时间要求不同, 例如在医学诊断、高能物理等领域, 衰减时间越短越好^[33-34]。研

究者们发现一些掺杂离子(如 Ce^{3+})可以通过 5d-4f 轨道的跃迁起到有效缩短衰减时间的作用^[35]; 但在静态或积分式 X 射线成像系统中, 适度较长的衰减时间(如 200~1000 ns)有助于增强信噪比与图像灰阶精度^[36]。

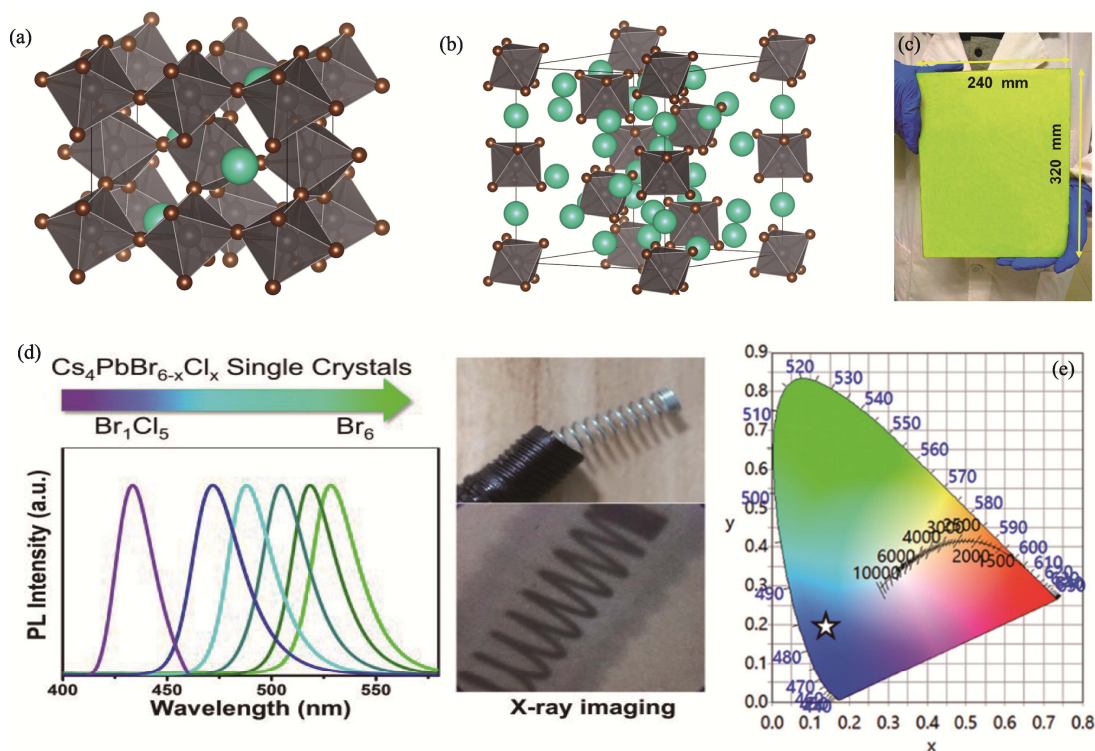
2 零维金属卤化物的种类

对于结构通式为 $\text{A}_a\text{B}_b\text{X}_c$ 的 0D 金属卤化物, 其 B 位阳离子的种类与配位形式高度影响 $[\text{BX}_m]^n$ 功能基元的结构, 同时决定了 0D 金属卤化物的性能。常见的 B 位离子包括铅(Pb^{2+})、铜(Cu^+)、锰(Mn^{2+})、锆(Zr^{2+})与锌(Zn^{2+})等。

2.1 铅基零维金属卤化物

铅元素具有较大的原子序数, 适合 X 射线、 γ 射线等能量较高的辐射探测。尽管 Cs_4PbX_6 结构早在 1893 年便被发现^[12], 但在与其具有相似元素组成的 CsPbX_3 得到瞩目以后, Cs_4PbX_6 才真正受到广泛关注。与 CsPbX_3 (图 6(a))不同的是, Cs_4PbX_6 中 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 多面体之间互不相连(图 6(b)), 导致其具有较前者更大的带隙(3.99 eV)^[37], 因此早期研究者们并未发现 Cs_4PbX_6 具有明显的 PL 发射峰^[38]。然而近年来, 越来越多的研究者在 Cs_4PbX_6 的单晶与纳米晶结构中观察到发光现象^[39-40], 一些研究者将其归因于晶体缺陷或杂质的作用, 但更多的研究者试图从激子迁移角度对该现象做出解释, 导致迄今为止 Cs_4PbX_6 的发光机理尚存争议^[41-43]。

近年来, 研究者们围绕全无机 Cs_4PbX_6 结构的闪烁发光性能提升开展了大量工作^[44-54]。曾海波课题组^[44]受离子掺杂型晶体发光机理的启发, 提出“在基体中嵌入发光基元”的思想, 以改善 Cs_4PbX_6 的发光性能。该团队合成了一种类似核-壳结构的 $\text{CsPbBr}_3@ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 大面积闪烁薄膜(360 mm×240 mm), 其在 X 射线激发下的衰减时间仅为 3 ns, 适宜作为 X 射线成像材料, 但其光产额较低(~9000 ph/MeV)限制了成像质量提升(图 6(c))。为解决该问题, 徐强课题组通过优化两种成分的配比, 将 $\text{CsPbBr}_3@ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 的光产额提升至~64000 ph/MeV^[48]。更进一步地, 肖家文课题组^[49]通过调节卤素组成合成了一系列 $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6-x}\text{Cl}_x$ ($x=1\sim6$)单晶, 其 PL 发射峰位置可实现 433~528 nm 的调控(图 6(d)), 且衰减时间随 Cl 浓度增加可缩短至 0.62 ns。这是由于卤素掺杂使得 Cs_4PbX_6 基体内形成了 CsPbX_3 纳米晶结构, 通过两者间充分的能量转移, 由该晶体制作的 X 射线探测器分辨率高达 4.0 lp/mm。掺杂工程是通过改

图6 铅基0D金属卤化物^[44, 46, 49]Fig. 6 Pb-based 0D metal halides^[44, 46, 49]

(a, b) Crystal structures of (a) CsPbBr_3 and (b) Cs_4PbBr_6 ; (c) Photo of large-scale $\text{CsPbBr}_3@ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ ^[44]; (d) PL spectra of $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6-x}\text{Cl}_x$ single crystal and application for X-ray imaging^[49]; (e) CIE chromaticity coordinates (0.14, 0.19) of the blue emission from $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_7(\text{PbCl}_4)\text{Pb}_3\text{Cl}_{11} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ single crystals^[46]

变基体能级结构来提升发光效率的最有效手段之一。Shi等^[51]合成了Mn掺杂的 Cs_4PbX_6 ($\text{Mn}:\text{Cs}_4\text{PbX}_6$)纳米晶,当Mn与Pb的摩尔比达到1:1时,该材料的PLQY可提升至23.1%,且宽PL发射峰使其易于作为光学材料应用。Qiu等^[52]进一步研究了 $\text{Zr}^{4+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$ 等离子掺杂的 Cs_4PbCl_6 晶体的发光性能变化,发现 Sn^{2+} 与 Sb^{3+} 离子不仅可通过自身发光调节光产额,同时还能作为基体的敏化剂进一步提升材料的发光效率。然而,目前单纯的全无机 Cs_4PbX_6 结构的光产额仍然较低,这主要是其激子转移受阻导致的^[53]。

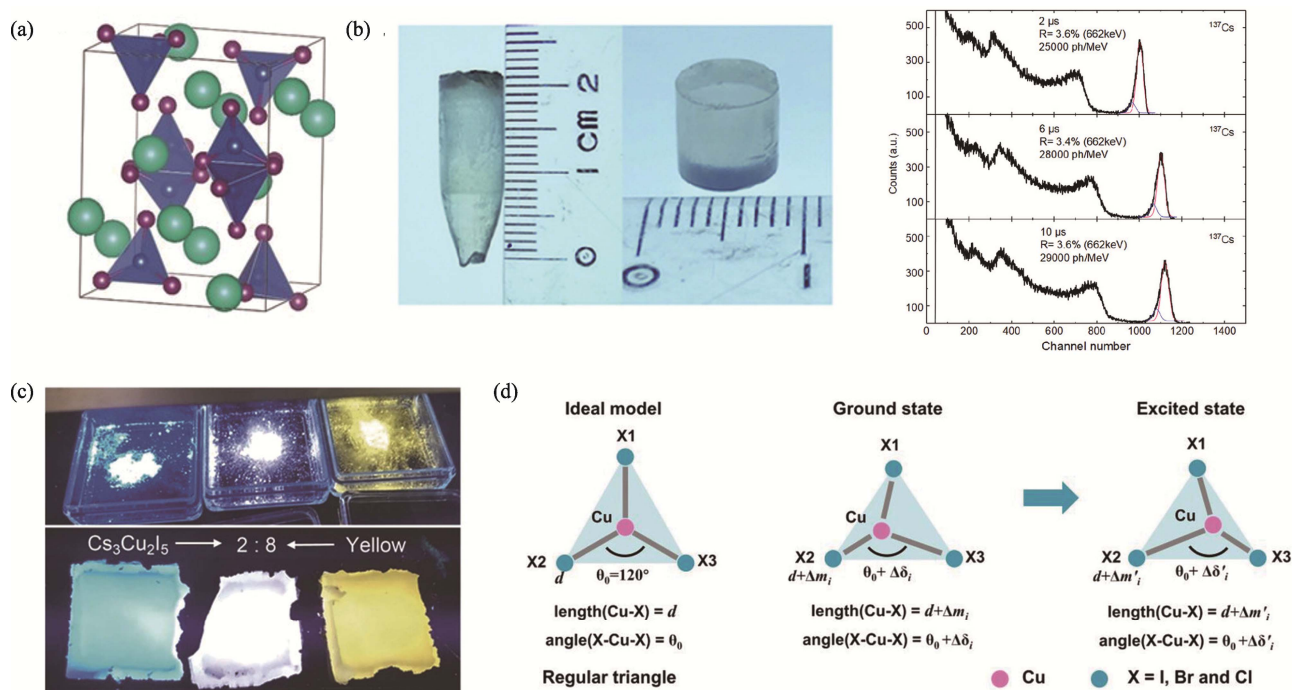
相比于全无机结构,有机-无机杂化金属卤化物具有更强的结构可设计性和性能可调谐性,且更易于大面积制备,但其稳定性一般较全无机金属卤化物更低。陈棋课题组^[45]报道了一种与 Cs_4PbBr_6 具有相似结构的化合物 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_{11}\text{O})_2\text{PbBr}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,其内部具有完整的 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 四面体,且相互之间被 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_{11}\text{O})^+$ 阳离子隔离,展现出白光发射的特性。Zhou等^[46]合成了一种PLQY高达83%的新型Pb基金属卤化物 $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_7(\text{PbCl}_4)\text{Pb}_3\text{Cl}_{11}$ (图6(e)),其中 PbCl_4^{2-} 多面体和 $\text{Pb}_3\text{Cl}_{11}^{5-}$ 离子簇与 $\text{C}_9\text{NH}_{20}^+$ 共同结晶,形成周期性0D结构。近期,权泽卫课题组^[54]报道了一种近似0D结构的 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br})_2\text{PbBr}_4$ 化合物,其在微观尺度具有0D金属卤化物的特征,但分子

