

金属卤化物钙钛矿半导体器件在高能辐射探测中的研究进展与应用*

张至涵¹⁾ 雷雨田^{1†)} 靳志文^{1†)}

1) (兰州大学, 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州理论物理中心, 甘肃省理论物理重点实验室, 量子理论及应用基础教育部重点实验室, 甘肃省量子物理基础学科研究中心, 甘肃, 兰州, 730000)

摘要

高能辐射(包括 α 粒子、 β 粒子、 γ 射线、中子及X射线)的高效探测能力,直接关系到核安全监控、医学影像诊断、高能物理实验、工业无损检测及空间探索等国家战略与民生关键领域的技术水平。近年来,金属卤化物钙钛矿材料因其有效原子序数大、载流子输运性能优异、能带和组分可调、光致发光量子产率高等优势,在高能辐射探测领域展现出巨大的应用潜力。本文基于金属卤化物钙钛矿材料在五类高能辐射探测中取得的最新研究进展,系统综述了钙钛矿半导体器件在上述五个方向的具体应用突破,涵盖了经典三维、二维和其它低维钙钛矿等多种材料体系,总结了当前研究面临的主要挑战,并针对性地提出了若干改进策略与未来发展方向。

关键词: 钙钛矿, 高能辐射探测, 辐射探测器

PACS: 29.40.Wk, 29.40.Mc, 81.05.Fb

基金: 国家自然科学基金(批准号: 52573298, 12374393)、中央高校基本科研业务费(批准号: lzujbky-2024-ey02, lzujbky-2025-ytB02)和甘肃省自然科学基金(批准号: 23JRRA1017, 25JRRA631, 22JR5RA389)资助的课题。

† 通信作者. E-mail: jinzhang@lzu.edu.cn

第一作者. E-mail: zhzhihan2023@lzu.edu.cn

1 引言

高能辐射包括 α 粒子、 β 粒子、 γ 射线、中子及X射线等,这些辐射的能量高、穿透能力强、电离密度大,能够与物质发生复杂的相互作用,产生可探测的

物理信号，在核物理研究、空间科学探测、医学影像诊断、工业无损检测、核安全监控以及国防安全等领域发挥着不可替代的作用^[1,2]。

根据辐射探测方式的不同，钙钛矿高能辐射探测器可分为直接型和间接型（闪烁体型）两大类。在直接探测模式下，高能辐射直接与钙钛矿半导体材料相互作用，通过电离激发产生电子-空穴对，并在外加电场作用下被电极收集，形成电信号。在间接探测模式下，钙钛矿材料作为闪烁体，先将高能辐射转换为紫外或可见光光子，再经过光电探测器转换为电信号。两种探测模式各有优劣。直接探测器结构相对简单、能量分辨率高、响应速度快，器件结构紧凑，但对材料的质量与电极工艺要求更高；间接探测器易于大面积集成、与现有成像系统兼容，但能量分辨率通常低于直接探测器。在实际应用中，可根据具体探测场景来选择或组合使用两种探测模式^[3-6]。

随着核技术的发展与应用，对高能辐射探测技术提出了更高的要求，要实现高灵敏度、高能量分辨率、低检测限、高响应速度、大尺寸制备，还要在高温、高湿、强辐照的环境中能够稳定运行^[7]。传统辐射探测材料，如硅（Si）、锗（Ge）等半导体探测器，虽然具有较高的能量分辨率，但原子序数较低，对高能 γ 射线和中子的探测效率有限^[8]；碲锌镉（CdZnTe, CZT）等化合物半导体探测器虽在 γ 能谱探测中性能优越，但制备工艺复杂、成本较高且难以实现大面积集成^[9]；传统闪烁体材料（如 NaI:Tl、CsI:Tl、BGO 等）可实现大尺寸制备，但存在光产额不足、能量分辨率较低、易潮解等问题^[10]。因此，开发新型辐射探测材料，成为当前高能辐射探测领域的研究重点和挑战。

近年来，金属卤化物钙钛矿（下文简称钙钛矿）作为优异的半导体材料在光电器件和核电子领域备受关注。钙钛矿材料的通用化学式为 ABX_3 ，其中 A 位通常是半径较大的阳离子（FA、MA 或 Cs 等），B 位是半径较小的过渡金属或主族金属阳离子（Pb、Bi 等），X 位为卤素离子（Cl、Br、I 等）或赝卤素离子（SCN⁻、PF₄⁻等）。在该结构中，BX₆ 八面体构成了钙钛矿的骨架结构，B 位金属阳离子的 s/p 轨道与 X 位卤素离子的 p 轨道发生杂化，形成离域化程度较高的能带结构，使载流子具有较小的有效质量和较高的迁移率^[11]。同时，钙钛矿材料中的多数本征缺陷能级多为浅能级，降低了非辐射复合的概率，有利于载流子的长距离输运与收集^[12-15]。基于上述结构与电子特性，钙钛矿材料在高能辐射探测领域展

现出如下优势：（1）钙钛矿材料的有效原子序数（ Z_{eff} ）较大（例如 CsPbBr_3 的 Z_{eff} 约为 68），显著高于 Si（14）和 Ge（32），因而辐射吸收能力更强，并且通过组分调控（如卤素替换、A 位离子替代）可进一步优化其吸收特性。（2）钙钛矿材料的载流子迁移率-寿命积（ $\mu\tau$ 积）大，载流子在复合前能够被有效收集，提高了探测灵敏度和能量分辨率。（3）通过组分和维度调控，可调节禁带宽度、激子结合能、载流子有效质量及发光特性，适配不同的辐射探测场景。（4）与传统 Si、Ge 及 CdZnTe 等半导体材料相比，钙钛矿材料制备工艺更简单，成本更低^[3, 16-18]。

正是基于优异的辐射吸收能力和载流子输运特性，钙钛矿材料近年在辐射探测领域备受关注。基于钙钛矿材料的辐射探测研究开始于 2015 年， MAPbI_3 单晶实现 X 射线的直接探测^[19]。此后，随着高质量钙钛矿单晶和薄膜制备技术的不断成熟，以及缺陷调控、界面工程和器件结构优化等的发展，钙钛矿探测器的性能不断提升，研究范围也逐渐由 X 射线和 γ 射线探测拓展至 α 粒子、 β 粒子及中子等多种辐射类型，形成了直接探测与闪烁体探测两种体系，并在灵敏度、能量分辨率、响应时间等方面展现出显著优势。

本文主要综述了近年来钙钛矿在辐射探测领域的研究进展。首先介绍了五种辐射与钙钛矿作用的机制，接着阐述了辐射探测器件的主要性能指标，并重点综述了近年来钙钛矿材料在不同辐射类型探测中的应用，最后对钙钛矿材料辐射探测方面的发展趋势与未来改进方向进行了展望。

2 探测机制

2.1 α 射线的探测机制

α 粒子是氦原子核，能量高、质量大、电荷高、线性能量传递高。在空气中， α 粒子会与空气原子（如 N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 等）发生散射并造成电离（图 1a），使粒子的能量逐渐衰减。根据信号来源的不同， α 粒子的探测可分为直接探测与间接探测两种方式。在直接探测中（图 1b）， α 粒子进入半导体后，能量损失分为电离能量损失和非电离能量损失两类^[20]。 α 粒子与材料中的价电子发生库仑非弹性散射，把自身能量传递给价电子，产生电子-空穴对，数量与 α 粒子的能量成正比^[21]。如图 1c，在内建电场或反向偏压的条件下，产生的载流子会快速分离、漂移，然后被电极收集起来，形成电信号。通过分析信号强度，可以反推出

α 粒子的能量信息，实现能量分辨探测。间接探测通常利用闪烁体，先将 α 粒子的能量转换为荧光或次级电子，再通过光电探测器读取信号（图 1d）。由于 α 粒子在空气中的射程极短，间接探测在 α 粒子探测中并不常用，仍以直接探测为主。无论是直接探测还是间接探测， α 粒子都会和晶格原子发生弹性碰撞，产生空位、间隙原子和缺陷簇，降低载流子寿命，对器件辐照稳定性产生不利影响。

2.2 β 射线的探测机制

β 粒子是质量极小、带单位电荷的高速电子，在半导体中的输运特点与 α 粒子明显不同。 α 粒子质量更大、电荷数更高，而 β 粒子质量仅为 α 粒子的约 1/7300，在材料中更容易受到原子核和核外电子散射作用的影响，运动轨迹曲折，能量沉积更分散，单位路径上的电离能力比 α 粒子低，但穿透深度更大，因此信号涨落较大，能量展宽更明显。

如图 1e 所示， β 粒子进入半导体材料后，会通过非弹性散射产生多种信号，包括弹性散射、非弹性散射、背散射、韧致辐射，产生二次电子和俄歇电子和特征 X 射线等。从相互作用类型来看， β 粒子在材料中主要经历两类散射过程：一是与原子核发生弹性散射，二是与核外电子发生非弹性散射，这是产生电子-空穴对、实现探测信号的主要机制（见图 1f）。 β 粒子的能量损失主要来自电离能量损失和辐射能量损失（韧致辐射）。与 α 粒子相同， β 粒子也会与材料中价电子发生库仑非弹性散射，产生电子-空穴对，进而实现探测。不同的是， β 粒子质量较小，容易发生多重散射，使运动路径弯曲，在材料表面或界面附近， β 粒子还可能发生背散射，导致能量损失（图 1g）^[22]。

2.3 γ 射线的探测机制

与 α 、 β 粒子不同， γ 光子不带电，通过产生次级带电粒子来实现探测^[3, 23]。如图 1h-i， γ 射线在半导体中的能量沉积主要有光电效应、康普顿散射、电子对效应和瑞利散射四种。前三种机制会发生能量沉积，瑞利散射是相干弹性散射，只改变光子的传播方向，几乎不引起能量损失，也不产生自由电子，对探测信号的影响可以忽略^[4, 24-26]。发生光电效应时， γ 光子与原子内层电子发生相互作用，并且一次性转移全部能量，内层电子脱离原子，成为自由光电子。光电子在半导体晶格中运动时，通过电离周围原子产生大量电子-空穴对，进而实现探测^[26]。康普顿散射是 γ 光子与外层电子发生的非弹性散射。 γ 光子将部分能量传递给电

子，产生康普顿电子，散射光子能量降低，并且改变传播方向^[27]。康普顿电子运动时，同样通过电离产生电子-空穴对。当 γ 光子能量高于 1.022 MeV 时，可发生电子对效应。高能 γ 光子在原子核附近转化为一个电子和一个正电子，光子本身消失。产生的电子和正电子在半导体中运动时，通过电离作用产生大量电子-空穴对；其中正电子最终会与电子发生湮灭，产生两个 γ 光子^[26]。上述三种机制都是通过次级带电粒子在半导体中的电离产生电信号，实现探测。

根据信号产生方式的不同， γ 射线的探测可分为间接探测和直接探测两种路径^[25]（图 1j）。直接探测是 γ 射线和半导体直接发生相互作用，产生次级电子，形成电子-空穴对并被收集为电信号（图 1k）。间接探测是 γ 光子先通过闪烁体转换为可见光或紫外光，再由光电探测器件转换为电信号^[28]（见图 1l）。该方式广泛应用于大面积探测场景，但存在光转换过程中的统计涨落，能量分辨率相对有限。

