

DOI:10.16136/j.joel.2022.02.0265

基于非铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁体的 X 射线成像研究

周昶¹, 安康², 何鹏^{1,2*}, 周佳儿¹, 冯鹏^{1,2}, 唐孝生¹

(1. 重庆大学 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044; 2. 重庆大学 工业 CT 无损检测教育部工程研究中心, 重庆 400044)

摘要:最近报道的卤化物钙钛矿具有光致发光量子产率高、发射带窄的特性,可作为一种新型 X 射线探测材料,但仍存在光和热稳定性低、铅毒性等问题。本文研究一种低温溶液法制备的无机非铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料,分析其在 X 射线辐射下的发光特性,并探究不同厚度 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料的转换效率与 X 射线源管电压之间的关系。在成像实验中,本文设计一种高效的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料闪烁体转换屏,研制基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料闪烁体转换屏的 X 射线成像系统,分别对剃须刀刀片和蜗牛壳进行 X 射线成像。实验结果表明:在 X 射线辐射下钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的发射峰在波长为 460 nm 时达到峰值;在厚度为 0.30—0.50 mm 时, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料转换效率较高;成像结果显示图像轮廓清晰、物体内部结构层次分明。研究表明:非铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料可以作为一种新型闪烁体,在 X 射线探测与成像方面有着巨大的应用潜力。

关键词:成像系统; 钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$; X 射线探测; 闪烁体; 纳米晶材料

中图分类号: O434 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2022)02-203-05

X-ray imaging application of lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ scintillator

ZHOU Chang¹, AN Kang², HE Peng^{1,2*}, ZHOU Jiaer¹, FENG Peng^{1,2}, TANG Xiaosheng¹

(1. Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Engineering Research Center of Industrial Computed Tomography Nondestructive Testing, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Halide perovskites have properties of high photoluminescence quantum yield and narrow emission band, which can be used as a new X-ray detection material recently. But it also has problems of low light and thermal stability and lead toxicity. Here, we report an inorganic lead-free perovskite nanocrystal material of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ prepared by using a solution method. Under X-ray radiation, we analyze its luminescence characteristics and explore the relationship between the conversion efficiency of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystal materials in different thicknesses and the X-ray source tube voltage. In the imaging experiment, we design an efficient $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ material scintillator conversion screen, then develop an X-ray imaging system based on it. Finally, we perform X-ray imaging of the razor blade and the snail shell respectively. The experimental results show that the emission peak of perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ reaches its peak at a wavelength of 460 nm under X-ray radiation; when the thickness is 0.30—0.50 mm, the conversion efficiency of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ material is higher; the imaging results show that the image outline is clear and the internal structure of the object structured. Our results show that the lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystal material can be used as a new type of scintillator, which has huge application potential in X-ray detection

* E-mail: penghe@cqu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-09 修订日期: 2021-05-28

基金项目: 国家重点科研计划(2018YFB2200500)、国家自然科学基金(61975023, 61674023)、重庆市自然科学基金(cstc2020jcyj-msxmX0553)和中央高校基金基本科研业务费项目(2019CDYGYB019)资助项目

and imaging.

Key words: imaging system; perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$; X-ray detection; scintillator; nanocrystal material

1 引 言

X 射线成像技术作为一种医学影像手段,在疾病诊断方面发挥着举足轻重的作用。目前成像方式主要有直接探测成像和间接探测成像两种^[1,2],其中间接探测成像主要是依靠闪烁体进行成像。常用的闪烁体材料主要有碘化铯掺杂铊(CsI:Tl)、碘化钠掺杂铊(NaI:Tl)、硅酸钇铈掺杂铈(LYSO:Ce)等,这些传统闪烁体材料具有较高的发光效率和较短的衰减时间,但其辐射发光很难在可见光谱中调节^[3,4]。而且这些闪烁体材料通常需要在高温下结晶合成,存在着制备工艺复杂、制备时间较长的缺陷^[5-7]。

全无机卤化铅钙钛矿(CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$))材料具有制备简单、响应速度快和空间分辨率好等优势,可以作为一种新型 X 射线探测材料^[8]。WANG 等^[9]研究在室温下制备 CsPbBr_3 纳米片,其光致发光量子产率可达 63%。但含铅钙钛矿材料也存在光和热稳定性较低、铅毒性的问题,这极大地限制了它们在医学成像领域的应用^[10-12]。因此,一种新型无机钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料,具有无毒、稳定性高的特点,能够用于 X 射线探测与成像。最新报道,LIAN 等^[13]研究发现在 X 射线辐射下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料的光子转换效率较高。YUAN^[14]研究表明在钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 制备过程中加入 Tl 元素,能使 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料在 X 射线辐射下具备更高的能量分辨率。