间又呈链状排列的晶体。在外界压力诱导下,增加电子维度和增强的结构刚性共同导致了自由激子发射的产生和增强,从而显著提高了发光效率。尽管Pb基0D金属卤化物具有高PLQY、大光吸收截面与优异的载流子输运性能,但Pb的高毒性是制约其大规模应用的最大阻碍。除此之外,Pb基0D金属卤化物仍然在不同程度上存在对温度、湿度与强光/强辐射的敏感性,使其长期使用稳定性存在挑战。因此,近年来研究者们更加致力于开发低毒性、高稳定性无铅0D金属卤化物。

2.2 铜基零维金属卤化物

铜具有无毒、廉价的优势,适宜大规模应用,且 Cu^+ 可以通过多种配位方式同卤素离子配位,形成不同的铜-卤素团簇,极大增强了0D金属卤化物的可设计性^[55]。

最具代表性的Cu基0D金属卤化物为2018年细野秀雄团队^[56]首次报道的全无机 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 结构(图7(a)),其PLQY高达90%,并具有高达490 MeV的激子结合能和155 nm的大Stokes位移,是一种高效的蓝光发光材料。2020年,日本国立材料研究所Yuan^[57]、美国田纳西大学Stand等^[58]与中国科学院上海硅酸盐研究所吴云涛团队^[59]几乎同时报道了布里奇曼法生长的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶,这种单晶在X

图 7 铜基 0D 金属卤化物^[56, 59, 66-67]Fig. 7 Cu-based 0D metal halides^[56, 59, 66-67]

(a) Crystal structure of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ ^[56]; (b) As-grown 7 mm diameter $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystal ingot, a polished sample, and ^{137}Cs gamma-ray spectra of $\phi 7 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystal^[59]; (c) Photograph of colloidal solution of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanocrystals (NCs) in hexane and their thin films under UV light ($\lambda=254 \text{ nm}$)^[66]; (d) An ideal model method used for quantitative analysis of structural deformation for $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ^[67]

射线和 γ 射线激发下, 光产额均可达到 $\sim 30000 \text{ ph/MeV}$ (图 7(b)), 该材料在辐射探测领域开始得到广泛关注。此外, 通过掺杂离子(如 Tl^+ 、 In^+ 、 Mn^{2+} 与卤素离子)改性后^[60-62], $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶的光产额可进一步提高, 且维持较好的能量分辨率。除单晶外, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 还可呈微晶、纳米晶或薄膜形态在辐射探测领域应用^[63-65]。2020 年, 张建兵课题组^[66]首次报道了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶及其闪烁薄膜在 X 射线成像领域的应用, 其空间分辨率达到 0.32 mm (图 7(c))。近期, 黄维院士团队^[67]合成了一系列 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 闪烁薄膜, 并通过理论计算证实了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 材料具有软晶格的结构框架和强约束效应的 Frenkel 激子, 进一步形成了具有自捕获激子的发光机制(图 7(d)), 特别是 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 被证明是一种高效的闪烁体, 具有约 $106 \mu\text{m}$ 的射线成像空间分辨率。

除全无机 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 外, 也有许多有机-无机杂化 Cu 基 0D 金属卤化物展现出优异的辐射探测特性^[68-73]。张建兵课题组^[70]设计的 $(\text{TBA})\text{CuX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 薄膜, 其晶体结构由 $[\text{CuX}_2]$ 棒状单体周期性地镶嵌在有机阳离子 TBA^+ 组成的有机框架内, 形成了 0D 晶体结构, 利用该薄膜制备的柔性闪烁屏对弯曲物体进行 X 射线成像, 展现出比平板闪烁体更优的成像效果。吴云涛课题组^[71]合成了一种 $(\text{Bmpip})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 单晶, 其 0D 晶体结构和高激子结合能使其 PLQY

达到 48.2%, 表现出 16000 ph/MeV 的高闪烁光产额和 $0.71 \mu\text{Gy}_{\text{air}}/\text{s}$ 的低 X 射线检测限。Lin 等^[68]发现结构通式为 $[\text{AEPipz}]\text{CuX}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 Cu 基 0D 金属卤化物纳米晶具有超高的 PLQY 与光产额。当 X 为 Br 离子时, 其 PLQY 与光产额分别高达 92.1% 与 62400 ph/MeV , 且 X 射线检测限低至 $95.7 \text{ nGy}_{\text{air}}/\text{s}$, 非常适用于柔性 X 射线成像。

尽管 Cu 基 0D 金属卤化物有着令人瞩目的闪烁发光特性和辐射探测性能, 但由 STEs 发光导致的长衰减时间($\sim 10^3 \text{ ns}$)限制了其应用场景。此外, 目前报道的 Cu 基 0D 金属卤化物大多基于溶液法生长, 其尺寸(毫米级)与生长质量尚不能满足更加多样性的辐射探测需求。优化晶体生长质量对于减少晶体缺陷、避免载流子非辐射复合起到关键作用。本课题组^[69]通过水溶液法生长了高质量、大尺寸的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶, 其摇摆曲线的半峰宽仅为 $50.4''$, 陷阱密度仅为 $6.41 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, 并且具有高达 85% 的光学透过率, 晶体质量得到显著提升。更值得一提的是, 水溶液法生长的高质量 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶表现出快响应特性(39 ns, 82%), 在不同 γ 射线源(^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{22}Na 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu)的辐照下, 其展现出更加优异的光产额和能量分辨率。此外, 熔体法(如布里奇曼法)生长的 Cu 基 0D 金属卤化物直径可达到 1 英寸(2.54 cm)以上, 是大尺寸 0D 金属卤化物制备

的优选方法^[60-61]。目前, 研究者们仍在不断致力于发展更加多样的晶体生长方法及其综合性能调控方式, 以求拓展 Cu 基 0D 金属卤化物的应用前景。

2.3 锰基零维金属卤化物

Mn^{2+} 是一种典型的发光离子, 这是因为其具有典型的自旋轨道禁阻的 d-d 跃迁行为(${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$), 呈现出窄带绿光发射^[74-75]。由于 0D 金属卤化物的发光中心相互独立, 可有效避免自旋-自旋耦合效应, 因此 Mn 基 0D 金属卤化物有望实现优异的闪烁性能。夏志国课题组^[76]报道了一种 0D Cs_3MnBr_5 全无机金属卤化物, 晶体结构中 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 四面体被两种不同的 Cs-Br 多面体包围(图 8(a)), 具有约 49% 的 PLQY。此后一些研究者们围绕该材料的改性及辐射探测应用进行了大量探索。韩克利课题组^[77]发现 Cs_3MnI_5 在未掺杂时的 PLQY 即可达到 73%, 是少数几种在未改性条件下 PLQY > 60% 的绿光材料, 其 X 射线检测灵敏度可达 $0.4 \mu\text{Gy/s}$, 空间分辨率高达 7.45 lp/mm , 且单晶的光产额(33600 ph/MeV)超过了商用 Ce:LuAG 荧光粉, 展现出良好的应用前景。Xu 等^[78]制备了 Cs_3MnBr_5 @PDMS 柔性薄膜, 光产额达到 21688 ph/MeV, 空间分辨率达到 10 lp/mm , 且在水分子作用下能够实现 X 射线防伪成像

(图 8(b))。

提升 Mn 基 0D 金属卤化物闪烁性能的关键是保证 Mn-Mn 离子有充足的间距, 避免 Mn 离子之间的发光串扰^[79-84]。夏志国课题组^[79]提出一种 Zn/Mn 合金化策略调控 0D $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Br}_4$ ($x=0\sim 1$) 的发光性能, 如图 8(c)所示, 该工作实现了近 100% 的 PLQY, 为设计高性能闪烁体提供了依据。向 A 位引入大体积阳离子可以有效扩大 Mn-Mn 离子间距。2020 年, 马必鹗教授课题组^[80]报道了一种可简便制备 0D $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$ 有机-无机杂化单晶的方法(图 8(d)), 尺寸可达 1 英寸, 且具有良好的热稳定性, PLQY 接近 95%, 光产额高达 80000 ph/MeV, X 射线检测限低至 72.8 nGy/s 。最近, 南京理工大学李晓明团队^[81]发现在 A_2MnBr_4 单晶中, 通过调控 Mn-配体距离和最短 Mn-Mn 距离的相对变化, 可有效控制激子的反热猝灭行为, 特别是 $(\text{Gua})_2\text{MnBr}_4$ 的 X 射线空间分辨率可达 12 lp/mm (图 8(e))。该工作为高性能闪烁体提供了更深层次的理论支持。为提升有机-无机杂化 Mn 基 0D 金属卤化物的环境稳定性, 郭国聪课题组^[83]通过调控配体极化度设计了 $\text{Mn}(\text{tppo})\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Mn}(\text{tppo})\text{Br}_2$ 两种结构, 在水中浸泡与累计辐照后, 其晶体结构与发光性能均无