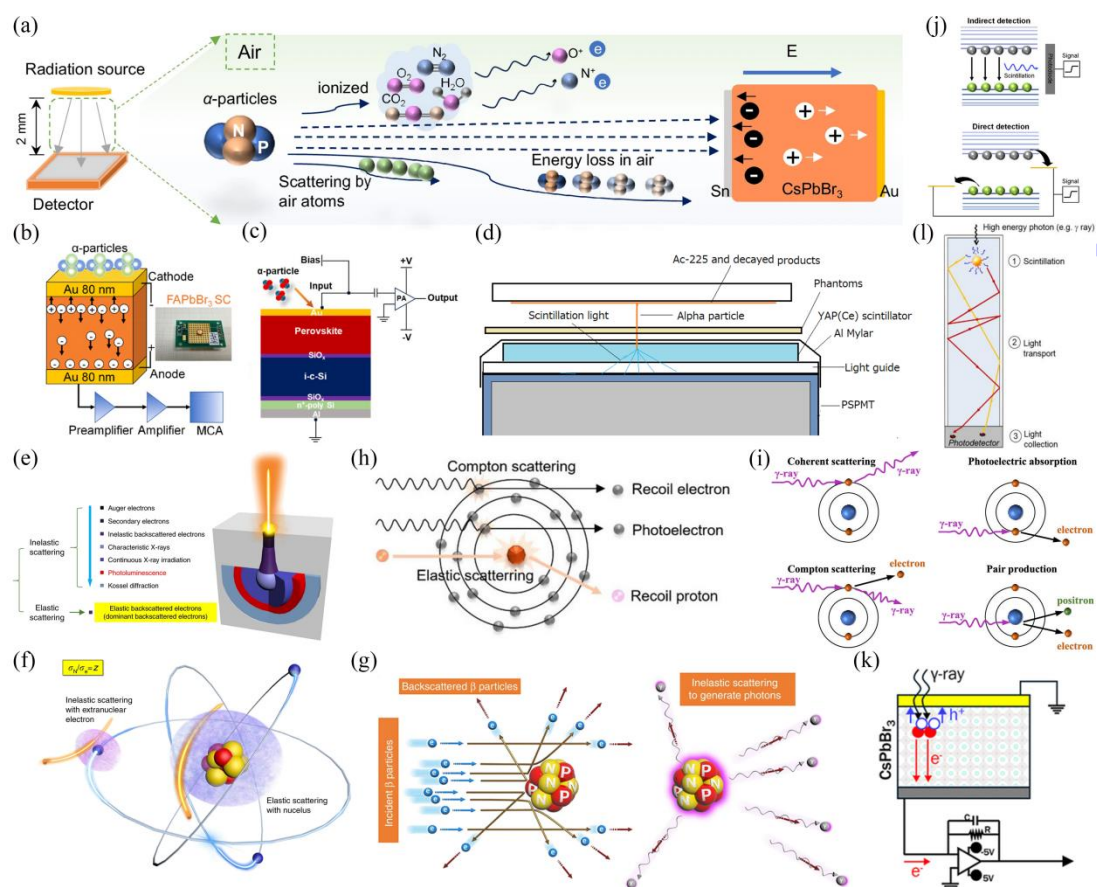


图1 (a) α 粒子在空气中传播时的散射与能量损失示意图^[29]；(b) FAPbBr₃单晶的 α 粒子直接探测系统框图^[30]；(c) 内建电场或反向偏压下用于载流子的收集器件结构^[31]；(d) α 粒子间接探测系统示意图^[32]；(e) β 粒子与固体通过非弹性散射相互作用产生连续信号

的示意图；（f）入射 β 粒子与原子核发生弹性散射以及与核外电子发生非弹性散射的示意图；（g）入射 β 粒子散射的示意图^[22]；（h） γ 光子与探测器之间的相互作用：光电效应、康普顿散射和电子对效应^[24]；（i） γ 射线与探测器之间四种主要相互作用的示意图^[25]；（j）间接探测与直接探测的探测机制^[33]；（k）CsPbBr₃探测器（直接型探测器）示意图^[34]；（l）间接型探测器示意图^[35]

Fig.1. (a) Schematic diagram of scattering and energy loss of α -particles propagating in air^[29]; (b) Block diagram of the direct α -particle detection system based on FAPbBr₃ single crystal^[30]; (c) Device configuration for carrier collection under built-in electric field or reverse bias^[31]; (d) Schematic diagram of the indirect α -particle detection system^[32]; (e) Schematic illustration of sequential signals produced by the interactions between β particles and solids via inelastic scattering; (f) Schematic view of elastic scattering with nucleus and inelastic scattering with extranuclear electrons for incident β particles; (g) Schematic presentation of the scattering events of incident β particles^[22]; (h) Interactions between gamma photons and the detector: photoelectric effect, Compton scattering, and pair production^[24]; (i) Sketch of the four main interactions between γ -rays and the detector^[25]; (j) Detection mechanisms of indirect and direct detection^[33]; (k) Schematic diagram of a CsPbBr₃ detector (direct-type detector)^[34]; (l) Schematic diagram of an indirect-type detector^[35].

2.4 中子射线的探测机制

与 γ 粒子相同，中子也不带电，通过产生次级带电粒子来实现探测^[36,37]，如图 2a-b，从器件角度主要分为无转换层探测与转换层辅助探测两类^[38]。无转换层直接探测靠中子与半导体材料本身的核相互作用；转换层辅助探测机制引入了转换材料，可先把中子转变为带电粒子，进入半导体后即可进行探测。根据能量不同，中子通常分为热中子（能量约 0.025 eV）和快中子（能量通常大于 0.1 MeV），两者的探测机制存在明显差异^[37]。

热中子能量较低，难以通过散射产生足够强的电离信号，因此主要依赖核俘获反应实现探测。被高俘获截面核素（如 ⁶Li、¹⁰B 或 Gd）吸收后，热中子可发生(n,p)、(n, α)等核反应，产生 α 粒子、氚核、质子或内转换电子等次级带电粒子^[39,40]（图 2c）。由于这些反应产物均为高线性能量传递带电粒子，能够在半导体中沉积大量能量，因此可产生较强的探测信号。对于半导体探测器，热中子探测

通常需要引入含 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^{10}\text{B}$ 或 Gd 的转换层，将热中子转换为带电粒子后再被敏感层收集。

快中子的能量远高于热中子，与物质相互作用时以散射过程为主，而不是俘获反应。由于快中子与氢核之间具有较高的能量转移效率，因此最常见的机制是与氢核发生弹性散射产生反冲质子。快中子将部分能量传递给氢核后产生反冲质子，反冲质子作为带电粒子在材料中沉积能量并产生电子-空穴对（见图 2d-e）。快中子还可能与原子核发生非弹性散射，使原子核跃迁至激发态并通过 γ 射线退激发，产生额外背景信号。当快中子能量足够高时，还可直接与半导体晶格中的原子核发生 (n,p) 、 (n,α) 等阈值核反应，产生质子或 α 粒子参与探测，但贡献较小。

无论是热中子的核俘获反应还是快中子的散射与核反应过程，其最终探测机理均依赖于产生的次级带电粒子在半导体中的能量沉积，过程与前述 α 、 β 粒子的探测机制基本相同，主要通过与材料价电子发生库仑相互作用产生电子-空穴对，在外加电场作用下被收集形成电信号，实现对中子辐射的探测^[37]。

2.5 X射线的探测机制

X 射线与 γ 射线一样都属于高能光子，不能直接发生电离，需要依赖次级带电粒子实现探测^[28]。X 射线的探测同样可分为直接型与间接型两种路径^[41,42]（图 2f）。

在直接型探测中，与 γ 射线的探测类似，如图 2g 所示，X 射线可通过光电效应、康普顿散射、电子对效应和瑞利散射沉积能量，并通过产生的次级带电粒子在半导体中电离形成电子-空穴对，进而被收集为电信号^[4]（图 2h-i）。对于高能 X 射线，与半导体作用的最主要机制是康普顿散射。该过程中，X 光子将部分能量传递给反冲电子，自身变为能量较低的散射光子。反冲电子在半导体中运动时，通过电离产生大量电子-空穴对，从而形成可检测的电信号^[43,44]。随着 X 射线能量的升高，光电效应的截面迅速减小，但在高原子序数材料（如 CsPbBr_3 等）中仍保持较高的吸收概率^[45]。发生光电效应时，X 光子几乎将全部的能量一次性传递给光电子，光电子在极短距离内通过电离产生高密度的电子-空穴对，并在一个很小的体积内完成能量沉积，没有多次随机散射过程，统计涨落小，能量分辨率更高^[26,43]。

X 射线也可采用间接型探测方式，先在闪烁体中将 X 射线的能量转换为可

见光或紫外光，再由光电探测器将光信号转化为电信号^[4]（图 2j-k）。这种方法适用于大面积探测，但由于光转换过程中的统计涨落，能量分辨率通常低于直接型探测。

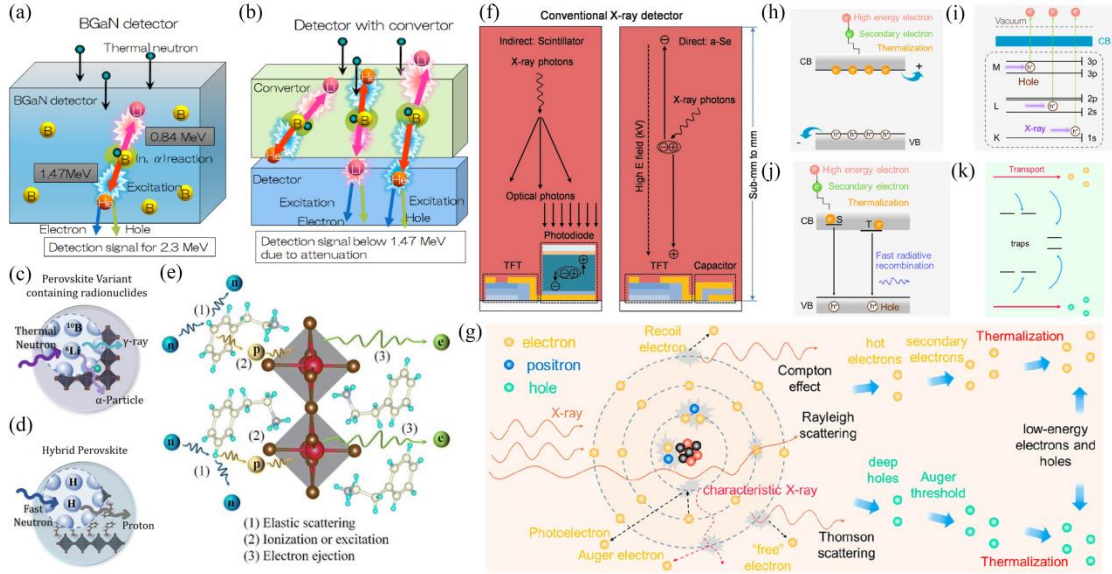


图2 (a) BGaN探测器（无转换层探测器）原理示意图；(b) 有转换层的探测器原理示意图^[38]；(c) 热中子入射到含有放射性核素（如 ^{10}B 和 ^6Li ）的钙钛矿变体材料中，发生核反应，产生 γ 射线和重带电粒子，如 α 粒子^[46]；(d) 快中子入射到杂化钙钛矿材料中，与氢原子相互作用，发生核反冲反应产生质子；(e) $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 快中子探测原理示意图^[47]；(f) 直接型探测法与间接型探测法的对比^[42]；(g) 高能X射线发生能量沉积的方式；(h) 直接型探测的能带图；(i) 高能光子辐照下半导体中电子（ e^- ）-空穴（ h^+ ）产生的机制；(j) 间接探测路径中，电子（ e^- ）和空穴（ h^+ ）向发光中心输运过程的示意图；(k) 高能辐射与钙钛矿之间相互作用过程的基本特征、二次电子的形成过程以及热化过程

[4]

Fig.2. (a) Schematic diagram of the detection principle of a BGaN detector (converter-free detector); (b) Schematic diagram of the detection principle of a detector with a converter layer^[38]; (c) Thermal neutrons incident on variants of perovskite containing radionuclides (e.g., ^{10}B and ^6Li) undergo nuclear reactions, generating γ -rays and heavy charged particles such as α -particles^[46]; (d) Fast neutrons incident on hybrid perovskite interact with hydrogen atoms, resulting in nuclear recoil reactions that produce protons; (e) Schematic diagram of the fast neutron detection principle of $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ ^[47]; (f) Comparison between direct and indirect X-ray detection methods^[42]. (g) Energy deposition mechanisms of high-energy X-rays; (h) Energy band diagram of direct detection; (i)

Mechanism of electron (e^-)-hole (h^+) generation in semiconductors under high-energy photon irradiation; (j) Schematic diagram of the transport process of electrons (e^-) and holes (h^+) toward luminescent centers in an indirect detection pathway; (k) Basic features of interaction processes between high-energy radiation and perovskites, formation process of secondary electrons, and thermalization process^[4].