本文研究了用低温溶液法制备的非铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料在 X 射线辐射下的发光特性,并分析不同厚度 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料的转换效率与 X 射线源管电压之间的关系。与此同时,在成像实验中,设计一种新型、高效的闪烁体转换屏,即在光纤面板上制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 涂层,并研制基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁体转换屏的探测系统进行 X 射线探测与成像实验。

2 原理与方法

2.1 钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料制备

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 作为一种无机非铅钙钛矿材料,具有斯托克斯位移大的特点^[11]。当钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 受到 X 射线辐射时,电子吸收光能并从基态跃迁到激发态,然后又返回基态并发射出光子。

实验采用低温溶液法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料,通过混合、搅拌、离心、振荡及干燥等步骤处理

后,最终形成粉末状的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料。此制备方法具有成本低、制备工艺简单的特点,制备出来的钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料具有无毒的特性。此外,将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料直接裸露在空气环境中 9 个月,其发光特性保持不变,证明了钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料具有很高的稳定性。

制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料有着正交晶系的空间结构群^[15,16]。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料特征图如图 1 所示。图 1(a)为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶的晶体结构,其中绿色球体表示 Cs^+ 离子、蓝色球体表示 Cu^+ 离子、紫色球体表示 I^- 离子。从图中可知在 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶的晶体结构中, $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ 由一个四面体和三角形平面卤化铜单元组成,周围被 Cs^+ 包围。使用扫描电子显微镜获得 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶的图像如图 1(b)所示,可以看出 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶是由尺寸均匀的颗粒组成。图 1(c)为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱,可以得出制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶的衍射峰与其 XRD 标准卡片 # 790333 的衍射峰是一致的。

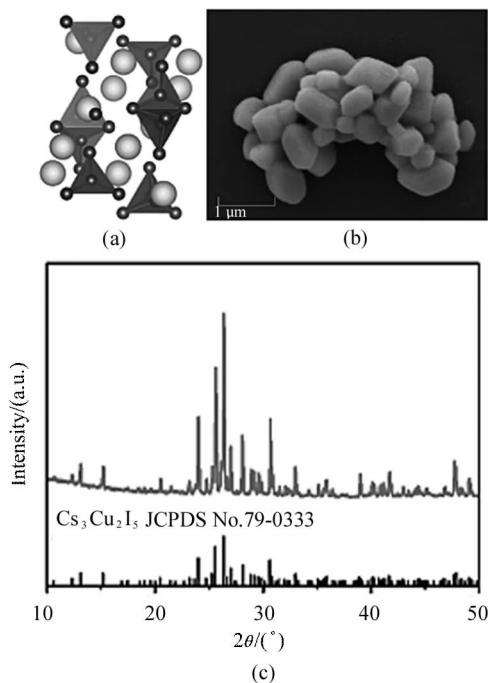


图 1 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料特性图:

(a) 晶体结构图; (b) 扫描电镜图像; (c) XRD 图谱

Fig. 1 Characteristic diagram of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystal material; (a) Crystal structure diagram;

(b) scanning electron microscope images; (c) XRD spectra

对制备的钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料在荧光和

自然光照射下的图像如图 2 所示。图 2(a) 是 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料在波长为 254 nm 的紫外光照射下的发光特性图,可以看出发出强蓝光,图 2(b)是自然光照射下的成品图,可以看出显白色和不透明。

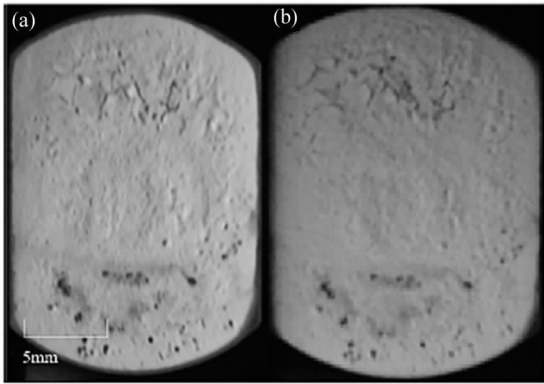


图 2 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料在荧光和自然光照射下的图像:
(a)紫外光照射;(b)自然光照射