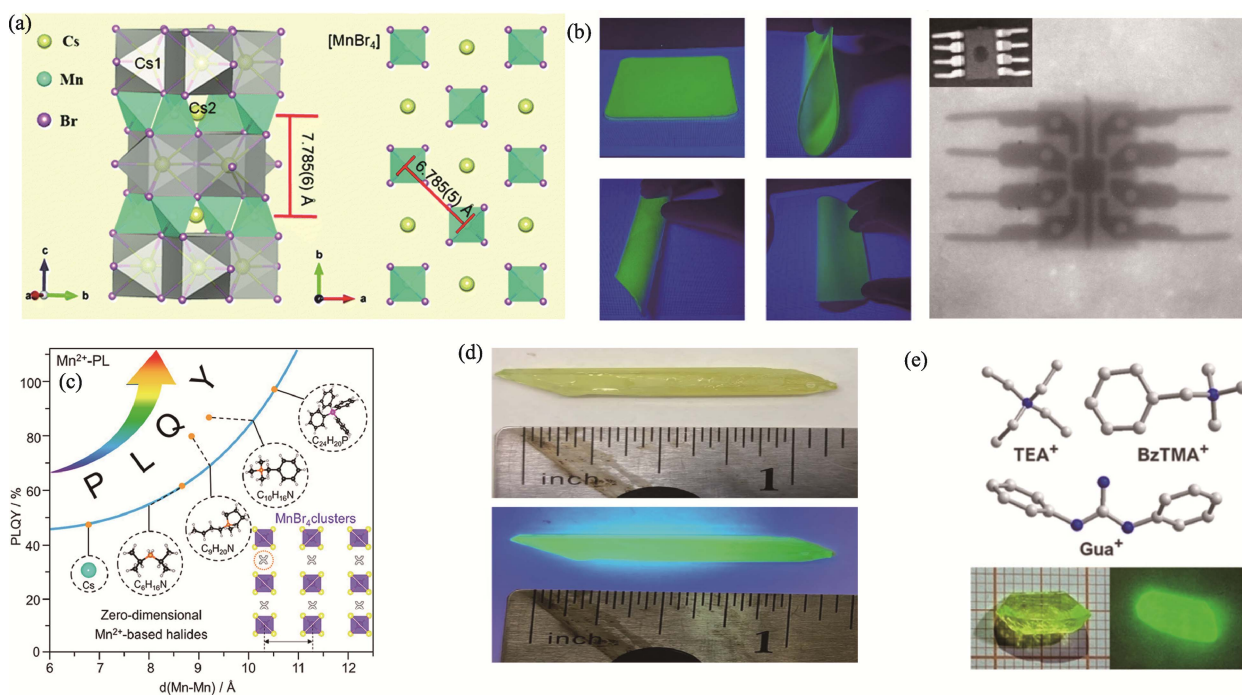


图 8 锰基 0D 金属卤化物^[76, 78-81]

Fig. 8 Mn-based 0D metal halides^[76, 78-81]

- (a) Crystal structure of Cs_3MnBr_5 ^[76]; (b) Photography of flexible Cs_3MnBr_5 @PDMS film under ambient light, UV light and bending, with X-ray images of chip using Cs_3MnBr_5 @PDMS film^[78];
(c) Illustration of the closest Mn-Mn distance and luminescent efficiency for the selected 0D Mn^{2+} -based metal halides^[79]; (d) Images of a $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$ single crystal under daylight and UV light^[80];
(e) Illustration of bulky molecules at A site in A_2MnBr_4 , and images of a $(\text{Gua})_2\text{MnBr}_4$ bulk single crystal under ambient light and UV irradiation (365 nm)^[81]

明显变化, 两种材料的 X 射线成像分辨率分别达到了 8.0、10.0 lp/mm。魏浩桐课题组^[84]将 $(C_{38}H_{34}P_2)MnBr_4$ 制备成有机凝胶结构, 该凝胶具有优异的自愈能力以及拉伸性能, 可用作柔性 X 射线传感器。

2.4 其它零维金属卤化物

二价锡离子(Sn^{2+})具有与 Pb^{2+} 相似的孤对 s 轨道, 是 Pb^{2+} 的理想替代者。最早被报道的 Sn 基 0D 金属卤化物是与 Cs_4PbBr_6 具有相似结构的 Cs_4SnBr_6 与 Cs_4SnCl_6 ^[85]。2018 年, Kovalenko 团队^[86]率先关注了 Cs_4SnBr_6 的室温绿光发射特性, 并测量 PLQY 为 $(15 \pm 5)\%$, 其 STEs 发光行为与 Cs_4PbBr_6 完全不同。该团队还发现通过对该化合物进行卤素改性能够有效调节 PL 发射峰位置, 但过量的卤素掺杂会使其发光效应完全消失。在 A 位阳离子掺杂改性方面, 掺杂 K^+ 或 Rb^+ 会使其 PL 发射峰蓝移, 这是 $[SnBr_6]^{4-}$ 多面体畸变程度改变导致的(图 9(a))。在之后的工作中, 许多研究者们成功合成了 Cs_4SnX_6 ($X=Br, Cl, I$) 纳米晶, 其展现出不输于对应单晶结构的发光特性^[87-89]。一些有机-无机杂化 Sn^{2+} 基 0D 金属卤化物也具有可观的闪烁性能^[90-91]。然而, Sn^{2+} 在空气中易被氧化为 Sn^{4+} , 导致其目前难以真正替代 Pb^{2+} 。相比于 Sn^{2+} , Sn^{4+} 在空气中更加稳定。例如, $(C_6N_2H_{16}Cl)_2SnCl_6$ 不仅具有良好的室温环

境稳定性, 在 150 °C 下的发光性能仍能维持原有的 50%^[92]。通过离子掺杂可以进一步提升 Sn^{4+} 基 0D 金属卤化物的发光性能。Zhou 等^[93]发现 Te^{4+} 掺杂的 $(C_4H_7N_2)_2SnCl_6$ 具有宽光谱发射特性, 其室温 PLQY 约为 46%。该课题组还探索了 Sb^{3+} 掺杂的 $(C_6H_{16}N_2)SnCl_6$ 的发光性能, 实现了该材料从室温下不发光到 PLQY 达 62% 的突破^[94]。然而由于 Sn^{4+} 不具有孤对电子, 其 $[SnX_6]^{2-}$ 多面体难以形成结构畸变, 故 Sn^{4+} 基 0D 金属卤化物的发光效率远低于 Sn^{2+} 类化合物, 提高其发光性能仍然是不小的挑战。

锑离子(Sb^{3+})、铋离子(Bi^{3+})与 Sn^{2+} 相似, 均具有 s 轨道的孤对电子, 但其稳定性远胜于 Sn^{2+} , 且原子序数足够大, 是辐射探测用闪烁体的理想选择。尽管有对应的全无机结构报道^[95-96], 但大部分基于上述两种离子的 0D 金属卤化物闪烁体为有机-无机杂化结构。根据杂化类型的不同, Sb^{3+} 可与卤素形成 $[SbX_5]^{2-}$ 与 $[SbX_6]^{3-}$ 两种结构。马必鹗教授团队相继报道了 $(C_9NH_{20})_2SbCl_5$ 与 $(Ph_4P)_2SbCl_5$ 等结构^[90, 97], 两种结构均具有近 100% 的 PLQY。Kovalenko 团队^[98]通过超分子化学手段, 实现了 $[SbX_5]^{2-}$ 与 $[SbX_6]^{3-}$ 两种结构的选择性构筑。近期, Zaffalon 等^[99]合成了一种无自吸收的 0D 结构 $(C_{13}H_{14}N_3)_3SbCl_6$ 用于 γ 射线探测, 其 Stokes 位移高达 1.3 eV, 但其光产额

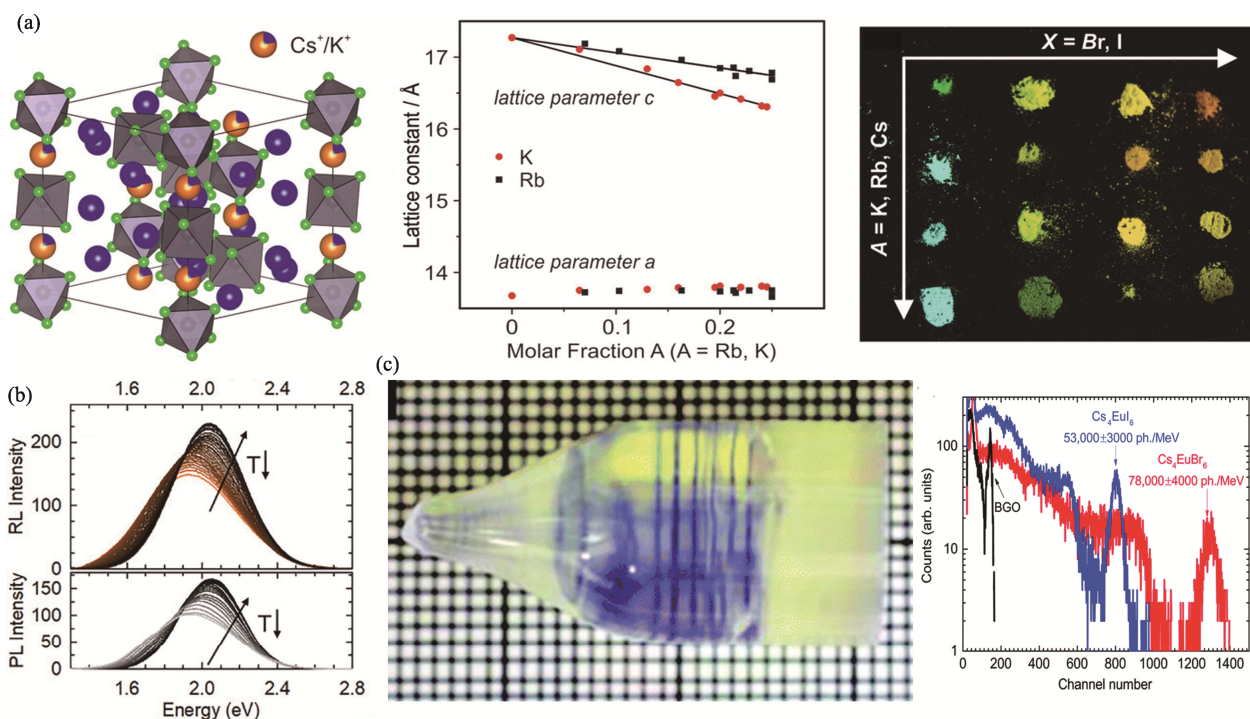


图 9 其他类型 0D 金属卤化物^[86, 99, 105]