3 性能指标

3.1 载流子迁移率-寿命乘积 ($\mu\tau$ 积)

载流子迁移率-寿命乘积 ($\mu\tau$ 积) 是表征半导体材料辐射探测能力的关键参数, 定义为载流子迁移率 μ 和载流子寿命 τ 的乘积。^[48] $\mu\tau$ 积越大, 辐射作用后产生的电子-空穴对在复合前能够迁移的有效距离越长, 电荷收集效率 (CCE) 越高, 器件输出的总电荷也就越多。因此, $\mu\tau$ 积会影响信号幅值和能谱峰型。晶体中 $\mu\tau$ 积分布均匀的器件信号涨落更小。影响 $\mu\tau$ 积的因素较多, 主要有陷阱态密度、复合速率、晶体缺陷和离子迁移, 电场强度也会影响 $\mu\tau$ 积的大小。

3.2 灵敏度 (S)

灵敏度描述器件对单位剂量高能辐射信号的响应强度, 能够衡量器件探测弱高能辐射的能力, 定义式为^[43]: $S = \frac{I_{\text{ray}} - I_{\text{dark}}}{DA}$, 其中 I_{dark} 表示暗电流, I_{ray} 是射线照射下的输出电流, D 为辐射剂量率, A 为有效面积。影响灵敏度的因素主要有材料对射线的吸收效率、电荷收集效率和晶体质量。

3.3 能量分辨率 (ER)

能量分辨率指器件区分不同辐射能量的能力, 是能谱分析的基础, 直观体现是能谱中全能峰的尖锐程度。ER 越小, 能量分辨能力越强, 可由以下公式来计算^[49]: $ER = \frac{FWHM}{E} \times 100\%$, 其中, FWHM 是全能峰的半高宽, 反映信号的涨落范围, 涨落越小, FWHM 就越窄; E 为峰值能量。ER 的主要影响因素同样有电荷收集效率和晶体质量。此外, 电子学噪声也是影响器件 ER 的主要因素之一。在没有信号输入时, 自身会产生随机电信号波动, 造成干扰, 使分辨能力降低。

3.4 探测效率 (ϵ)

探测效率决定器件对入射辐射的响应能力,是描述器件将入射辐射粒子转化为可记录的电信号能力的物理量。器件的 ε 可由以下公式来计算^[50]: $\varepsilon_{in} = \frac{C_R}{C_i}$, ε_{in} 为固有探测效率, C_R 为探测器实际记录的粒子数, C_i 为实际入射到探测器灵敏区的粒子总数。粒子进入器件后的物理过程为: 粒子入射→与探测器材料相互作用→能量沉积→产生次级粒子→信号收集与识别→有效计数, 在每个环节均可能发生能量损失。影响器件探测效率的因素有 $\mu\tau$ 积、材料原子序数、器件尺寸和辐射的能量与类型等。

3.5 响应时间

响应时间用于描述探测器对入射辐射信号产生电学响应的快慢,是探测器对入射辐射产生电信号并恢复至初始状态所需的时间。响应时间越短,说明探测器能够更快地完成载流子的产生、输运和收集,更适用于高速辐射成像。响应时间分为上升时间和下降时间两部分,上升时间为输出信号由稳态值的 10% 增加到 90% 所需的时间,下降时间为信号由 90% 衰减到 10% 所需的时间。载流子的渡越时间可表示为^[51]: $t_{tr} = \frac{L^2}{\mu V}$, 其中, L 是器件厚度, μ 是载流子迁移率, V 是外加偏压。该公式表明,提高迁移率或增大偏压均可以缩短载流子渡越时间,提升器件响应速度。器件的响应时间还受陷阱态与缺陷密度的影响。材料中的缺陷、杂质和晶界会形成陷阱态,俘获载流子,需要经过一定时间才能重新释放,从而延长响应时间。

4 钙钛矿在辐射探测领域的应用

金属卤化物钙钛矿因组成丰富、晶体结构可调以及具有优异的光电性能,已发展形成多个具有代表性的材料体系。目前,应用于高能辐射探测领域的钙钛矿材料主要包括经典三维钙钛矿单晶、二维钙钛矿以及其它低维钙钛矿。表 1 对上述三类典型材料进行了分类总结。需要指出的是,上述分类在实际材料中存在一定交叉。下文将按照不同高能辐射类型,结合上述三类典型材料体系,对金属卤化物钙钛矿半导体器件在 α 粒子、 β 粒子、 γ 射线、中子及 X 射线探测中的研究进展与应用进行系统综述。

表 1 金属卤化物钙钛矿材料体系分类及其在高能辐射探测中的应用特点

Table 1. Classification of metal halide perovskite material systems and their characteristics for high-energy radiation detection.

材料体系	代表材料	结构特征	优势	高能辐射探测应用
经典三维钙钛矿	CsPbX ₃ 、MAPbX ₃ 、FAPbX ₃ 等	三维 ABX ₃ 连续八面体结构，载流子迁移率高、扩散长度长	$\mu\tau$ 积高、缺陷密度低、能量分辨率高	X 射线、 γ 射线、 α 粒子、 β 粒子
二维钙钛矿	A ₂ PbX ₄ 、APbX ₄ (A 代表一价或二价尺寸较大的有机胺阳离子)	层状结构，具有量子限域效应	稳定性高、暗电流低、可实现自驱动探测	X 射线、中子探测、柔性探测、自驱动探测
其它低维钙钛矿	包含各类零维或一维结构，没有统一的结结构组成式	无机骨架呈一维链状或孤立存在，结构组成容易调控	可溶液加工、结构可调性高、光电性能优异	在 X 射线、中子探测(有机阳离子含氢多)

4.1 高能 α 射线的探测

高能 α 射线射程短，电离密度和辐射损伤风险较高，对探测器性能提出了较高的要求。传统 α 射线探测器存在能量分辨率落后、能量损失大、毒性大等问题，而钙钛矿材料原子序数和载流子迁移率相对较高，带隙可调，在 高能 α 射线探测领域优势显著^[52, 53]。钙钛矿材料对 α 粒子的探测可追溯到 2018 年前后 CsPbBr₃ 单晶辐射探测研究，利用 ²⁴¹Am 放射源开展器件性能测试^[54]。其中涉及到了 α 粒子辐射环境，但主要研究对象为 γ 射线的探测性能，未将 α 粒子探测作为独立研究方向进行系统分析。2017 年，研究人员在 MAPbBr₃ 体系中实现了 α 粒子的初步探测响应^[55]，随后于 2019 年，在 CsPbBr₃ 单晶器件中实现了 α 粒子的能谱分辨测量^[56]，但存在电荷收集效率低、信号幅度小、暗电流大、能谱峰展宽等问题。

CsPbBr₃ 是目前研究较成熟的钙钛矿材料，它由[PbBr₆]⁴⁻八面体构成，八面体间隙被 Cs⁺离子占据,三维网络结构稳定^[57]。如图 3a，Zhang 等通过机械研磨、机械抛光等方法，减薄去除了 CsPbBr₃ 晶体表面的 CsPb₂Br₅ 缺陷，并改进了肖特基电极的结构^[29]。钙钛矿 α 探测器在偏压为 100 V 时的能量分辨率提高至 1.1%，接近商用 CdZnTe (~0.6%) 和金刚石 (~0.3%)，且器件暗电流较小，在连续辐照测试和长期储存测试中均表现良好。在器件结构优化不断提升探测性能的基础

上,研究者进一步从晶体生长和表面缺陷调控入手,以降低陷阱态密度并改善载流子输运性能。Yue 等采用空间限域逆温结晶法(ITC)生长 CsPbBr₃ 单晶,并通过 PEAI(苯乙基碘化铵)溶液浸泡处理,在晶体表面形成纳米级二维(PEA)₂PbI₄ 钝化层^[58],使得能量分辨率从 25.6%优化至 13.2%。

另外,研究者拓展了也不同晶体形态及材料体系,以探索兼具高性能、低成本与大面积制备潜力的新型钙钛矿探测材料。Li 等通过在 TOPCON 结构的硅基底上集成多晶钙钛矿(MAPbI₃)厚膜(图 3b),首次实现了基于多晶钙钛矿活性层的 α 粒子能谱测量,证明多晶钙钛矿在低成本、大面积 α 探测器中同样具有潜力^[31]。除晶体形态优化外,研究人员进一步将材料设计拓展至组分工程,通过 A 位阳离子替换调控晶体结构、降低晶格应变并改善载流子输运性能。Jayarathne 等引入磺酸型两性离子配体 DPSI,采用改进的升温程序,获得了低应变的 FAPbBr₃ 单晶(图 3c-h)^[59]。这些器件实现了 190 cm²/V·s 的空穴迁移率和 2.7×10^{-3} cm²/V 的 $\mu\tau$ 积,对 5.49 MeV 的 α 粒子的能量分辨率达到了 10.5%。在此基础上,研究人员开始将体系拓展至(PEA)₂PbI₄ 等其他铅卤钙钛矿材料。除 MAPbI₃、FAPbBr₃ 等三维钙钛矿材料优化外,研究人员将研究范围拓展至二维钙钛矿体系,探索其在高性能 α 探测器中的应用潜力。Yang 等生长出目前尺寸最大的二维钙钛矿单晶(PEA)₂PbI₄(图 3j-k),脉冲峰通道数达到 878,是商用塑料闪烁体 EJ200 的 9 倍,在 α 射线激发下,衰减时间仅 3.84 ns^[60]。研究人员将这一优异性能归因于二维钙钛矿的量子限域效应:电子-空穴波函数高度重叠,激子结合能大,辐射复合效率高。在实际应用中,钙钛矿还可通过与聚合物复合,实现柔性可弯曲、可大面积制备、低成本的 α 探测器。

通过器件结构设计也是实现 α 粒子探测性能的有效手段。例如,Chhangani 等制备了 CsPbBr₃/聚苯乙烯(PS)复合薄膜(图 3i),最小可探测活度达到了 0.289 Bq,在核污染现场检测、环境监测等场景中应用潜力巨大^[61]。此外,Zhang 等设计了 Ti/Ni/CsPbBr₃/Ni/Ti 多层结构,实现了 5.70%的能量分辨率和 6.4×10^{-3} cm²/V 的 $\mu\tau$ 积^[62]。此方法较为简单,重复性好,为钙钛矿高能 α 射线探测器的工程化制备提供了新的思路。

综上所述,钙钛矿材料在高能 α 射线探测领域已取得显著进展。研究工作已从早期 CsPbBr₃ 单晶器件的初步响应验证,逐步发展到高能量分辨率、高稳定性

和低暗电流的探测器，材料体系也进一步拓展至 FAPbBr_3 、多晶 MAPbI_3 及二维 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 等多种钙钛矿。通过缺陷钝化、晶体质量优化、组分调控及器件结构设计等策略，能量分辨率、电荷收集效率和稳定性都得到了提升，部分性能已接近传统商用半导体探测器的水平。总体来看，钙钛矿材料兼具优异的辐射响应特性和良好的可加工性，有望成为下一代高性能 α 射线探测器的重要候选材料，但其长期稳定性和工程化制备水平仍有待进一步提升。