Fig. 2 Images of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ material under fluorescence and natural light: (a) Fluorescent irradiation; (b) Natural light

2.2 X 射线辐照发光特性测试

在 X 射线辐射下,实验选用光谱仪探测 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料发光特性。为了屏蔽可见光,将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料放在一个暗室中,并通过光纤探头感光。暗室是以黑色尼龙为原材料,通过 3D 打印技术制作而成。X 射线光谱探测系统实物图如图 3 所示,在 X 射线辐射下,钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 将 X 射线转换成可见光,并由光纤传输到光谱仪。最终,光谱仪测得可见光光谱。

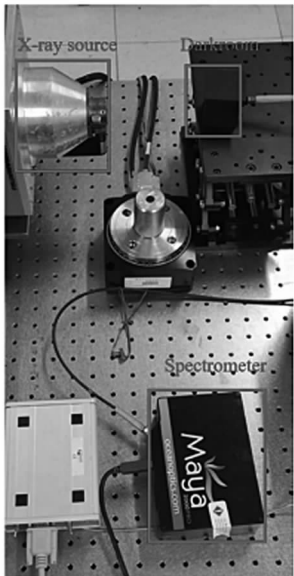


图 3 X 射线光谱探测系统实物图

Fig. 3 Physical images of X-ray spectrum detection system

实验中,光谱仪器采用海洋光学公司生产的 Maya2000 Pro 光谱仪。它具有较高的灵敏度,可探测波长范围从 165 nm 到 1100 nm 的光波。X 射线源选用日本滨松公司生产的钨靶 L10321 X 光源,其管电压工作范围为 40—100 kV,管电流工作范围为 10—200 μA ,最大输出功率为 20 W。

2.3 X 射线成像系统

为了进行 X 射线成像研究,本文设计一种高效的闪烁体转换屏。首先将制成的粉末状 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 溶于异丙醇液体中,并将混合后的溶液滴在光纤面板上,40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥后在光纤面板上形成一层 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的涂层。

然后研制基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁体转换屏的高分辨率 X 射线成像系统。图像传感器采用 Truesense 公司生产的全帧型面阵 CCD 芯片 KAF-16803,它的分辨率可达 4000×4000 pixels 阵列,并将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁体转换屏紧贴其上。信号处理电路的核心采用 ALTERA 公司生产的 EP3C5E144I7 FPGA,模数转换器采用 Wolfson 公司生产的 WM8214A/D 芯片。

X 射线成像系统原理图如图 4 所示。X 射线束穿透待测物体后,被 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁体转换屏所接收,并将 X 射线转换成可见光,通过 CCD 探测器将可见光信号转换成电信号。

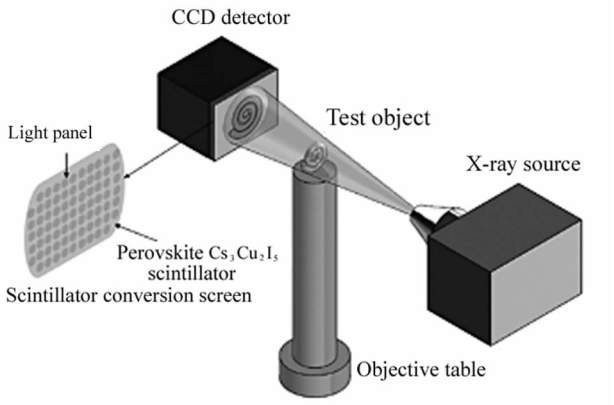


图 4 X 射线成像系统原理图

Fig. 4 Schematic diagram of X-ray imaging system

3 实验结果与分析

3.1 光谱探测分析

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料在 X 射线辐射下,其电子从基态跃迁到激发态,随后又返回基态并发射出光子。通过光谱仪对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料发出的可见光进行探测,实验中设置射线源的管电流为 100 μA 、管电压为 100 kV,测得的透过钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶的可见光光谱图如图 5 所示。从图中可知,在 X

射线辐射下,钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料的发射峰在波长为 460 nm 时到达峰值。