Fig. 9 Other 0D metal halides^[86, 99, 105]

(a) Crystal structure of $Cs_{3.2}K_{0.8}SnBr_6$ determined by Rietveld refinement, change in a and c lattice parameters upon Cs^+ substitution by Rb^+ and K^+ , and image of $Cs_{4-x}A_xSn(Br,I)_6$ powders under 365 nm UV light^[86]; (b) Radioluminescence (RL)/PL spectra of Gua_3SbCl_6 powders as a function of temperature^[99]; (c) Picture of 12-mm diameter as-grown Cs_4EuBr_6 single crystal and ^{137}Cs pulse height spectra measured with Cs_4EuBr_6 ^[105]

(~2000 ph/MeV) 仍有待提高(图 9(b))。[SbX₅]²⁻与[SbX₆]³⁻结构的选择性转换为基于 Sb 的 0D 金属卤化物闪烁体设计提供了充分可能。在 Bi 基 0D 金属卤化物方面, 一些全无机结构(如 Rb₇Bi₃Cl₁₆、Cs₃BiBr₆ 等)展现出不俗的发光特性^[100-101], 但该类材料的种类及闪烁性能仍未被研究者们充分挖掘, 需要持续予以关注。

除上述金属卤化物种类外, 仍有许多材料(如 Zn²⁺、Cd²⁺、In³⁺等)展现出辐射探测用闪烁体的潜力^[102-104]。2018 年, 吴云涛团队^[105]制备了用于 γ 能谱探测器的大尺寸、高质量 0D 结构 Cs₄EuX₆(X=Br, I)单晶(图 9(c)), 引发了业界的强烈关注, 彰显了 0D 金属卤化物在高能射线探测领域的广阔前景。近期, 一种低成本、易制备、无毒无害的 0D 金属卤化物材料 Cs₂ZrCl₆ 在 X 射线成像、 γ 射线探测等应用方面也得到了大量研究, 其 γ 射线能量分辨率最高可达 4.3%(662 keV)^[106-108]。此外, 双钙钛矿结构材料的发现也为新型闪烁体种类的扩展提供了无限可能^[109-110]。限于篇幅, 本文未能对上述种类的 0D 金属卤化物展开细致论述, 相信今后这类材料的数据集仍将大幅扩展。

3 零维金属卤化物闪烁体的辐射探测应用

近年来, 新型辐射探测器件对灵敏度、探测效率与可制造性的要求越来越高, 也使关键指标优异、制造成本低的 0D 金属卤化物成为该领域的研究热点。因其丰富的可设计性, 0D 金属卤化物已被应用于辐射成像、能谱探测、中子探测等领域。

3.1 X 射线成像

辐射成像能够在不破坏物体的情况下获得物体内部的结构和密度等信息, 已经广泛应用于医疗卫生、国民经济、科学研究等领域。高光产额是保证辐射成像质量的关键, 0D 金属卤化物的高 PLQY、高 X 射线衰减系数与大 Stokes 位移能有效避免发光自吸收与增强 X 射线激发下的光产额, 搭配合理后端电子学读出设计, 可以显著提高 X 射线成像的空间分辨率, 从而提高成像清晰度。令人兴奋的是, 许多 0D 金属卤化物在 X 射线激发下展现出优异的发光特性。作为先驱者, Kovalenko 团队^[111]率先探索了该类化合物在 X 射线辐照下的闪烁性能, 发现 (Bmpip)₂PbBr₄ 与 (Bmpip)₂SnBr₄ 两种 0D 金属卤化物在 X 射线激发下的光产额与商用闪烁屏材料 NaI:Tl 相当。随后, 马必鹗教授团队^[112]报道了一种

(PPN)₂SbCl₅ 单晶, 该单晶不仅具有同 CsI:Tl 媲美的高光产额(约 49000 ph/MeV), 其 X 射线检测限(191.4 nGy/s)更是医用标准的 1/28, 并且在空气中储存 2 年无明显的性能衰退, 彰显了在医学成像领域的应用潜力(图 10(a))。夏志国课题组^[73]报道的 (C₈H₂₀N)₂Cu₂Br₄ 单晶光产额高达 91300 ph/MeV, 是商用铈铋(BGO)晶体的 8.61 倍, 将其用作闪烁屏后, 成像的空间分辨率可达 9.54 lp/mm。

一些特定的应用场景对闪烁屏的尺寸有着较高要求, 但高质量、大尺寸(英寸级)0D 金属卤化物闪烁单晶的制备仍然是一项巨大的挑战。聚合物具有易成型、可大面积制备等特性, 0D 金属卤化物/聚合物复合材料继承了 0D 金属卤化物优良的发光特性以及聚合物易大尺寸成型的特点, 是获得大面积闪烁屏的最常用途径。这类复合材料的聚合物基底通常采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[113-114]、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[107, 115]、聚苯乙烯(PS)^[116-117]、聚偏二氟乙烯(PVDF)^[70]等, 而 0D 金属卤化物的形态常为粉体或纳米晶。近年来, 利用聚合物高柔韧性制备的柔性 X 射线成像闪烁屏为物体贴合成像、便携成像设备等提供了新机遇。金志文课题组^[118]利用真空蒸镀法制备了 Cs₃Cu₂Cl₅ 柔性薄膜(图 10(b)), 其尺寸可达约 100 cm², 光产额约为 30000 ph/MeV, 在贴合弯曲物体成像时展现出良好的空间分辨率(10.2 lp/mm)。洪茂椿课题组^[119]利用 Mn²⁺激活, 使 Cs₃Cu₂I₅ 纳米晶的发光效率提升至未掺杂的 3 倍以上, 并产生强辐照稳定性。利用 PET 基底将其复合成柔性闪烁屏, 空间分辨率可达 16.2 lp/mm。最近, Cao 等^[120]制作的基于 Cu 基 0D 金属卤化物阵列的 X 射线闪烁屏的空间分辨率已达 23.83 lp/mm, 已可媲美闪烁玻璃等高分辨 X 射线闪烁屏。

除聚合物复合材料外, 基于 0D 金属卤化物的闪烁玻璃、闪烁陶瓷等结构同样具有可观的辐射成像性能^[73]。此外, 直接制备均匀的 0D 金属卤化物薄膜也是开发大面积闪烁屏的常用策略。例如细野秀雄团队^[15]以 CsI 与 CuI 为原料, 直接在氧化铝基底上真空蒸镀了致密的 Cs₃Cu₂I₅ 薄膜。夏志国课题组^[82]利用传统熔态淬火法制备了透过率超过 80% 的 (ETP)₂MnBr₄ 发光介质, 最大尺寸可超过 10 cm, 其光产额为 (~35000±2000) ph/MeV, 成像分辨率达到 13.4 lp/mm, 是一种有前景的辐射成像材料。

尽管 0D 金属卤化物在辐射成像领域取得了令人兴奋的成就, 但目前兼具高光学透过率、低缺陷密度、良好的均匀性与高光产额的闪烁屏的低成本制造方法还比较缺乏。此外, 纳米晶、微晶、粉末