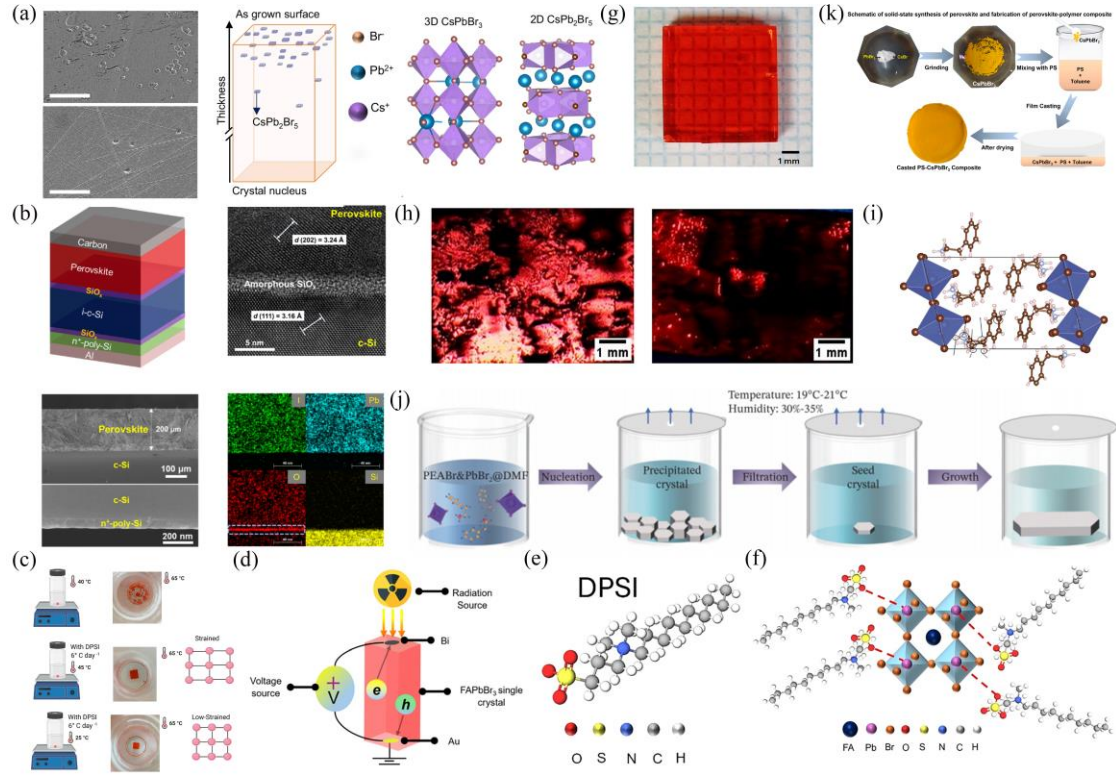


图3 (a) 不同晶体厚度下的 CsPb_2Br_5 相缺陷和 CsPbBr_3 与 CsPb_2Br_5 的结构对比图^[29]；(b) TOPCON结构硅基集成金属卤化物钙钛矿探测器的器件架构示意、截面形貌、高分辨透射电镜晶格像及界面元素能谱分布表征^[31]；(c) FBP单晶生长设备的示意图；(d) FBP单晶钙钛矿闪烁体探测器结构图；(e) DPSI两性离子的分子结构；(f) FBP钙钛矿的晶体结构以及DPSI与钙钛矿的相互作用；(g) 使用DPSI生长的抛光后的FPB单晶；(h) DPSI单晶的偏振光显微镜 (PLM) 图像和DPSI:LS单晶的PLM图像^[59]；(i) $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 的晶胞结构；(j) $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 单晶的成核控制型单晶生长过程示意图^[60]；(k) 由各组份固态合成 CsPbBr_3 及制备自立式PS- CsPbBr_3 复合薄膜的示意流程^[61]

Fig.3. (a) The CsPb_2Br_5 phase defects at different crystal thicknesses and The structure of CsPbBr_3 and CsPb_2Br_5 ^[29]; (b) Device schematic, cross-sectional SEM, HR-TEM lattice image, and EDS elemental mapping of TOPCON-silicon-based integrated metal halide perovskite detectors^[31]; (c)

A schematic diagram of the crystal growth setup; (d) The overall FPB SC device structure; (e) Molecular structure of the DPSI zwitterion; (f) The crystal structure of the FPB perovskite and the interaction of the DPSI with the perovskite; (g) A polished FPB SC grown with the DPSI additive; (h) PLM image of the DPSI SC. and PLM image of the DPSI:LS SC^[59]; (i) Crystal unit cell structure of (PEA)₂PbI₄. (j) Schematic diagram of the nucleation-controlled single crystal growth process of (PEA)₂PbI₄^[60]; (k) Schematic representation of the solid-state synthesis of CsPbBr₃ from its constituents and the fabrication of free-standing PS-CsPbBr₃ composite films^[61].

4.2 高能 β 射线的探测

与 α 粒子相比, β 粒子的电离能力较弱, 但穿透能力更强^[63]。在 高能 β 射线的探测中, 材料选择需要兼顾探测效率和背景噪声。近年来, 钙钛矿材料, 特别是二维有机-无机杂化钙钛矿展现出一定优势。

目前, 钙钛矿在 高能 β 射线探测中的研究主要集中在闪烁体机制。Yu 等首次系统报道了二维卤化物钙钛矿 $\text{STA}_2\text{PbBr}_2\text{:Mn}$ 在 β 射线探测中的应用, 实现了钙钛矿 β 射线的空间分辨成像 (图 4a-b), Mn^{2+} 掺杂将材料的光致发光量子效率 (PLQY) 从纯相的 < 8% 提升至 49 – 61%, β 射线激发下的闪烁发光强度也大幅增强^[22]。该材料的热分解温度达到了 300°C 以上, 远高于商业化塑料闪烁体的 70 – 105°C, 辐射硬度达到 10 kGy, 在累计辐照后, 未观察到明显的功能衰减或滞后现象。该材料还支持低成本的水相合成 (图 4c), 有超疏水特性 (接触角 $115 \pm 0.5^\circ$) (图 4d), 可在水中长时间浸泡 120 分钟而不发生性能衰减。上述结果验证了二维钙钛矿在 β 射线探测中的应用可行性。

在此基础上, 研究人员还探究了不同链长二维钙钛矿对 β 射线探测性能的影响。结果表明, 随着有机链长增加, 层间距增大, 材料疏水性和 β 粒子响应信号都显著提高, 为二维钙钛矿的材料设计提供了思路, 可选择长链有机阳离子体系来提升探测性能^[22]。

4.3 高能 γ 射线的探测

高能 γ 射线的穿透能力比 β 射线更强, 但相互作用概率较低, 需要探测材料具备高电荷收集效率和高 $\mu\tau$ 积。钙钛矿材料用于 γ 射线探测, 有原子序数高、可低成本大规模制备、载流子输运性能好等优势。2016 年, 研究人员首次采用 MAPbI_3 与 FAPbI_3 单晶实现了室温条件下 γ 射线直接探测^[64]。虽然器件存在暗电

流较大、能量分辨率不够高、响应漂移等问题，但初步证明了钙钛矿晶体可用于 γ 射线的探测。2018 年，研究人员通过优化的 Bridgman 熔体法，避免了溶液法中溶剂引入的杂质污染；采用了非对称金属电极构型，有效阻挡了空穴从电极注入晶体内部，从此， CsPbBr_3 单晶实现了对 γ 射线能谱分辨的突破，钙钛矿材料成为具有能谱解析能力的 γ 射线探测器^[54]。进一步，研究人员继续改进了 Bridgman 熔体法，制备出高质量的 CsPbBr_3 单晶，并通过 DMSO 化学-机械抛光（CMP）显著降低表面粗糙度，使电荷收集更加均匀。该器件在 511 keV (^{22}Na) 处的能量分辨率达到 0.93%，已经接近商用 CdZnTe 半导体探测器水平（约 0.5–1.5%），显著优于传统 NaI(Tl) 闪烁体（7%~10%）。在成像方面，Shen 等报道的基于 CsPbBr_3 单晶的像素化 γ 射线探测器，实现了单光子 γ 射线成像（图 4e），是的钙钛矿 γ 射线探测器有望走向实际应用^[65]。

随着研究的不断深入，研究人员进一步关注了铅基钙钛矿探测器中离子迁移、缺陷态以及长期辐照稳定性等问题。Br 空位被认为是影响溴化物钙钛矿 γ 射线探测性能的重要缺陷来源，会导致电子陷阱形成、电荷复合增强以及能谱分辨率下降。为此，Li 等以 FAPbBr_3 单晶为研究对象，通过 Br_2 缺陷修复和短时间电场预偏压处理，有效降低了 Br 空位缺陷密度并改善了载流子输运性能^[66]。研究表明，优化后的 FAPbBr_3 单晶电子迁移率提升至 $267 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，电荷收集效率达到 99.8%，在 662 keV (^{137}Cs) γ 射线下，实现了 0.7% 的能量分辨率，已接近商用 CdZnTe 探测器水平。为了解决铅基钙钛矿材料的毒性问题，研究人员也将无铅双钙钛矿材料应用于 γ 射线探测领域。其中， $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 有较高的稳定性、电阻率、光子吸收能力和较低的离子迁移率。研究人员基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿单晶实现了 γ 射线探测与能谱测量^[67]。通过调控 Bi 元素比例，降低了深能级陷阱态密度，使材料的 $\mu\tau$ 积达到 $1.47 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ ，在 59.5 keV (^{241}Am) γ 射线照射下，器件的能量分辨率达到了 13.91%，实现了对 γ 光子的直接响应与能谱探测。该研究表明，无铅双钙钛矿能够用于高能 γ 射线探测，具备进一步发展为高性能、低毒性 γ 能谱探测器的潜力。

除直接探测外，二维层状钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 具有强量子限域效应和介电限域效应，可以实现脉冲形状甄别，因而可作为 γ 射线闪烁探测材料。Li 等研究了 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ （图 4g）对不同粒子的响应差异，根据衰减时间的不同，实现了 α

射线和 γ 射线的甄别（图 4h）以及中子射线和 γ 射线的甄别^[68]（如图 4i）。无铅钙钛矿闪烁体近年来也受到广泛关注。Park 等研究的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料（图 4j），在 γ 射线激发下，光产额约为 2.9×10^4 ph/MeV，能量分辨率为 9.2%（ ^{137}Cs ，662keV），性能已接近传统无机闪烁体（如 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 和 $\text{CsI}(\text{Tl})$ ）^[69]。在 Park 等工作的基础上，Stand 等通过 ^6Li 掺杂和 Tl 掺杂（见图 4k-l），进一步提高了零维 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁体的性能，实现了该材料体系的热中子与 γ 射线双模探测^[70]。Tl 掺杂后，材料的光产额显著提高，达到 $6.2 - 6.6 \times 10^4$ ph/MeV，能量分辨率为 3.5%，超过 Park 等报道的未掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ （光产额 2.9×10^4 ph/MeV，能量分辨率 9.2%），也优于商业化 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 闪烁体（能量分辨率为 7%~10%）。

综上所述，钙钛矿材料在高能 γ 射线探测领域展现出广阔的应用前景。凭借高原子序数、优良的载流子输运性能以及较高的电荷收集效率，钙钛矿已实现从 γ 射线直接探测、能谱分析到单光子成像等多种功能。铅基钙钛矿探测器的能量分辨率已接近商用 CdZnTe 探测器水平，而无铅双钙钛矿则为降低环境与健康风险提供了新的发展方向。同时，钙钛矿闪烁体在粒子甄别、高光产额及中子/ γ 双模探测等方面表现突出，进一步拓展了其在核医学成像、核安全监测等领域的应用潜力。

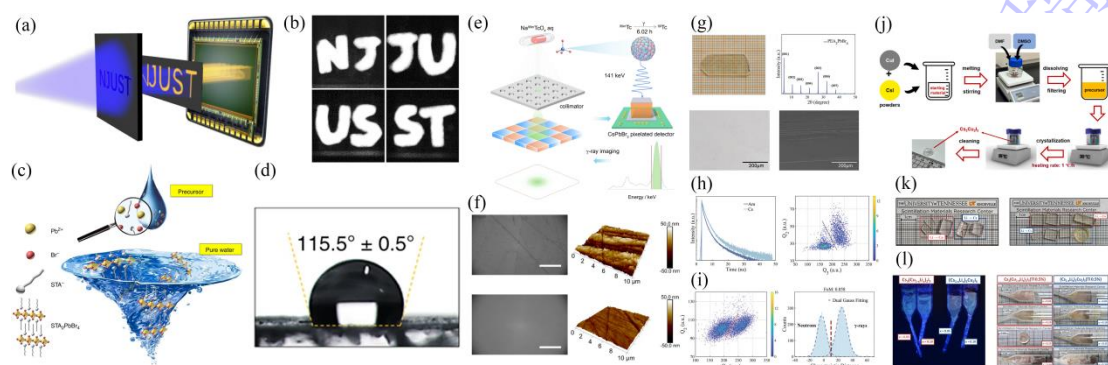


图4 （a）闪烁测试系统装置的示意图；（b）获得的图案；（c） $\text{STA}_2\text{PbBr}_2$ 的水相合成示意图；（d） $\text{STA}_2\text{PbBr}_2$ 薄膜的接触角测试图^[22]；（e）使用 4×4 像素化 CsPbBr_3 探测器的钙钛矿 γ 相机对铈-99m（ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ） γ 射线成像的示意图；（f）结合机械抛光和DMSO刻蚀处理后的晶体表面（比例尺：0.2 mm）和仅经机械抛光处理的晶体表面的脉冲高度分布图^[65]；（g） $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 单晶可见光下的照片、XRD图谱、上表面的SEM图像和横截面的SEM图像；（h） $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 单晶在 α 粒子（ ^{241}Am ）和 γ 射线（ ^{137}Cs ）激发下的响应时间以及在 ^{241}Am 和 ^{137}Cs 源辐照下 α/γ 甄别的散点图；（i）D-D混合辐射场下的 n/γ 甄别散点图以及相同条件下以距离为横坐标的 n/γ 分辨率直方图^[68]；（j）ITC过程的示意图及生长的CCI单晶样品^[69]；（k）安瓿