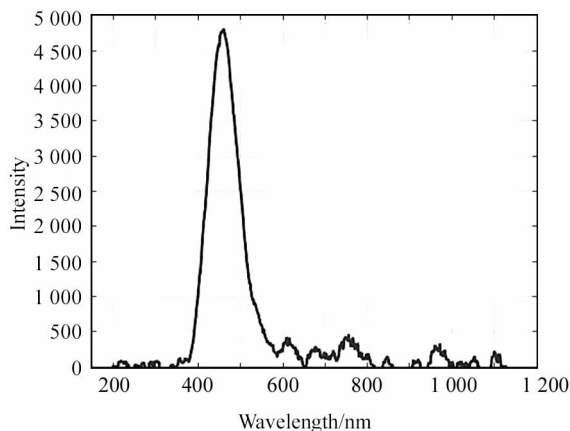


图5 透过钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶的可见光光谱图

Fig. 5 Visible light spectrum through perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystal

3.2 不同厚度材料的转换效率分析

为了分析不同厚度 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料与其射线转换效率之间的关系,设计一个高度均匀变化的楔形卡槽。楔形卡槽使用聚乳酸(Polylactic Acid)材料,简称 PLA,通过 3D 打印制作而成,楔形卡槽示意图如图 6 所示。将楔形卡槽紧贴在光纤面板上,并在卡槽内部滴入溶有钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的溶液,最终形成厚度从 0 到 0.7 mm 均匀变化的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的涂层。

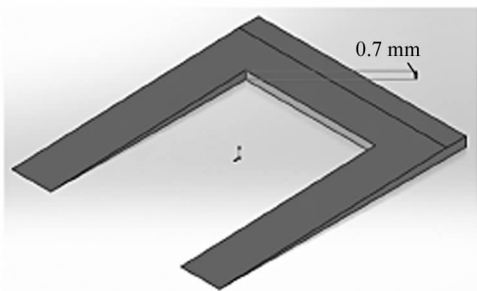


图6 楔形卡槽示意图

Fig. 6 Schematic diagram of wedge card slot

实验中,设置射线源的管电流为 $100\ \mu\text{A}$,管电压分别为 50、100 kV,测得 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料的发光量与其厚度之间的关系如图 7 所示。从图 7 可知在管电流不变的情况下, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料的发光量随着管电压的增大而增多,其中,在厚度范围为 0.30—0.50 mm 时,其发光量较高。这表明了在厚度范围为 0.30—0.50 mm 时, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料对 X 射线的转换效率较高。

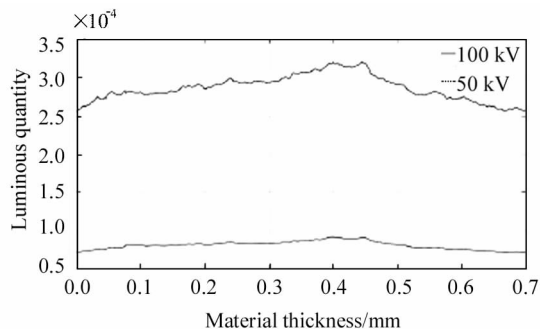


图7 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料的发光量与其厚度之间的关系

Fig. 7 The relationship between the luminous quantity and the thickness of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$

3.3 X 射线成像实验

在成像实验中,制备一个厚度为 0.40 mm 的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料闪烁体转换屏,并利用研制的 X 射线探测器进行成像。设置射线源的管电流为 $100\ \mu\text{A}$,管电压为 100 kV。

首先,选用剃须刀刀片进行成像实验,以分析钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的成像效果,剃须刀刀片成像实验结果如图 8 所示。从图像中可以看出剃须刀刀片的轮廓清晰。

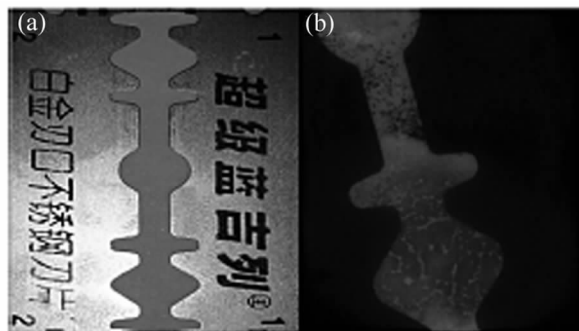


图8 剃须刀刀片成像实验结果:(a) 实物图;(b) 投影图

Fig. 8 Imaging experiment results of a razor blade;