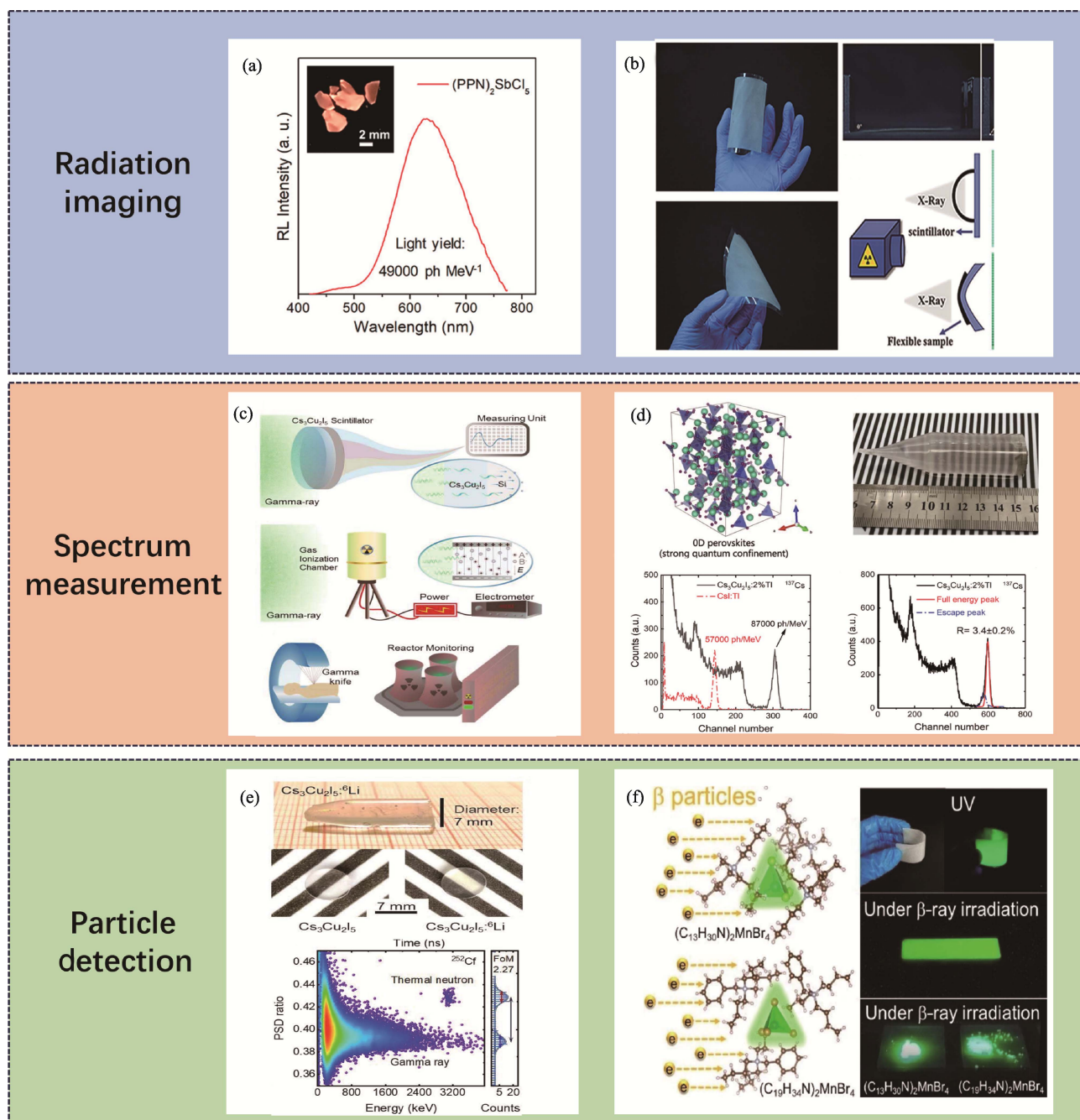


图 10 0D 金属卤化物在辐射探测领域的应用^[60, 112, 118, 122, 127, 129]

Fig. 10 Applications of 0D metal halides in radiation detection fields^[60, 112, 118, 122, 127, 129]

(a) Crystal structure and X-ray radioluminescence of $(\text{PPN})_2\text{SbCl}_5$ ^[112]; (b) Optical images of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ films, and schematic diagram of the sample upright and attached on the $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ film^[118]; (c) Comparison of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ and other scintillators for γ -ray dosimetry^[122]; (d) Crystal structure, picture of as-grown crystal and pulse height spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{Ti}$ ^[60]; (e) Neutron detection properties of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:6\text{Li}$ ^[127]; (f) Crystal structure and photos of $(\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N})_2\text{MnBr}_4$ under β -ray irradiation^[129]

等形态的 0D 金属卤化物在用于成像时会不可避免地产生光散射现象, 即使与聚合物复合时依然如此。因此, 未来需要在提升闪烁屏质量、研究有效的缺陷愈合手段等方面进一步提高基于 0D 金属卤化物的闪烁成像装置性能。例如, 夏志国课题组^[121]使用多元蒸汽沉积法设计了 MA^+ 和 Br^- 掺杂的 Cs_2ZrCl_6 , 并进一步合成了质地均匀、面积高达 100 cm^2 、可见光透明度为 95% 的闪烁体薄膜, 实现

了 25.1 lp/mm 的空间分辨率。此外, 制作阵列式结构能够得到大面积、高成像精度、高灵敏度的闪烁屏, 且光散射现象能被有效抑制, 这值得进一步深入研究。

3.2 能谱测量与剂量监测

γ 能谱测量对放射性元素种类及含量分析至关重要, 是地球物理、环境放射性污染勘察、核设施监测和核事故应急监测的重要支撑技术。0D 金属卤

化物闪烁晶体有望突破 NaI:Tl、LaBr₃:Ce 等传统离子发光型闪烁晶体的瓶颈, 实现兼具高稳定性、高光产额、高能量分辨率的理想闪烁体材料, 从而解决 γ 能谱测量与辐射计量监测的分辨率、计数率、灵敏度等问题。吴云涛团队^[105]在 2018 年率先提出将 0D 金属卤化物的强限域激子发光效应应用于高性能闪烁体, 研发的 Cs₄EuBr₆ 单晶的 γ 射线激发光产额与能量分辨率分别达到 (78000±4000) ph/MeV 与 4.3%@662 keV, 是目前已知性能最优的闪烁体之一。该研究开启了 0D 金属卤化物在 γ 能谱探测领域应用的探索。接着, 研究者们报道了高质量 Cs₃Cu₂I₅ 单晶的 γ 能谱响应, 其光产额约为 30000 ph/MeV, 且拥有优异的能量分辨率 (3.4%@662 keV)^[57-58]。此外, 基于该晶体的探测器样机对 X、 γ 射线的输出信号与剂量率呈良好的线性响应关系, 能够用于辐射计量监测领域 (图 10(c))^[122]。吴云涛团队进一步使用 Tl⁺ 离子掺杂 Cs₃Cu₂I₅ 形成 Tl 束缚激子态, 使该晶体载流子捕获能力得到大幅提升, γ 射线激发下稳态光产额提升至 87000 ph/MeV, 且维持了原有的优异能量分辨率 (图 10(d)), 综合性能已媲美或超越传统 LaBr₃:Ce 与 SrI₂:Eu 闪烁体^[60, 123]。此外, Cs₃Cu₂I₅ 还被证明在 γ 射线辐照下能够保持优异的结构/性能稳定性, 为其在复杂环境下的应用提供了有力支撑^[124]。目前, Cs₄PbBr₆@CsPbBr₃^[48]、Cs₂HfCl₆^[125]、Cs₂ZrCl₆^[108] 等全无机 0D 金属卤化物也能够产生全能峰, 体现出能谱探测与剂量监测的应用潜力。

值得关注的是, 目前大部分报道的 0D 金属卤化物的 γ 能谱探测性能或利用小尺寸晶片测得, 或尺寸未知, 极少研究英寸级 0D 金属卤化物单晶的 γ 能谱响应。如何实现高光产额、大尺寸、能谱级 0D 金属卤化物单晶的生长, 克服缺陷生成、发光劣化等问题, 是该类晶体走向 γ 能谱测量实际应用的关键。

3.3 其它辐射探测应用

由于广泛使用的 ³He 中子(n)探测器资源短缺, 开发具有高灵敏度且良好 n/ γ 分辨率的闪烁晶体十分重要^[126]。吴云涛团队^[127]对浓缩 ⁶Li 掺杂 Cs₃Cu₂I₅ 晶体在中子辐射场下的 n/ γ 甄别能力进行考核, 结果证实该晶体拥有 γ 射线和热中子激发下 30000 ph/MeV 和 96000 ph/中子的优异光产额性能, 并且 n/ γ 甄别因子高达 2.27, 是一类非潮解的高效 n/ γ 甄别材料, 性能已媲美甚至优于目前商用的潮解性中子探测晶体 Cs₂LiLaBr₆:Ce 等 (图 10(e))。为解决对掺杂元素的依赖, Yao 等^[128]设计了一种 ⁶LiF、Cs₃Cu₂I₅ 与 PMMA 复合的新型中子探测器结

构, 其热中子探测效率高达~60%, 远超过 Li 掺杂的 Cs₃Cu₂I₅ 晶体。上述研究证明 0D 金属卤化物可通过掺杂、复合等方式在中子探测领域得到应用。

也有研究者报道了 0D 金属卤化物在其它辐射探测领域的应用。例如张建兵课题组^[129]合成的 (C₁₃H₃₀N)₂MnBr₄ 与 (C₁₉H₃₄N)₂MnBr₄ 两种 0D 金属卤化物结构对 β 射线具有良好的线性响应, 且在 240 kGy 的剂量辐照后仍能维持原有 80% 的闪烁性能 (图 10(f))。Wei 等^[130]提出了一种以 Sb³⁺ 为中心的可控多激子发射 0D 金属卤化物材料的自组装设计通用方法, 实现了覆盖整个可见光区域的双波段白光发射, 且依靠自组装带降低有效原子序数, 获得了对 β 射线的优异闪烁响应。

4 总结与展望

0D 金属卤化物因其高光产额、弱自吸收效应、强稳定性与易于制备等优势, 有望实现高光产额、高能量分辨率、强环境适应性与低成本等优势完美结合, 成为下一代辐射探测器材料的优选。本文详细介绍了 0D 金属卤化物闪烁体及其辐射探测应用的最新研究进展。0D 金属卤化物在原子尺度呈现出点状孤立的 [BX_m]ⁿ⁻ 功能基元排布结构, 增强了电子态的局域化, 使其更易形成 STEs 与强限域效应, 从而实现更强的激子发光, 因此展现出优异的闪烁特性 (如表 1 所示)。近年来, 已有数十种基于 Pb、Cu、Mn、Sn、Sb 等元素的 0D 金属卤化物闪烁体得到研究, 它们在辐射成像、能谱探测、剂量监测、中子监测等辐射探测领域均有不同程度的应用, 通过掺杂改性、材料复合、调控分子结构等方式能够进一步提升其光产额与分辨率等指标。

目前, 0D 金属卤化物闪烁体在辐射探测领域的应用取得了显著进展, 但仍存在如下问题。(1) 大尺寸、高质量闪烁晶体生长困难。0D 金属卤化物的热导率较小, 生长时存在热应力无法释放导致的开裂问题。(2) 高光产额与快衰减难以兼得。由于 STEs 发光占主导, 大部分 0D 金属卤化物的发光衰减时间在数百纳秒至微秒级, 这使其在探测超快辐射事件方面存在一定局限性。(3) 闪烁机理研究尚不够透彻。有别于传统离子发光型闪烁晶体, 0D 金属卤化物由于 STEs 发光特性, 其能量转换过程与激子产生及发光行为的关系仍有待深入研究。为了克服这些限制, 今后针对 0D 金属卤化物闪烁体的研究应集中在以下方面。(1) 优化晶体生长手段。传统的溶液法、熔体法等单晶生长手段均在不同程度上存在晶体尺寸较