瓶中 $\varnothing 12-13\text{mm}$ 的单晶：在254nm激发下，安瓿瓶内未掺杂的 $\text{Cs}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{I}_5$ 和 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{Cu}_2\text{I}_2$ 晶体以及在自然白光下安瓿瓶内的Tl掺杂晶体；(1)在自然白光下，未掺杂和Tl掺杂的 $\text{Cs}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{I}_5$ 及 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{Cu}_2\text{I}_2$ 的抛光样品。样品中的Li浓度从左到右递增^[70]

Fig.4. (a) Illustration of the setup of the system for scintillation test; (b) The obtained patterns; (c) Diagrammatic presentation of the aqueous synthesis of $\text{STA}_2\text{PbBr}_2$; (d) Contact angle test of the $\text{STA}_2\text{PbBr}_2$ film^[22]; (e) A schematic illustration of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ γ -ray imaging by perovskite γ -ray camera using 4×4 pixelated CsPbBr_3 detectors; (f) Crystal surface processed by a combination of mechanical polishing and DMSO etching (scale bar: 0.2 mm); and pulse height mapping of crystal surface processed by only mechanical polishing^[65]; (g) Photograph under visible light, XRD pattern, top-surface SEM image, and cross-sectional SEM image of $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ single crystal; (h) response time of $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ SC under α particles (^{241}Am) and γ -rays (^{137}Cs) Excitation and the scatter plot for α/γ discrimination under the irradiation of ^{241}Am and ^{137}Cs source; (i) The n/γ discrimination scatter plot under the D-D mixed radiation field and the n/γ resolution histogram with distance as the abscissa under the same conditions^[68]; (j) Schematics of the ITC process and grown CCI single-crystal samples^[69]; (k) $\varnothing 12-13\text{ mm}$ single crystals of undoped $\text{Cs}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{I}_5$ and $(\text{Cs}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{Cu}_2\text{I}_2$ inside the ampoules under 254 nm excitation and Tl-doped crystals inside the ampoules under natural white light; (l) Polished samples of undoped and Tl-doped $\text{Cs}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{I}_5$ and $(\text{Cs}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{Cu}_2\text{I}_2$ under natural white light. Li concentrations in the samples increased from left to right^[70].

4.4 高能中子射线的探测

快中子与大多数物质的相互作用截面很小，探测器材料需要足够厚，才能有效捕获。且快中子常有强烈的 γ 背景，从混合场中有效区分中子和 γ 信号是技术难点^[71]。此外，传统的快中子探测器存在光产额和灵敏度不够高、体积大、需要慢化体等问题，需要开发新材料。因此对于快中子探测，不仅需要较高的中子相互作用概率和能量沉积效率，还要求材料具有较高的 $\mu\tau$ 积、优异的辐射稳定性和良好的 n/γ 甄别能力。而对于热中子探测，由于能量较低，通常需要利用 ^6Li 、 ^{10}B 、 Gd 等具有较大热中子俘获截面的元素作为转换层，将中子转化为易于探测的次级带电粒子，因此要求探测材料具备较好的转换效率和电荷输运能力；金属卤化物钙钛矿兼具优异的电荷输运性能、可调控的发光特性、较高的辐射吸收能力以及低成本溶液制备优势，为热中子和快中子探测提供了新的材料选择。

钙钛矿用于中子探测的研究起步较晚,早期相关工作主要集中在中子转换层的结构设计,并未进行系统的中子探测研究。直到 MAPbBr_3 单晶结合 Gd 转换层的热中子探测器的成功研究,在中子辐照条件下实现了稳定、可重复的光电流响应,并结合蒙特卡洛模拟对信号来源进行了验证,实现了钙钛矿在中子探测领域的重要突破^[72]。

钙钛矿在直接型快中子探测领域研究较多。围绕不同铅卤钙钛矿材料体系,相关工作已经从最初对单一结构或单一卤化物组分性能的验证,逐渐扩展到通过改变卤化物组成(如 Cl、Br、I 体系)、调节有机阳离子、引入不同类型的钙钛矿材料体系来进行对比研究。例如, Gao 等人首次将 Dion-Jacobson 型二维钙钛矿 BDAPbBr_4 (图 5a) 用于直接型快中子探测^[73], 达到了 $3.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ 的 $\mu\tau$ 积和 $1.7 \times 10^{-4} \text{ nA/KW}$ 的灵敏度, 得到了中子脉冲高度谱, 如图 5b 所示, 在 D-D 聚变中子源下, 成功成像玻璃瓶轮廓, 首次实现了钙钛矿直接测得快中子能谱。之后, 为了进一步判断铅基卤化物钙钛矿在更广泛材料组成中的适用性, 研究人员将体系扩展至其他卤化铅钙钛矿材料, 如三维 MHyPbCl_3 晶体。如图 5c 所示, 在快中子辐照下, MHyPbCl_3 的能量沉积高于传统有机闪烁体 *Stilbene*, 在核爆中子谱条件下, MHyPbCl_3 层的能量沉积在所有器件层中最高, 表明其是中子探测的一种可行候选材料^[74]。

Fratelli 等还研究了柔性薄膜器件^[75]。研究人员选用 Ruddlesden-Popper 型二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ (见图 5d), 器件在低电压条件下可有效收集电荷, 机械应力状态下仍能稳定工作(图 5e), 中子辐照后仍能保持较好的稳定性。器件的上升时间为 1.6 s, 下降时间为 4.2 s, 对于 $4.05 \mu\text{m}$ 的薄膜, 灵敏度达到了 $3.7 \times 10^{-18} \text{ C/n}$ 。该研究证明了可以通过增加薄膜厚度来提高中子射线的探测灵敏度, 但需要平衡 γ 抑制和电荷收集。总体来看, 钙钛矿在中子射线的直接探测领域仍处于早期发展阶段, 目前的研究主要集中在新型材料体系探索、探测机理分析以及器件可行性验证等方面, 但钙钛矿中子探测器可调控性较为优异, 可低成本制备, 已逐渐成为高能辐射探测领域的研究热点。

对于闪烁体材料, 快中子探测需要满足高氢密度、高光产额、能够快速衰减、高稳定性等条件。二维有机-无机杂化钙钛矿恰好满足这些条件, 其独特的“无机层-富氢有机层-无机层”三明治结构, 赋予了材料上述优异的综合性能。基于此,

Xia 等首次系统报道了二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{Pb}(\text{Br}_{0.95}\text{Cl}_{0.05})_4$ 单晶闪烁体在混合场辐射探测中的应用^[47]（见图 5f），实现了 41000 光子/MeV 的光产额，脉冲宽度为 2.97 ns，并成功实现了基于飞行时间法（TOF）的 n/γ 甄别(图 5g)。在此基础上，Xie 等采用籽晶诱导法，如图 5h，制备了厘米级 Cl 掺杂的 $(\text{PEA})_2\text{Pb}(\text{Br}_{0.95}\text{Cl}_{0.05})_4$ 单晶，系统研究了 Cl 掺杂浓度对晶体发光性能的影响^[76]。结果表明，5% 的 Cl 掺杂可将光致发光量子产率（PLQY）从未掺杂时的 21.2% 提升至 28.5%。该晶体在核反应动力学研究、聚变装置中子产额监测以及核反应释放总能量研究方面展现出广阔的应用前景。

除有机-无机杂化铅基卤化物钙钛矿外，研究人员还将快中子闪烁探测拓展到全无机无铅卤化物钙钛矿体系。相比于传统依赖氢反冲机制的闪烁体材料，全无机钙钛矿可以通过特定元素参与核反应，在中子成像与空间分辨性能方面具有优势。Wan 等采用一维无机钙钛矿 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ 作为闪烁体材料，利用钙钛矿中 Cl 元素的 $^{35}\text{Cl}(\text{n},\text{p})^{35}\text{S}$ 核反应探测快中子，而非传统的氢反冲（图 5i），能量扩散和荧光扩散更小，实现了 1.31 lp/mm 的空间分辨率和 31597 光子/MeV 的光产额（约为商用 EJ200 塑料闪烁体的 3 倍）。在快中子成像实验中，该成像屏成功分辨出 PTFE 空心圆柱的精细结构（图 5j-k），验证了其在低原子序数材料放射成像中的可行性^[77]。该工作为高能中子射线探测在工业无损检测、核医学成像领域中的应用提供了思路。

总体来看，钙钛矿材料在中子探测领域展现出良好的应用潜力，已形成直接探测与闪烁探测两条主要路线。通过引入 Gd、Li 等中子转换层以及开发二维、有机-无机杂化和全无机无铅钙钛矿等新型材料体系，研究人员在快中子能谱测量、n/γ 甄别和中子成像等方面取得了重要进展。然而，目前相关研究仍处于发展阶段，器件的探测效率、长期辐照稳定性、规模化制备和探测机理研究等方面仍有待提升。未来，随着材料组成优化、器件结构设计以及中子探测机理研究的深入，钙钛矿有望在核能监测、中子成像、聚变诊断等领域发挥更加重要的作用。

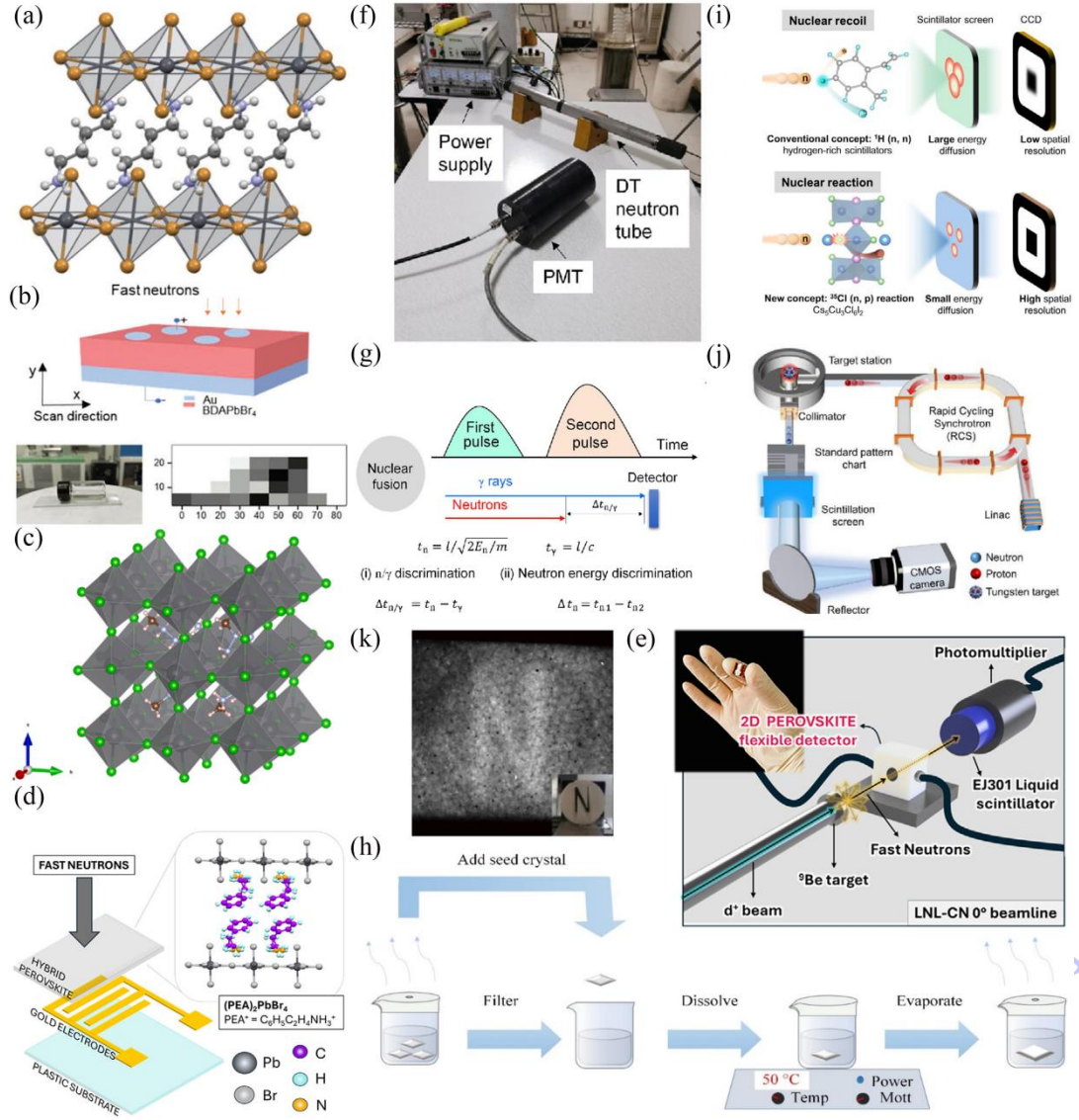


图5 (a) BDAPbBr₄的晶体结构; (b) BDAPbBr₄探测器的快中子成像结果^[73]; (c) MHyPbCl₃的结构示意图^[74]; (d) (PEA)₂PbBr₄二维杂化钙钛矿的分子结构示意图; (e) 快中子辐照实验的装置示意图和柔性二维钙钛矿探测器的实物照片^[75]; (f) 用于测量中子响应的测试装置; (g) 用于n/γ甄别及中子能量分辨的TOF方法^[47]; (h) 整个(PEA)₂PbBr₄单晶生长过程的流程图^[76]; (i) 基于核反冲过程（主要为弹性散射）的富氢闪烁体与利用核反应过程（³⁵Cl(n,p)³⁵S）的Cs₅Cu₃Cl₆I₂闪烁体用于快中子成像的性能比较; (j) 中国散裂中子源(CSNS)快中子成像系统的原理图及工作原理; (k) 由聚四氟乙烯(PTFE)构成的N形中空圆柱体的快中子图像。插图为该圆柱体在明场下的横截面照片^[77]