(a) Physical images; (b) Projection images

其次,对蜗牛壳进行成像,以观察物体的内部结构成像情况,蜗牛壳成像实验结果如图 9 所示。从

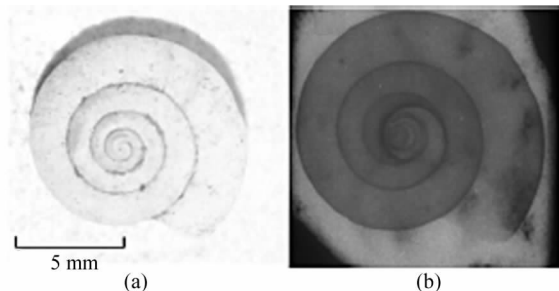


图9 蜗牛壳成像实验结果:(a) 实物图;(b) 投影图

Fig. 9 Imaging experiment results of a snail shell;

(a) Physical images; (b) Projection images

图像中可以看出蜗牛壳的形状比较清晰,内部结构层次分明。

4 结 论

本文针对传统 X 射线闪烁体材料和卤化铅钙钛矿材料在 X 射线探测方面存在的不足,研究一种低温溶液法制备的无机非铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料,此材料具有较高的稳定性和转换效率,可作为一种新型的 X 射线探测材料。

通过实验研究,在 X 射线辐射下钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的发射峰在波长为 460 nm 时到达峰值, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料在厚度为 0.30—0.50 mm 时,其转换效率较高。通过设计一种高效的闪烁体转换屏,利用研制基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁体转换屏的 X 射线成像系统,获得物体轮廓清晰、内部结构层次分明的图像。由于材料制备完全靠人工,导致实验图像存在亮暗不均的现象,后期可以采用图像处理手段进行修正。最终实验结果表明:非铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料具有稳定性高、转换效率高的特点,在 X 射线探测与成像方面有着巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] YUAN Z, ZHOU C K, TIAN Y, et al. Onedimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14051.
- [2] PAN W C, WU H D, LUO J J, et al. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(11): 726-732.
- [3] CHEN Q S, WU J, OU X Y, et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators[J]. *Nature*, 2018, 561(7721): 88-93.
- [4] ZHANG Y H, SUN R J, QI X Y, et al. Metal halide perovskite nanosheet for X-ray high-resolution scintillation imaging screens[J]. *ACS NANO*, 2019, 13(2): 2520-2525.
- [5] LIN R C, GUO Q L, ZHU Q, et al. All-inorganic CsCu_2I_3 single crystal with high-PLQY (approximate to 15.7%) intrinsic white-light emission via strongly localized 1D excitonic recombination[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46): 1905079.
- [6] FENG X L, ZHANG X, JI J C, et al. Study on absorption characteristics of perovskite materials based on nanocone structure[J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2020, 31(3): 293-298.
- [7] WEI H T, HUANG J S. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1066.
- [8] WEI W, ZHANG Y, XU Q, et al. Monolithic integration of hybrid perovskite single crystals with heterogenous substrate for highly sensitive X-ray imaging[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(5): 315.
- [9] WANG L L, FU K F, SUN R J, et al. Ultra-stable CsPbBr_3 perovskite nanosheets for X-ray imaging screen[J]. *Nano-micro Letters*, 2019, 11(1): 52.
- [10] ZHU W J, MA W B, SU Y R, et al. Low-dose real-time X-ray imaging with nontoxic double perovskite scintillators[J]. *Light-Science and Applications*, 2020, 9(1): 112.
- [11] ZHANG F, ZHAO Z H, CHEN B K, et al. Strongly emissive Lead-Free 0D $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskites synthesized by a room temperature solvent evaporation crystallization for down-conversion light-emitting devices and fluorescent inks[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(8): 1901723.
- [12] YANG B, YIN L X, NIU G D. Lead-free halide Rb_2CuBr_3 as sensitive X-ray scintillator[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 1904711.
- [13] LIAN L Y, ZHENG M Y, ZHANG W Z, et al. Efficient and reabsorption-free radioluminescence in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystals with self-trapped excitons[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(11): 2000195.
- [14] YUAN D S. Air-stable bulk halide single-crystal scintillator $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ by melt growth: intrinsic and TI doped with high light yield[J]. *Acs Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12(34): 38333-38340.
- [15] ZHANG Z X, LI C, LU Y, et al. Sensitive deep ultraviolet photodetector and image sensor composed of inorganic lead-free $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskite with wide bandgap[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(18): 5343-5350.
- [16] SHRESTHA S, FISCHER R, MATT G J, et al. High-performance direct conversion X-ray detectors based on sintered hybrid lead triiodide perovskite wafers[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(7): 436.

作者简介:

何 鹏 (1984—), 男, 博士, 副教授, 博士生导师。主要从事能谱 CT 成像、新型材料射线探测、机器视觉及人工智能图像识别等领域的研究。