表 1 典型 0D 金属卤化物的闪烁性能

Table 1 Scintillation properties of typical 0D metal halides

Type	Luminescence emission peak/nm	Light yield/(ph·MeV ⁻¹)	Decay time/ns	Ref.
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ ·Mn	445 ^a	95772 ^a	3 ^a	[29]
(C ₃ N ₃ H ₁₁ O) ₂ PbBr ₆ ·4H ₂ O	568 ^b	—	15.4 ^c	[45]
Cs ₄ PbBr ₆	523 ^b	19000 ^b	179.6 ^c	[47]
CsPbBr ₃ @Cs ₄ PbBr ₆	523 ^b	64000 ^b	2.1 ^c	[48]
CsPbBr ₅ Cl	518 ^b	~4426 ^b	0.62 ^c	[49]
bMOF $\supset$ MAPbBr ₃	517 ^c	—	37.7 ^c	[50]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ ·Tl	440 ^b	87000 ^a	807.5 ^a	[60]
[AEPipz]CuBr ₃ ·Br·H ₂ O	500 ^c	62400 ^b	1.2×10 ^{5a}	[68]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ single crystal	436 ^b	32695 ^a	39 ^a	[69]
(TBA)CuBr ₂	498 ^c	24134 ^b	2.3×10 ^{5a}	[70]
(Bmpip) ₂ Cu ₂ Br ₄	~650 ^b	16000 ^b	56.2 ^a (²⁴¹ Am)	[71]
[BzTPP] ₂ Cu ₂ I ₄	529 ^c	27706 ^b	1.9×10 ^{3c}	[72]
(C ₈ H ₂₀ N) ₂ Cu ₂ Br ₄	468 ^b	91300 ^b	1.4×10 ^{6c}	[73]
Cs ₃ MnI ₅	540 ^c	33600 ^b	4.0×10 ^{5c}	[77]
(C ₁₀ H ₁₆ N) ₂ MnBr ₄	518 ^c	—	3.3×10 ^{5c}	[79]
(C ₃₈ H ₃₄ P ₂)MnBr ₄	517 ^b	~80000 ^b	3.2×10 ^{5c}	[80]
(Gua) ₂ MnBr ₄	520 ^b	21061 ^b	2.0×10 ^{8b}	[81]
(ETP) ₂ MnBr ₄	520 ^b	~35000±2000 ^b	3.0×10 ^{5c}	[82]
Mn(ttpo)Br ₂	—	12840 ^b	6×10 ^{5c}	[83]

a: Excited by γ -ray source (¹³⁷Cs without specific notes); b: Excited by X-ray source; c: Excited by Xe lamp

小、内部缺陷较多等问题,目前针对不同 0D 金属卤化物晶体生长的研究较多,但针对某种特定晶体生长方法优化的研究还较少。特别是 0D 金属卤化物基元间存在的弱相互作用使得晶体形核与生长调节更加复杂,手段要求更加精确。未来的研究应着重从晶体基本生长理论入手,通过优化原料配比及控制环境流场、温场等调节晶体形核与长大过程,同时借助流体力学、有限元分析等手段进一步对晶体生长环境进行模拟、观察与调控。针对该晶体热导率较小的缺陷,可通过选择合适的坩埚材质与炉膛加热模块分布等方式促进热应力释放。上述手段有望从根本上解决大尺寸、高质量 0D 金属卤化物单晶尺寸放大与缺陷抑制等问题。(2)深化闪烁机理研究。未来的研究应更注重揭示 0D 金属卤化物在辐射探测应用中的基础科学问题。结合先进表征手段与理论计算,研究辐射与物质相互作用、激子产生与载流子运动等过程的调控手段,揭示 0D 金属卤化物材料的构效关系,进而指导材料的设计与优化。(3)构建性能测试标准。闪烁晶体的关键指标与晶体尺寸及厚度、测量方法、测量仪器等因素密切相关。目前针对固体闪烁体的测试标准较多,但对于闪烁薄膜等新兴材料,目前并没有一个较为统一的测试标准,如规定薄膜的厚度、尺寸、射线剂量等,这为闪烁体性能比较、复现实验结果以及新型闪烁晶体的推广应用带

来了一定的阻碍。未来的研究应聚焦建立一套可靠的标准化测试方法,提高 0D 金属卤化物闪烁体的测试效率与质量,另一方面也有助于闪烁晶体数据库的建立与积累,进而利用人工智能手段加速新型闪烁晶体的发现与智能设计。

综上所述,0D 金属卤化物在辐射探测领域的应用前景广阔,未来还需结合晶体生长、闪烁机理研究等基础问题的突破创新,以及不同领域的使用需求,推动该类晶体的进一步发展。

参考文献:

[1] ZHENG Z, WEI Q, TONG Y, *et al.* Effect of Zr⁴⁺ co-doping on neutron/gamma discrimination of Cs₂LaLiBr₆:Ce crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(5): 539.

[2] JANA A, CHO S, PATIL S A, *et al.* Perovskite: scintillators, direct detectors, and X-ray imagers. *Materials Today*, 2022, **55**: 110.

[3] NIKL M, YOSHIKAWA A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection. *Advanced Optical Materials*, 2015, **3**(4): 463.

[4] SHEN Y Q, SHI Y, PAN Y B, *et al.* Fabrication and 2D-mapping of Pr: Lu₃Al₅O₁₂ scintillator ceramics with high light yield and fast decay time. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(5): 534.

[5] GLODO J, WANG Y, SHAWGO R, *et al.* New developments in scintillators for security applications. *Physics Procedia*, 2017, **90**: 285.

[6] DI FULVIO A, SHIN T H, HAMEL M C, *et al.* Digital pulse

- processing for NaI(Tl) detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, **806**: 69.
- [7] HAWRAMI R, ARIESANTI E, FARSONI A, *et al.* Growth and evaluation of improved CsI:Tl and NaI:Tl scintillators. *Crystals*, 2022, **12**(11): 1517.
- [8] BIZARRI G, DORENBOS P. Charge carrier and exciton dynamics in $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillators: experiment and model. *Physical Review B*, 2007, **75**(18): 184302.
- [9] MOSZYŃSKI M, NASSALSKI A, SYNTFELD-KAŻUCH A, *et al.* Temperature dependences of $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, $\text{LaCl}_3(\text{Ce})$ and NaI(Tl) scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2006, **568**(2): 739.
- [10] GUO S, LIU K, LIN Z, *et al.* Temperature dependence of Ce luminescence characteristics in $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ crystal. *Journal of Luminescence*, 2025, **277**: 120956.
- [11] ZHOU L, LIAO J F, KUANG D B. An overview for zero-dimensional broadband emissive metal-halide single crystals. *Advanced Optical Materials*, 2021, **9**(17): 2100544.
- [12] WELLS H L. Über die cäsium- und kalium-bleihalogenide. *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 1893, **3**(1): 195.
- [13] PAUL D K, HOSSAIN A K M A. A comprehensive DFT + U investigation of electrical, optical, and structural properties of doped CsSnCl_3 perovskite: unveiling optoelectronic potential. *Computational Materials Science*, 2024, **231**: 112585.
- [14] CHEN B, GUO Y, WANG Y, *et al.* Multiexcitonic emission in zero-dimensional $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ perovskite crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143**(42): 17599.
- [15] TSUJI M, SASASE M, IIMURA S, *et al.* Room-temperature solid-state synthesis of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ thin films and formation mechanism for its unique local structure. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(21): 11650.
- [16] SUN C, DENG Z, LI Z, *et al.* Achieving near-unity photoluminescence quantum yields in organic-inorganic hybrid antimony (III) chlorides with the $[\text{SbCl}_5]$ geometry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(10): e202216720.
- [17] ZHANG B, PINCHETTI V, ZITO J, *et al.* Isolated $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ octahedra are the only active emitters in $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$ nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 2021, **6**(11): 3952.
- [18] ECKHARDT K, BON V, GETZSCHMANN J, *et al.* Crystallographic insights into $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{Bi}_2\text{I}_9)$: a new lead-free hybrid organic-inorganic material as a potential absorber for photovoltaics. *Chemical Communications*, 2016, **52**(14): 3058.
- [19] DING M, WU Q, SHEN Y, *et al.* $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_6[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: exploring birefringent crystals in hybrid halide systems. *Inorganic Chemistry*, 2024, **63**(21): 9701.
- [20] LI M, XIA Z. Recent progress of zero-dimensional luminescent metal halides. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(4): 2626.
- [21] LIU J, LI M, HAN Q, *et al.* Theoretical investigation of the structural stability, electronic and optical properties of the double perovskite Cs_2ZrX_6 (X=Cl, Br, I). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, **171**: 107984.
- [22] HAN D, SHI H, MING W, *et al.* Unraveling luminescence mechanisms in zero-dimensional halide perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(24): 6398.
- [23] HOANG T B, MOSES A F, ZHOU H L, *et al.* Observation of free exciton photoluminescence emission from single wurtzite GaAs nanowires. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(13): 133105.
- [24] ZHANG Y, TU D, WANG L, *et al.* Transition metal ion-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals: doping strategies and luminescence design. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, **8**(1): 192.
- [25] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites. *Accounts of Chemical Research*, 2018, **51**(3): 619.
- [26] LI S, LUO J, LIU J, *et al.* Self-trapped excitons in all-inorganic halide perovskites: fundamentals, status, and potential applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, **10**(8): 1999.
- [27] MURRAY R B, MEYER A. Scintillation response of activated inorganic crystals to various charged particles. *Physical Review*, 1961, **122**(3): 815.
- [28] BIZARRI G. Scintillation mechanisms of inorganic materials: from crystal characteristics to scintillation properties. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**(8): 1213.
- [29] YAO Q, LI J, LI X, *et al.* Achieving a record scintillation performance by micro-doping a heterovalent magnetic ion in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single-crystal. *Advanced Materials*, 2023, **35**(44): 2304938.
- [30] TONGUC B T, ARSLAN H, AL-BURIAHI M S. Studies on mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities for some biomolecules. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, **153**: 86.
- [31] DORENBOS P, HAAS J, EIJK C. Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1995, **42**(6): 2190.
- [32] MOSZYŃSKI M, SYNTFELD-KAŻUCH A, SWIDERSKI L, *et al.* Energy resolution of scintillation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, **805**: 25.
- [33] LECOQ P, KORZNIK M. Scintillator developments for high energy physics and medical imaging. 1999 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, Seattle, 1999, **1**: 1–5.
- [34] RONDA C. Scintillators for medical imaging. *Optical Materials: X*, 2024, **22**: 100293.
- [35] TANG Y, DENG M, LIU Q, *et al.* Reducing luminescence intensity and suppressing irradiation-induced darkening of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ by Ce-doping for radiation detection. *Advanced Optical Materials*, 2024, **12**(2): 2301332.
- [36] WANG J X, SHEKHAH O, BAKR O M, *et al.* Energy transfer-based X-ray imaging scintillators. *Chem*, 2025, **11**(1): 102273.
- [37] YIN J, ZHANG Y, BRUNO A, *et al.* Intrinsic lead ion emissions in zero-dimensional Cs_4PbBr_6 nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 2017, **2**(12): 2805.
- [38] NIKL M, MIHOKOVA E, NITSCH K, *et al.* Photoluminescence of Cs_4PbBr_6 crystals and thin films. *Chemical Physics Letters*, 1999, **306**(5): 280.
- [39] AKKERMANN Q A, PARK S, RADICCHI E, *et al.* Nearly monodisperse insulator Cs_4PbX_6 (X=Cl, Br, I) nanocrystals, their mixed halide compositions, and their transformation into CsPbX_3 nanocrystals. *Nano Letters*, 2017, **17**(3): 1924.
- [40] BAO Z, TSENG Y J, YOU W, *et al.* Efficient luminescence from CsPbBr_3 nanoparticles embedded in Cs_4PbBr_6 . *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**(18): 7637.
- [41] SAIDAMINOV M I, ALMUTLAQ J, SARMAH S, *et al.* Pure Cs_4PbBr_6 : highly luminescent zero-dimensional perovskite solids. *ACS Energy Letters*, 2016, **1**(4): 840.
- [42] ZHANG H, LIAO Q, WU Y, *et al.* Pure zero-dimensional Cs_4PbBr_6 single crystal rhombohedral microdisks with high luminescence and stability. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**(43): 29092.
- [43] YIN J, YANG H, SONG K, *et al.* Point defects and green