Fig.5. (a) Crystal structure of BDAPbBr₄; (b) The fast-neutron imaging result by BDAPbBr₄ detector^[73]; (c) Structure schematic of MHyPbCl₃^[74]; (d) The molecular structure of the (PEA)₂PbBr₄ 2D hybrid perovskite.(e) Schematic diagram of the fast neutron irradiation

experimental setup and photograph of the flexible 2D perovskite-based detector^[75]; (f) The testing setup for the measurement of neutron response; (g) The TOF method for n/γ discrimination and neutron energy resolution^[47]; (h) Flow chart of the entire (PEA)₂PbBr₄ single crystal growth process^[76]; (i) Comparison of fast neutron imaging performance between hydrogen-rich scintillators based on the nuclear recoil process (predominantly elastic scattering) and Cs₅Cu₃Cl₆I₂ scintillators utilizing the nuclear reaction process (³⁵Cl(n,p)³⁵S); (j) Schematic and operating principles of the fast neutron imaging system at CSNS; (k) Fast neutron image of an N-shaped hollow cylinder composed of PTFE. The inset shows the cross-sectional photograph of the cylinder in bright-field^[77].

4.5 高能 X 射线的探测

钙钛矿材料的 X 射线吸收系数高， $\mu\tau$ 积大，缺陷密度低，制备成本低，无论是单晶钙钛矿、多晶钙钛矿、低维钙钛矿还是柔性大面积闪烁体，都在 X 射线探测领域潜力巨大。2015 年，首次报道了金属卤化物钙钛矿材料对 X 射线的直接探测。利用溶液法制备的 MAPbI₃ 等钙钛矿薄膜实现了 X 射线到电信号的直接转换，首次验证了金属卤化物钙钛矿用于直接型 X 射线探测的可行性^[19]。随后，2016 年 Wei 等进一步采用高质量 MAPbBr₃ 单晶制备直接型 X 射线探测器，通过降低晶体缺陷和减少载流子复合，显著提高了器件的灵敏度和电荷收集效率，灵敏度达到 80 $\mu\text{C Gy}^{-1}_{\text{air cm}^{-2}}$ ，约为传统 $\alpha\text{-Se}$ X 射线探测器的 4 倍，推动了钙钛矿材料在高性能 X 射线探测领域的进一步发展^[78]。

为提高器件灵敏度、稳定性和低剂量探测能力，研究人员开展了大量优化工作。例如，Liu 等提出氘化的策略，通过用氘 (D) 替代 MAPbI₃ 中的氢 (H) (见图 6a-b)，N-D...I 氢键比 N-H...I 更强、更短，使得结构稳定性得到加强^[79]。离子迁移激活能由未氘化的 508 meV 提高至 886 meV，有效抑制离子迁移，检测限低至 4.8 nGy s⁻¹，也增强了晶格刚性，提升了器件稳定性。研究 FAPbBr₃ 单晶时，Li 等通过“预调理”，并在晶体生长过程中添加中性溴分子 (Br₂) (图 6c-d)，成功实现了低浓度碘造影剂的 K-edge X 射线能谱检测，展示了钙钛矿单晶在医疗成像中的应用潜力^[66]。多晶膜与晶圆相比单晶制备简单，可以实现大面积集成。Girolami 等研究了基于 FAPbBr₃ 亚微米厚薄膜 (仅 255 nm) 的自驱动 X 射线探测器^[80]。灵敏度达到了 7.28 C Gy⁻¹ cm⁻³ (面灵敏度 185.64 $\mu\text{C Gy}^{-1} \text{cm}^{-2}$)，操作稳定性和辐射硬度也较为优异。相比于 MAPbI₃ 和 FAPbBr₃ 等杂化钙钛矿，

CsPbBr₃ 体系不含有机成分，具有更优异的热稳定性和耐辐照性，成为近年来直接型 X 射线探测领域的重要研究体系之一。Chen 等提出了一种基于 Al-BCP 整合界面的策略，制备出 Au/Al/BCP/C60/CsPbBr₃/Au 器件^[81]，实现了低至 3 nA 的暗电流和 $7.3 \times 10^4 \mu\text{C Gy}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度。在 40 V 偏压下，器件的检测限小于 15 nGy s^{-1} ，远低于常规医疗诊断剂量水平。在低剂量率 (200 nGy s^{-1}) 条件下，成功实现了毫米级空间分辨率的 X 射线成像。此外，研究人员也将材料拓展到具有特殊极化性质的层状杂化钙钛矿，以实现无需外加电场的自供能探测。如 Zeng 等利用 (DFBZA)₂PbCl₄ 层状钙钛矿单晶 (图 6e)，在零偏压下实现了自驱动探测^[82]。器件的灵敏度可以达到 $293 \mu\text{C Gy}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ，并且具有极低的暗电流密度。

虽然以 CsPbI₃、MAPbI₃ 和 FAPbBr₃ 等为代表的铅基钙钛矿目前发展已较为成熟，但铅元素的毒性和环境稳定性问题限制了其进一步应用。近年来，为了解决铅的毒性问题，无铅钙钛矿材料成为热点，研究人员通过离子取代、调控结构维度等策略不断提升无铅钙钛矿的探测性能。Xia 等研究了钙钛矿半导体 BiCuSCL₂，如图 6f-g，八面体之间是边共享和面共享，而不是传统钙钛矿的角共享，原子堆积更为紧密^[83]。BiCuSCL₂ 的硬 X 射线的吸收系数超过了 CsPbI₃ 和 Cs₃Bi₂I₉，同时具有较高的电阻率 ($8.8 \times 10^9 \Omega\cdot\text{m}$) 和优异的载流子迁移率-寿命乘积 ($\mu\tau = 5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$)，实现了 $4126 \mu\text{C Gy}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 的灵敏度，检测限为 4.3 nGys^{-1} ，远低于医疗成像诊断标准 ($5.5 \mu\text{Gys}^{-1}$)。

相较于传统闪烁体，钙钛矿材料具有高原子序数、高光产额、可溶液加工及带隙可调等优势，在低剂量成像、高分辨成像及柔性探测等方向潜力巨大。例如，Yang 等围绕二维钙钛矿 (PEA)₂PbBr₄ 开展研究，成功生长出尺寸达 $4.60 \times 3.80 \text{ cm}^2$ 、厚度约 1.9 mm 的高质量单晶 (图 6h)，兼具大尺寸晶体面积和较高的有效吸收厚度，光产额达到了 $3.86 \times 10^4 \text{ ph/MeV}$ ，衰减时间约为 27.98 ns，快于传统 CsI:Tl 闪烁体^[60]。该单晶还实现了 X 射线与快中子双模成像，对 γ 射线的抑制能力较好。锰基卤化物闪烁体领域近年来也取得了良好的成果。早期研究主要集中于 Mn²⁺掺杂无机卤化物钙钛矿体系，利用 Mn²⁺的局域态发光增强材料的光致发光性能，但仍含有铅元素。随后，研究重点逐渐转向无铅的锰基卤化物体系。研究人员发现，低维锰基卤化物具有较强的量子限域效应和较弱

的晶格耦合，可以有效促进激子局域化，提高辐射复合效率。同时，通过引入有机配体形成金属卤化物配合物，可以进一步隔离 Mn^{2+} 中心，扩大 Mn - Mn 空间距离，降低浓度淬灭，提高发光效率。配体工程也是提升锰基闪烁体性能的重要策略。如图 6i，Zheng 等设计的中性单齿配位的锰氯配合物（H-Cl），配体为环己基二苯基氧化膦，具有较强空间位阻效应，能够拉大 Mn-Mn 间距（约 10.422 Å），从而抑制浓度淬灭，减少非辐射能量损失^[84]。该材料的 PLQY 为 16.69%，虽低于铅基钙钛矿，但明显高于多数同类氯化物，检测限为 1.581 $\mu\text{Gy/s}$ ，远低于医学 X 射线诊断要求的 5.5 $\mu\text{Gy/s}$ ，为无铅、低毒、溶液加工型闪烁体的发展提供了新方向。

在无铅闪烁体研究中，除锰基金属卤化物配合物外，稀土卤化物双钙钛矿近年来也逐渐受到广泛关注。相比传统过渡金属发光体系，稀土离子具有较稳定的 4f 电子结构，发光过程受外界环境影响较小，发光效率较高，光学稳定性良好，在高光产额 X 射线闪烁成像领域展现出较大的应用潜力。Fan 等研究了稀土双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ ，由 $[\text{B}'\text{X}_6]$ 与 $[\text{LnX}_6]$ 八面体交替构成三维骨架结构（图 6j）^[85]。该材料具有可调的晶体结构、优异的热稳定性及较高的晶格刚性，光致发光量子产率（PLQY）为 95.94%，接近理论极限。光产额（LY）为 93105 ph/MeV，超过了经典闪烁体 CsI:Tl（~ 52000 - 56000 ph/MeV）和 NaI:Tl（~ 38000 - 44000 ph/MeV）。在成像应用方面，研究人员将 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 粉末与环氧树脂混合，制备了厚度约 0.1 mm 的柔性闪烁屏，空间分辨率高达 17 lp/mm，成功实现了对图案化金属片、电路板、胶囊内弹簧等物体的清晰 X 射线成像（见图 6k）。

综上，钙钛矿材料在高能 X 射线探测领域综合性能十分优异，发展体系已经较为成熟。铅基钙钛矿通过晶体质量优化、界面工程和器件结构设计等策略，在灵敏度、检测限和稳定性等方面取得了显著突破。具有热释电性和铁电性的低维层状钙钛矿实现了零偏压自驱动 X 射线探测，为便携化和低功耗探测器的发展提供了新的研究方向。针对铅毒性问题，无铅钙钛矿及类钙钛矿材料通过结构设计和组分优化，在保持探测性能的同时，提升了材料的环境友好性和应用安全性。钙钛矿闪烁体凭借高光产额、快速响应和优异成像能力，在低剂量、高分辨率 X 射线成像领域表现突出。未来，随着材料稳定性、无铅体系

优化以及大面积柔性器件制备技术的发展，钙钛矿有望推动下一代高性能 X 射线探测与成像技术的实际应用。

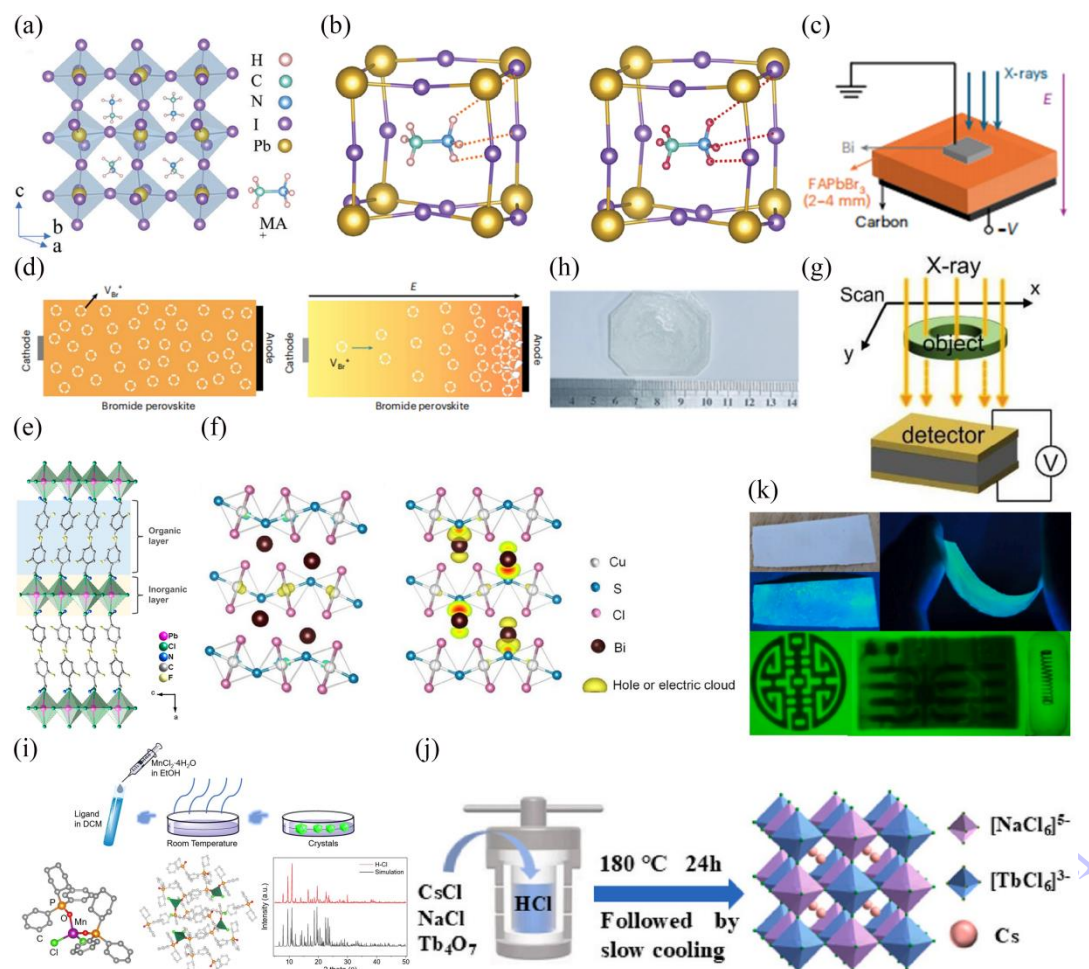


图 6 (a) MAPbI_3 晶格结构示意图; (b) 氘代 MA^+ (氘原子以红色表示) 与八面体笼中 I^- (Pb 以黄色表示, I 以紫色表示) 之间形成的三个氢键示意图。 PbI_6 八面体及周围八个 MA^+ 的示意图^[79]; (c) FAPbBr_3 晶体探测器结构示意图; (d) 预处理过程前 (左) 与过程中 (右) V_{Br^+} 的分布情况^[66]; (e) 沿 b 轴方向观察的堆积结构^[82]; (f) BiCuSCl_2 的 (左) 价带顶 (VBM) 和 (右) 导带底 (CBM) 态的电荷密度分布图; (g) BiCuSCl_2 X 射线探测器的 X 射线成像测量示意图^[83]; (h) 尺寸为 4.60 厘米 $\times$ 3.80 厘米的大面积透明 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 单晶^[60]; (i) H-Cl 晶体的合成路线示意图, 单晶结构, 堆积排列方式, 以及 H-Cl 的模拟与实验 PXRD 图谱^[84]; (j) $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ DPSCs 的水热合成示意图及其三维立方结构; (k) $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 薄膜在日光、紫外光下及弯曲状态下的照片。不同种类物体在 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 薄膜上的 X 射线图像。不同模型在 $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ 薄膜上的成像示意图^[85]

Fig.6. (a) Schematic diagram of the MAPbI_3 lattice structure; (b) Schematic diagram of three hydrogen bonds formed between deuterated MA^+ (D atom in red) and I^- in octahedral cages of Pb

(yellow) and I (purple). Schematic diagram of PbI_6 octahedron and eight surrounding MA^{+} ^[79]; (c) Illustration of FAPbBr_3 crystal detector structure; (d) Distribution of V_{Br}^{+} before (left) and during (right) the preconditioning process^[66]; (e) Packing structure viewed along the b-axis^[82]; (f) Charge density plots of (left) valence band maximum (VBM) and (right) conduction band minimum (CBM) states for BiCuSCl_2 . (g) Schematic of X-ray imaging measurement of the BiCuSCl_2 X-ray detector^[83]. (h) The photograph of a large-area transparent $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ SC with dimensions of $4.60\text{cm} \times 3.80\text{cm}$ ^[60]; (i) Schematic diagram of the synthetic route for H-Cl crystals, single crystal structure, the packing arrangement, and simulated and experimental PXRD patterns of H-Cl^[84]; (j) Schematic illustration of hydrothermal synthesis of $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ DPSCs and 3D cubic structure of $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ DPSCs. (k) Photographs of the $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ film under sunlight, UV light, and bending. X-ray images of different types of objects (the patterned metal sheet, the circuit board, the capsule) on the $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ film. Imaging diagram of different models on the $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ film^[85].

5 总结与展望

本文系统综述了面向高能辐射探测的钙钛矿半导体器件的研究进展,从 α 粒子、 β 粒子、 γ 射线、中子和X射线等高能辐射进行展开。首先,详细阐述了五种辐射与钙钛矿材料相互作用的物理机制,在此基础上,系统总结了高能辐射探测器件的性能指标,包括灵敏度、载流子迁移率-寿命积($\mu\tau$ 积)、能量分辨率、探测效率、暗电流和噪声等,最后重点梳理了钙钛矿材料在不同辐射类型探测中的应用进展,包括直接型探测器与间接型闪烁体两种主要探测路径。

尽管取得了上述进展,钙钛矿材料在辐射探测中的应用仍面临许多问题。钙钛矿材料中普遍存在离子迁移现象,会导致暗电流随时间漂移,噪声增加,能量分辨率降低,影响器件的弱信号探测能力。在 γ 射线能谱探测中,电子俘获引起的全能峰的低能拖尾问题没有根本解决。材料的稳定性问题也是影响实际应用的因素,有机-无机杂化钙钛矿对湿度、氧气、温度及高剂量辐照较为敏感,容易发生相分解或离子迁移,全无机钙钛矿在长期高能辐照下也可能出现晶格缺陷积累和性能退化。在器件结构与制备方面,大尺寸、高质量的钙钛矿单晶的可控制备仍存在一定难度。目前的研究中,主要采用溶液蒸发法生长单晶,这种方法周期长、产率低、过程不可控、难以大面积制备。此外,铅毒性问题仍然是一个不可忽略的挑战。虽然无铅钙钛矿的研究取得了一定进展,但综合性能与铅基体系

仍存在差距。

针对上述问题，未来钙钛矿高能辐射探测器的研究可从以下几个方面进行推进：

1. 材料优化与结构稳定性。人工智能和大数据驱动的材料设计有望成为重要发展方向。传统钙钛矿材料的组成调控主要依赖个人经验和反复试验，研发周期较长，效率较低且成本较高。随着材料数据库、高通量计算和机器学习算法的发展，可通过建立钙钛矿组成、晶体结构、缺陷态与探测性能之间的关联模型，对钙钛矿的性能进行快速预测和筛选，从而加速新型高灵敏度、高稳定性钙钛矿材料的发现。此外，结合第一性原理计算和数据驱动方法，可实现对新型无铅钙钛矿、多组分合金化体系以及低维钙钛矿结构的定向设计，在提升探测性能的同时增强材料的稳定性。还可进一步揭示离子迁移、载流子俘获和辐照损伤等物理过程的微观机制，为解决暗电流漂移、能量分辨率下降及长期辐照稳定性问题提供思路。

2. 优化材料设计和器件结构设计。一方面，可发展无铅钙钛矿、双钙钛矿及新型杂化体系等新型辐射探测材料，通过组分调控和缺陷工程，提高材料的载流子输运性能、辐照稳定性和环境稳定性，在解决铅毒性问题的同时，拓展应用场景；在核安全监测、医学成像、空间探测等领域的应用潜力。另一方面，通过构筑异质结结构、梯度能带设计、三维集成结构以及新型电极工程等方法，结合能带工程，来优化电极结构、提高电荷收集效率，同时降低暗电流和界面复合损失，实现更高的灵敏度和能量分辨率。针对不同辐射探测场景，还可以进一步探索像素化阵列、柔性器件以及直接探测—闪烁探测耦合等新型器件结构，提升探测器的空间分辨率和对复杂环境的适应能力。大面积、高质量钙钛矿单晶及厚膜材料的可控制备技术仍是实现高性能探测器产业化应用的重要基础，其生长机理、规模化制备工艺及器件一致性问题仍需研究。

3. 开发自动监测与反馈系统。随着人工智能和自动化技术的发展，构建智能实验室将成为未来趋势。传统钙钛矿单晶生长和器件制备过程依赖经验，由人工调控，存在周期长、重复性差等问题。未来可利用机器视觉、在线光谱监测和智能算法实时跟踪晶体生长过程，并实时反馈，可根据生长状态自动调节温度、溶剂蒸发速率和前驱体浓度等关键参数，形成“自动监测—实时反馈—自主优化”

的研究模式,实现晶体质量的精准控制,推动推动从实验室研究走向规模化应用。

录用稿件, 非最终出版稿

参考文献

- [1] Erroi A, Mecca S, Zaffalon M L, Frank I, Carulli F, Cemmi A, Di Sarcina I, Debellis D, Rossi F, Cova F, Pauwels K, Mauri M, Perego J, Pinchetti V, Comotti A, Meinardi F, Vedda A, Auffray E, Beverina L, Brovelli S 2023 *ACS Energy Lett.* **8** 3883
- [2] Karmakar A, Wang J, Prinzie J, De Smedt V, Leroux P 2021 *Radiation.* **1** 194
- [3] Wei H T, Huang J S 2019 *Nat. Commun.* **10** 1066
- [4] He X Y, Deng Y, Ouyang D C, Zhang N, Wang J, Murthy A A, Spanopoulos I, Islam S M, Tu Q, Xing G C, Li Y, Dravid V P, Zhai T Y 2023 *Chem. Rev.* **123** 1207
- [5] Huang Y Q, Yang Y 2025 *Radiat. Meas.* **188** 107497
- [6] Lu Y Y, Chen Z H, Zhang Z Y, Guo Z, Zou Y, Liu H G, Yang F, Ding D Z, Wang Y, Tai R Z 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 308[陆彦宇, 陈振华, 张增艳, 郭智, 邹鹰, 刘海岗, 杨帆, 丁栋舟, 王勇, 邵仁忠 2005 物理学报 **75** 308]
- [7] Li Z W, Cheng J X, Liu F, Wang Q B, Wen W W, Huang G W, Wu Z Q 2024 *Sensors.* **24** 725
- [8] Chen M X, Wang C, Hu W P 2021 *J. Mater. Chem. C.* **9** 4709
- [9] Eisen Y, Shor A 1998 *J. Cryst. Growth.* **184-185** 1302
- [10] Zhao Y Y, Chen J C, Zhang L, Chen J B, Liao Q, Li Z Q, Lin M J, Yao J N, Zhong Y W 2026 *Chem. Sci.* **17** 2340
- [11] Walsh A 2015 *J. Phys. Chem. C.* **119** 5755
- [12] Chen B, Rudd P N, Yang S, Yuan Y B, Huang J S 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 3842
- [13] Pashazadeh R, Pander P, Lazauskas A, Dias F B, Grazulevicius J V 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 1172
- [14] Brenner T M, Egger D A, Kronik L, Hodes G, Cahen D 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 15007
- [15] Zhang X, Turiansky M E, Van De Walle C G 2020 *J. Phys. Chem. C.* **124** 6022
- [16] He Y H, Hadar I, Kanatzidis M G 2022 *Nat. Photon.* **16** 14
- [17] Kim D, Yang G 2022 *CrystEngComm.* **24** 5383