- emission in zero-dimensional perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, **9**(18): 5490.
- [44] 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**(5): 5183.
- [45] CUI B B, HAN Y, HUANG B, *et al.* Locally collective hydrogen bonding isolates lead octahedra for white emission improvement. *Nature Communications*, 2019, **10**: 5190.
- [46] ZHOU C, LIN H, WORKU M, *et al.* Blue emitting single crystalline assembly of metal halide clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(41): 13181.
- [47] PENG G, AN B, CHEN H, *et al.* Self-organizing pixelated Cs₄PbBr₆ scintillator plate for large-area, ultra-flexible, high spatial resolution and stable X-Ray imaging. *Advanced Optical Materials*, 2023, **11**(1): 2201751.
- [48] 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**(17): 9727.
- [49] WU X, ZHOU Q, WU H, *et al.* Cs₄PbBr_{6-x}Cl_x single crystals with tunable emission for X-ray detection and imaging. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**(48): 26619.
- [50] WU H, RAN P, YAO L, *et al.* Confinement of methylammonium lead bromide nanocrystals in metal-organic frameworks as a stable scintillator for high-performance X-ray imaging. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **491**: 152098.
- [51] SHI W, ZHANG X, MATRAS-POSTOLEK K, *et al.* Mn-derived Cs₄PbX₆ nanocrystals with stable and tunable wide luminescence for white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10**(10): 3886.
- [52] QIU Y, MA Z, DAI G, *et al.* Doped 0D Cs₄PbCl₆ single crystals featuring full-visible-region colorful luminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10**(16): 6227.
- [53] LI Y, CHEN L, GAO R, *et al.* Nanosecond and highly sensitive scintillator based on all-inorganic perovskite single crystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(1): 1489.
- [54] HAN J, LI Y, SHEN P, *et al.* Pressure-induced free exciton emission in a quasi-zero-dimensional hybrid lead halide. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(1): e202316348.
- [55] CHEN S, GAO J, CHANG J, *et al.* Family of highly luminescent pure ionic copper (I) bromide based hybrid materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(19): 17513.
- [56] JUN T, SIM K, IIMURA S, *et al.* Lead-free highly efficient blue-emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0D electronic structure. *Advanced Materials*, 2018, **30**(43): 1804547.
- [57] YUAN D. Air-stable bulk halide single-crystal scintillator Cs₃Cu₂I₅ by melt growth: intrinsic and TI doped with high light yield. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(34): 38333.
- [58] STAND L, RUTSTROM D, KOSCHAN M, *et al.* Crystal growth and scintillation properties of pure and TI-doped Cs₃Cu₂I₅. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2021, **991**: 164963.
- [59] CHENG S, BEITLEROVA A, KUCERKOVA R, *et al.* Zero-dimensional Cs₃Cu₂I₅ perovskite single crystal as sensitive X-ray and γ -ray scintillator. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2020, **14**(11): 2000374.
- [60] CHENG S, NIKL M, BEITLEROVA A, *et al.* Ultrabright and highly efficient all-inorganic zero-dimensional perovskite scintillators. *Advanced Optical Materials*, 2021, **9**(13): 2100460.
- [61] WANG Q, ZHOU Q, NIKL M, *et al.* Highly resolved X-Ray imaging enabled by In(I) doped perovskite-like Cs₃Cu₂I₅ single crystal scintillator. *Advanced Optical Materials*, 2022, **10**(11): 2200304.
- [62] HU Y, YAN X, ZHOU L, *et al.* Improved energy transfer in Mn-doped Cs₃Cu₂I₅ microcrystals induced by localized lattice distortion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, **13**(46): 10786.
- [63] HAPOSAN T, ARRAMEL A, MAULIDA P Y D, *et al.* All-inorganic copper-halide perovskites for large-Stokes shift and ten-nanosecond-emission scintillators. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, **12**(7): 2398.
- [64] HUNYADI M, SAMU G F, CSIGE L, *et al.* Scintillator of polycrystalline perovskites for high-sensitivity detection of charged-particle radiations. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(48): 2206645.
- [65] YANG Q, WEI H, LI G, *et al.* Spectral adjustable Re-Cs₃Cu₂I₅ nanocrystal-in-glass composite with long-term stability. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **483**: 149288.
- [66] LIAN L, ZHENG M, ZHANG W, *et al.* Efficient and reabsorption-free radioluminescence in Cs₃Cu₂I₅ nanocrystals with self-trapped excitons. *Advanced Science*, 2020, **7**(11): 2000195.
- [67] ZHU W, LI R, LIU X, *et al.* Photophysical properties of copper halides with strongly confined excitons and their high-performance X-ray imaging. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(26): 2316449.
- [68] LIN N, WANG X, ZHANG H Y, *et al.* Zero-dimensional copper(I) halide microcrystals as highly efficient scintillators for flexible X-ray imaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(31): 41165.
- [69] YAO Q, LI J, LI X, *et al.* High-quality Cs₃Cu₂I₅ single-crystal is a fast-decaying scintillator. *Advanced Optical Materials*, 2022, **10**(23): 2201161.
- [70] LIAN L, WANG X, ZHANG P, *et al.* Highly luminescent zero-dimensional organic copper halides for X-ray scintillation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, **12**(29): 6919.
- [71] XU T, LI Y, NIKL M, *et al.* Lead-free zero-dimensional organic-copper (I) halides as stable and sensitive X-ray scintillators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(12): 14157.
- [72] LIN N, WANG R C, ZHANG S Y, *et al.* 0D hybrid cuprous halide as an efficient light emitter and X-ray scintillator. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, **17**(12): 2300427.
- [73] SU B, JIN J, HAN K, *et al.* Ceramic wafer scintillation screen by utilizing near-unity blue-emitting lead-free metal halide (C₈H₂₀N)₂Cu₂Br₄. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(5): 2210735.
- [74] KOIDL P. Jahn-Teller effect in the ⁴T₁(1) and ⁴T₂(1) states of tetrahedrally coordinated Mn²⁺. *Physica Status Solidi (b)*, 1976, **74**(2): 477.
- [75] KRETOV M K, ISKANDAROVA I M, POTAPKIN B V, *et al.* Simulation of structured ⁴T₁ → ⁶A₁ emission bands of Mn²⁺ impurity in Zn₂SiO₄: a first-principle methodology. *Journal of Luminescence*, 2012, **132**(8): 2143.
- [76] SU B, MOLOKEEV M, XIA Z. Mn²⁺-based narrow-band green-emitting Cs₃MnBr₅ phosphor and the performance optimization by Zn²⁺ alloying. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(36): 11220.
- [77] KONG Q, MENG X, JI S, *et al.* Highly reversible cesium manganese iodine for sensitive water detection and X-ray imaging. *ACS Materials Letters*, 2022, **4**(9): 1734.
- [78] XU M, YANG X, YANG X, *et al.* Heating revival of Cs₃MnBr₅ for anti-counterfeiting and large-area flexible X-ray imaging. *Optical Materials*, 2024, **156**: 115959.

- [79] ZHOU G, LIU Z, HUANG J, *et al.* Unraveling the near-unity narrow-band green emission in zero-dimensional Mn^{2+} -based metal halides: a case study of $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Br}_4$ solid solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**(15): 5956.
- [80] XU L J, LIN X, HE Q, *et al.* Highly efficient eco-friendly X-ray scintillators based on an organic manganese halide. *Nature Communications*, 2020, **11**: 4329.
- [81] WU Y, ZHU Y, AHMED A A, *et al.* Excitation-dependent anti-thermal quenching in zero-dimensional manganese bromides for photoluminescence and X-ray scintillation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **137**(5): e202417018.
- [82] LI B, XU Y, ZHANG X, *et al.* Zero-dimensional luminescent metal halide hybrids enabling bulk transparent medium as large-area X-ray scintillators. *Advanced Optical Materials*, 2022, **10**(10): 2102793.
- [83] LU J, GAO J, WANG S, *et al.* Improving X-ray scintillating merits of zero-dimensional organic-manganese (II) halide hybrids via enhancing the ligand polarizability for high-resolution imaging. *Nano Letters*, 2023, **23**(10): 4351.
- [84] LIU L, HU H, PAN W, *et al.* Robust organogel scintillator for self-healing and ultra-flexible X-ray imaging. *Advanced Materials*, 2024, **36**(13): 2311206.
- [85] ANDREWS R H, CLARK S J, DONALDSON J D, *et al.* Solid-state properties of materials of the type Cs_4MX_6 (where M = Sn or Pb and X = Cl or Br). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1983, **4**: 767.
- [86] BENIN B M, DIRIN D N, MORAD V, *et al.* Highly emissive self-trapped excitons in fully inorganic zero-dimensional tin halides. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(35): 11329.
- [87] WANG A, LI J, ZHANG Y, *et al.* Double-shell encapsulation of lead-free tin halide perovskite for self-powered smart windows. *Small*, 2024, **20**(51): 2404149.
- [88] LIU Y, YANG B, YU Z, *et al.* $\text{Eu}^{3+}@\text{Cs}_4\text{SnBr}_6$ NCs-doped silicate glass with efficient tunable white light emission via energy transfer and multi-emission photoluminescence properties. *Materials Today Chemistry*, 2024, **42**: 102387.
- [89] HUANG Y, LU X, WU H, *et al.* Improving photoluminescence properties of lead-free Cs_4SnBr_6 zero-dimensional perovskite via $\text{Mn}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$ co-doping. *Journal of Luminescence*, 2025, **277**: 120930.
- [90] ZHOU C, LIN H, TIAN Y, *et al.* Luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids with near-unity quantum efficiency. *Chemical Science*, 2018, **9**(3): 586.
- [91] ZHOU C, TIAN Y, YUAN Z, *et al.* Highly efficient broadband yellow phosphor based on zero-dimensional tin mixed-halide perovskite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(51): 44579.
- [92] SONG G, LI M, YANG Y, *et al.* Lead-free tin(IV)-based organic-inorganic metal halide hybrids with excellent stability and blue-broadband emission. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**(5): 1808.
- [93] ZHOU L, ZHOU S, LIU X, *et al.* Embedding Te^{4+} into Sn^{4+} -based metal halide to passivate structure defects for high-performance light-emitting application. *Inorganic Chemistry*, 2024, **63**(22): 10335.
- [94] LIU X, LI K, SHAO W, *et al.* Revealing the structure-luminescence relationship in robust Sn(IV)-based metal halides by Sb^{3+} doping. *Inorganic Chemistry*, 2024, **63**(11): 5158.
- [95] WEI S, TIE S, SHEN K, *et al.* High-performance X-ray detector based on liquid diffused separation induced $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ single crystal. *Advanced Optical Materials*, 2021, **9**(22): 2101351.
- [96] WANG J, LI Y, MA L, *et al.* Air-stabilized lead-free hexagonal $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ nanocrystals for ultrahigh-performance optical detection. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(30): 2203072.
- [97] ZHOU C, WORKU M, NEU J, *et al.* Facile preparation of light emitting organic metal halide crystals with near-unity quantum efficiency. *Chemistry of Materials*, 2018, **30**(7): 2374.
- [98] MCCALL K M, MORAD V, BENIN B M, *et al.* Efficient lone-pair-driven luminescence: structure-property relationships in emissive $5s^2$ metal halides. *ACS Materials Letters*, 2020, **2**(9): 1218.
- [99] ZAFFALON M L, WU Y, COVA F, *et al.* Zero-dimensional $\text{Gua}_2\text{SbCl}_6$ crystals as intrinsically reabsorption-free scintillators for radiation detection. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(48): 2305564.
- [100] XIE J L, HUANG Z Q, WANG B, *et al.* New lead-free perovskite $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ nanocrystals with blue luminescence and excellent moisture-stability. *Nanoscale*, 2019, **11**(14): 6719.
- [101] TANG Y, LIANG M, CHANG B, *et al.* Lead-free double halide perovskite Cs_3BiBr_6 with well-defined crystal structure and high thermal stability for optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(11): 3369.
- [102] LIU X, ZHANG W, XU R, *et al.* Bright tunable luminescence of Sb^{3+} doping in zero-dimensional lead-free halide Cs_3ZnCl_5 perovskite crystals. *Dalton Transactions*, 2022, **51**(26): 10029.
- [103] MARAYATHUNGAL J H, DAS D K, BAKTHAVATSALAM R, *et al.* Mn^{2+} -activated zero-dimensional metal (Cd, Zn) halide hybrids with near-unity PLQY and zero thermal quenching. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, **127**(18): 8618.
- [104] HOU C, LIU X, WANG Z, *et al.* Designing guanidine-based lead-free hybrid indium perovskites with highly efficient intrinsic broadband emissions. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, **12**(20): 7426.
- [105] WU Y, HAN D, CHAKOUMAKOS B C, *et al.* Zero-dimensional Cs_4EuX_6 (X = Br, I) all-inorganic perovskite single crystals for gamma-ray spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(25): 6647.
- [106] SAEKI K, FUJIMOTO Y, KOSHIMIZU M, *et al.* Comparative study of scintillation properties of Cs_2HfCl_6 and Cs_2ZrCl_6 . *Applied Physics Express*, 2016, **9**(4): 042602.
- [107] ZHANG F, ZHOU Y, CHEN Z, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence zirconium-based perovskites for large-area and ultraflexible X-ray scintillator screens. *Advanced Materials*, 2022, **34**(43): 2204801.
- [108] SWIDERSKI L, BRYLEW K, JANIAK L, *et al.* Cs_2ZrCl_6 scintillation properties studied using γ -ray spectroscopy and Compton coincidence technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2023, **1057**: 168735.
- [109] ZHU W, MA W, SU Y, *et al.* Low-dose real-time X-ray imaging with nontoxic double perovskite scintillators. *Light: Science & Applications*, 2020, **9**(1): 112.
- [110] YAO S Y, LI H, ZHOU M, *et al.* Visualization of X-rays with an ultralow detection limit via zero-dimensional perovskite scintillators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(51): 56957.
- [111] MORAD V, SHYNKARENKO Y, YAKUNIN S, *et al.* Disphenoidal zero-dimensional lead, tin, and germanium halides: highly emissive singlet and triplet self-trapped excitons and X-ray scintillation. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(25): 9764.
- [112] HE Q, ZHOU C, XU L, *et al.* Highly stable organic antimony halide crystals for X-ray scintillation. *ACS Materials Letters*,

- 2020, **2(6)**: 633.
- [113] ZHOU W, ZHU X, YU J, *et al.* High-quality $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ @PMMA scintillator films assisted by multiprocessing for X-ray imaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(32)**: 38741.
- [114] MA W, LIANG D, QIAN Q, *et al.* Near-unity quantum yield in zero-dimensional lead-free manganese-based halides for flexible X-ray imaging with high spatial resolution. *eScience*, 2023, **3(2)**: 100089.
- [115] DUAN R, CHEN Z, XIANG D, *et al.* Large-area flexible scintillator screen based on copper-based halides for sensitive and stable X-ray imaging. *Journal of Luminescence*, 2023, **253**: 119482.
- [116] YANG B, YIN L, NIU G, *et al.* Lead-free halide Rb_2CuBr_3 as sensitive X-ray scintillator. *Advanced Materials*, 2019, **31(44)**: 1904711.
- [117] HAN L, SUN B, GUO C, *et al.* Photophysics in zero-dimensional potassium-doped cesium copper chloride $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ nanosheets and its application for high-performance flexible X-ray detection. *Advanced Optical Materials*, 2022, **10(6)**: 2102453.
- [118] QIU F, PENG G, XU Y, *et al.* Sequential vacuum evaporated copper metal halides for scalable, flexible, and dynamic X-ray detection. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33(36)**: 2303417.
- [119] WANG Z, WEI Y, LIU C, *et al.* Mn^{2+} -activated $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nano-scintillators for ultra-high resolution flexible X-ray imaging. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, **17(6)**: 2200851.
- [120] CAO S, ZHU Y, HE P, *et al.* Cost-effective fabrication of copper(I) halide arrays with mitigated optical crosstalk for high-definition X-ray radiography. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **508**: 161139.
- [121] WANG H, ZHANG S, XIA Z. Composition modulation of Cs_2ZrCl_6 -based scintillator film via vapor deposition for large-area X-ray imaging. *Small Methods*, 2025, **9(8)**: 2500273.
- [122] SONG X, LIU L, WAN P, *et al.* Ultrabroad dynamic all-solid-state radiation dose detector based on a 0D $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskite-like single crystal. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, **5(12)**: 6805.
- [123] WANG Q, WANG C, SHI H, *et al.* Exciton-harvesting enabled efficient charged particle detection in zero-dimensional halides. *Light: Science & Applications*, 2024, **13(1)**: 190.
- [124] GAO L, LI Q, SUN J L, *et al.* Gamma-ray irradiation stability of zero-dimensional $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ metal halide scintillator single crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, **14(5)**: 1165.
- [125] MYKHAYLYK V, NAGORNY S S, NAHORNA V V, *et al.* Growth, structure, and temperature dependent emission processes in emerging metal hexachloride scintillators Cs_2HfCl_6 and Cs_2ZrCl_6 . *Dalton Transactions*, 2022, **51(17)**: 6944.
- [126] WU J, DING J, HUANG X, *et al.* Fabrication and microstructure of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ scintillation ceramics from water-bath synthesized nano-powders: influence of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ molar ratio. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(4)**: 452.
- [127] WANG Q, WANG C, WANG Z, *et al.* Achieving efficient neutron and gamma discrimination in a highly stable ^6Li -loaded $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskite scintillator. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, **13(39)**: 9066.
- [128] YAO L, GUI W, ZHOU X, *et al.* Bright lead-free $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskite scintillators for thermal neutron detection. *Materials Advances*, 2023, **4(17)**: 3714.
- [129] LIAN L, QI W, DING H, *et al.* Highly luminescent zero-dimensional lead-free manganese halides for β -ray scintillation. *Nano Research*, 2022, **15(9)**: 8486.
- [130] WEI C H, DONG S, XU Z, *et al.* Controllable multi-exciton zero-dimensional antimony-based metal halides for white-light emission and β -ray detection. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63(51)**: e2024122.