- [18] Li Y W, Wang X, Li G W, Wu Y, Pan Y Z, Xu Y B, Chen J, Lei W 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 018101
- [19] Yakunin S, Sytnyk M, Kriegner D, Shrestha S, Richter M, Matt G J, Azimi H, Brabec C J, Stangl J, Kovalenko M V, Heiss W 2015 *Nat. Photon.* **9** 444
- [20] Lei J M, Wang N, Jiang R K, Hou Q Y 2023 *Micromachines.* **14** 1872
- [21] Yang T B, Li F, Zheng R K 2021 *Materials Advances.* **2** 6744
- [22] Yu D J, Wang P, Cao F, Gu Y, Liu J X, Han Z Y, Huang B, Zou Y S, Xu X B, Zeng H B 2020 *Nat. Commun.* **11** 3395
- [23] Luke P, Amman M, Tindall C s, Lee J 2005 *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **264** 145
- [24] Zhao D, Choi Y-W, Yokota T, Someya T, Park N-G 2026 *Adv. Funct. Mater.* **36** e13676
- [25] Liu F Z, Wu R, Wei J, Nie W Y, Mohite A D, Brovelli S, Manna L, Li H B 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 1066
- [26] Sordo S, Abbene L, Caroli E, Mancini A M, Zappettini A, Ubertini P 2009 *Sensors.* **9** 3491
- [27] Watanabe S, Tanaka T, Nakazawa K, Mitani T, Oonuki K, Takahashi T, Takashima T, Tajima H, Fukazawa Y, Nomachi M, Kubo S, Onishi M, Kuroda Y 2005 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **52** 2045
- [28] Bonesini M 2025 *Frontiers in Detector Science and Technology.* **3** 1551948
- [29] Zhang X, Bai R C, Fu Y H, Hao Y, Ying, Peng X K, Wang J, Ge B Z, Liu J X, Hu Y C, Ouyang X P, Jie W Q, Xu Y D 2024 *Nat. Commun.* **15** 6333
- [30] Hu H, Niu G D, Zheng Z P, Xu L, Liu L Y, Tang J 2022 *EcoMat.* **4** e12258
- [31] Li X, Tang J X, Jia R, Wang X H, Chang C, Chang H F, Tian X, Zhang M P, Chen J W, Lin C J, Niu G D, Cai M L 2026 *ACS Photonics.* **13** 824
- [32] Yamamoto S, Yoshino M, Shirasaki K, Nakanishi K, Kamada K, Yoshikawa A, Kataoka J 2025 *JINST.* **20** P09028
- [33] Huang L, Zhang D D, Li Y B, Zhang P 2025 *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **35** 1105
- [34] Unal M, Pandey I R, Karki S, Chung D Y, Kanatzidis M G 2025 *ACS Photonics.* **12** 3574
- [35] Roncali E, Mosleh-Shirazi M A, Badano A 2017 *Phys. Med. Biol.* **62** R207

- [36] Zhou C L, Melton A G, Burgett E, Hertel N, Ferguson I T 2019 *Sci. Rep.* **9** 17551
- [37] An B Y, Deng Y J, Jin Z W, Sun S F 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2422522
- [38] Nakano T 2022 *Oyo Buturi.* **91** 599
- [39] McGregor D S, Hammig M D, Yang Y H, Gersch H K, Klann R T 2003 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* **500** 272
- [40] Tchakoua Tchouaso M 2021 *Appl. Radiat. Isot.* **173** 109716
- [41] Zhou Y, Chen J, Bakr O M, Mohammed O F 2021 *ACS Energy Lett.* **6** 739
- [42] Gao Y H, Ge Y S, Wang X W, Liu J, Liu W Q, Cao Y, Gu K C, Guo Z, Wei Y M, Zhou N, Yu D, Meng H, Yu X F, Zheng H R, Huang W, Li J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101717
- [43] Lin C F, Huang K W, Chen Y T, Hsueh S L, Li M H, Peter C 2023 *Nanomaterials.* **13** 2024
- [44] Geng X S, Chen Y A, Li Y Y, Ren J, Dun G H, Qin K, Lin Z, Peng J L, Tian H, Yang Y, Xie D, Ren T L 2023 *Adv. Sci.* **10** 2300256
- [45] Campanelli R B, Gomes G S, Donatti M M, Perissinotto L S, Pereira A D, Antonio E B, Vincoletto P L, Fernandes M G, Araujo L S, Polli J M, Marques F C 2024 *Sci. Rep.* **14** 27430
- [46] Liu J Q, Zhao X D, Xu Y S, Zhang X H, Xia M L 2025 *Appl. Phys. Rev.* **12** 021317
- [47] Xia M, Ling, Niu G D, Liu L Y, Gao R L, Jin T, Wan P Y, Pan W C, Zhang X P, Xie Z X, Teale S, Cai Z H, Luo J J, Zhao S, Wu H D, Chen S Y, Zheng Z P, Xie Q G, Ouyang X P, Sargent E H, Tang J 2022 *InfoMat.* **4** e12325
- [48] Di J Y, Li H J, Su J, Yuan H D, Lin Z H, Zhao K, Chang J J, Hao Y 2022 *Adv. Sci.* **9** 2270021
- [49] Moszyniski M, Nassalski A, Syntfeld-Kazuch A, Swiderski L, Szczecniak T 2008 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55** 1062
- [50] Shan Q, Hao F, Li L, Hu Z H, Zhu H K, Jia W B, Ling Y S, Hei D Q 2021 *Appl. Radiat. Isot.* **174** 109761
- [51] Alaie Z, Mohammad Nejad S, Yousefi M H 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **29** 16

- [52] Zhang P P, Cai M, Wei Y X, Zhang J B, Li K Z, Silva S R P, Shao G S, Zhang P 2024 *Adv. Sci.* **11** 2402448
- [53] Luo G, Peng M, Yang Z, Chu C P, Deng Z 2024 *Inorganics*. **12** 278
- [54] He Y H, Matei L, Jung H J, Mccall K M, Chen M, Stoumpos C C, Liu Z F, Peters J A, Chung D Y, Wessels B W, Wasielewski M R, Dravid V P, Burger A, Kanatzidis M G 2018 *Nat. Commun.* **9** 1609
- [55] Xu Q, Wei H T, Wei W, Chuirazzi W, Desantis D, Huang J S, Cao L 2017 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. **848** 106
- [56] He Y H, Liu Z F, Mccall K M, Lin W W, Chung D Y, Wessels B W, Kanatzidis M G 2019 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. **922** 217
- [57] Lv K X, Li Z Z, Huang X, Cheng Z T, Wang Z Y, Zhao H 2025 *Adv. Sci.* **12** e07747
- [58] Yue Y, Wu R, Wang Q, Sun X, Guan Z, Wei J, Li H, Liu F 2025 *Phys. Status Solidi RRL*. **19** 2500137
- [59] Jayarathne J, Ghosh J, Reiss J, Lavelle R, Hinder S J, Wolfe D, Crean C, Sellin P 2026 *J. Mater. Chem. C*. **14** 7170
- [60] Yang B M, Ouyang X, Zhao X, Su J, Li Y, Zhang S Y, Ouyang X P 2025 *InfoMat*. **7** e12648
- [61] Chhangani S, Kumar M, Sahani R M, Bera A, Pandya A 2022 *Mater. Today Commun.* **33** 104303
- [62] Zhang M Z, Yang Y T, Xia G T, Zou J J, Deng W J, Tian F, Deng J F 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 16039
- [63] Falsini N, Ubaldini A, Cicconi F, Rizzo A, Vinattieri A, Bruzzi M 2023 *Sensors*. **23** 4930
- [64] Yakunin S, Dirin D N, Shynkarenko Y, Morad V, Cherniukh I, Nazarenko O, Kreil D, Nauser T, Kovalenko M V 2016 *Nat. Photon.* **10** 585
- [65] Shen N N, He X C, Gao T T, Xiao B, Wang Y Q, Ren R H, Qin H M, Bayikadi K S, Liu Z F, Peters J A, Wessels B W, Wang L Y, Ouyang X, Wei S Q, Sun Q H, Liu X P, Lai Y F, Ouyang X P, Chai Z F, Kanatzidis M G, He Y H 2025 *Nat. Commun.* **16** 8113

- [66] Li M Z, Wang S J, Wood A, Yeager J D, Stepanoff S P, Adler J C, Shi Z F, Wang J, Li Z J, Wolfe D E, Huang J S 2025 *Nat. Mater.* **24** 1993
- [67] Zhang Z, Cao D, Huang Z J, Danilov E, Chung C C, Sun D L, Yang G 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2001575
- [68] Li Y, Shang X L, Du X, Chen L, Sang Y D, Zhang X P, Zhao K, Zhang Y P, Ruan J L, Zhang Q, Liu J L, He S Y, Zhou L D, Zhao N Z, Wang F B, Ouyang X P 2025 *Small.* **21** 2411060
- [69] Park C, Melis A, Kim S, Song S, Seo J, Cho S, Yeom J-Y 2025 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* **1076** 170475
- [70] Stand L, Pestovich K S, Joshi K, Wen X, Hayward J, Tratsiak Y, Rutstrom D, Inniss M, Melcher C L, Glodo J, Van Loef E, Zhuravleva M 2025 *ACS Appl. Electron. Mater.* **7** 2433
- [71] Wang Y M, Xu L Y, Liu C Q, Liang L, Zhang B H, Qin Z T, Lian L X, Zheng W, Lei Y Y, Hu Q Z, Song S, Mi C P, Wang T, Xu Y D, Zha G Q, Jie W Q 2026 *Adv. Sci.* **13** e18905
- [72] Andričević P, Náfrádi G, Kollár M, Náfrádi B, Lilley S, Kinane C, Frajtag P, Sienkiewicz A, Pautz A, Horváth E, Forró L 2021 *Sci. Rep.* **11** 17159
- [73] Gao Y T, Wan P Y, Jin T, Hu H, Liu L Y, Niu G D 2023 *Small.* **19** 2301530
- [74] Panaccione W, Shi Z F, Kandlakunta P, Nichols T, White S, Huang J S, Cao L R 2024 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* **1064** 169340
- [75] Fratelli I, Pino F, Basiricò L, Napolitano G, Delgado J C, Cepić S, Ciavatti A, Moretto S, Maggioni G, Cinausero M, Carturan S M, Fraboni B 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2502530
- [76] Xie W, Gong S, Hu F Y, Peng L P 2024 *RSC Adv.* **14** 27196
- [77] Wan P Y, Zhang A, Du X, Bao Z Z, Zhu Z J, He S H W, Sui X J, Han C C, Niu G D, Tang J, Liu L Y, Ouyang X P 2025 *Small.* **21** e02360
- [78] Wei H T, Fang Y J, Mulligan P, Chuirazzi W, Fang H H, Wang C C, Ecker B R, Gao Y L, Loi M A, Cao L, Huang J S 2016 *Nat. Photon.* **10** 333
- [79] Liu L, Xu M, Xu X, Tao X, Gao Z 2024 *Adv. Mater.* **36** 2406443

- [80] Girolami M, Matteocci F, Pettinato S, Serpente V, Bolli E, Paci B, Generosi A, Salvatori S, Di Carlo A, Trucchi D M 2024 *Nano-Micro Lett.* **16** 182
- [81] Chen Z L, Wang H, Li F H, Zhang W Q, Shao Y C, Yang S 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **15** 51370
- [82] Zeng X, Liu Y, Chen Y, Fan Q, Yang T, Tang L, Guo W, Ma Y, Luo J, Sun Z 2024 *ACS Energy Lett.* **9** 381
- [83] Xia M, Li Y, Li C, Xu Y, Niu G 2025 *Angew. Chem. Int. Ed.* **64** e202425448
- [84] Zheng X, Tao P, Wang H, Zhang L, Wong W-Y 2025 *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **35** 8302
- [85] Fan W Y, Meng L H, Wu Y Q, Wei H M, Yang T Z, Ju D X, Kong Q K, Cao B Q 2025 *Mater. Today Chem.* **49** 103083

录用稿件，非最终出版稿

Metal Halide Perovskite Semiconductor Devices for High-Energy Radiation Detection: Recent Progress and Applications

ZHANG Zhihan¹⁾ LEI Yutian¹⁾ JIN Zhiwen^{1*)}

1) (School of Physical Science and Technology & Lanzhou Center for Theoretical Physics, Key Laboratory of Theoretical Physics of Gansu Province, Key Laboratory of Quantum Theory and Applications of MoE, and Gansu Provincial Research Center for Basic Disciplines of Quantum Physics, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract

High-energy radiation detection, covering α particles, β particles, γ rays, neutrons, and X-rays, is of critical importance for numerous strategic and societal fields, including nuclear safety monitoring, medical imaging, high-energy physics experiments, industrial nondestructive evaluation, and space exploration. Nevertheless, conventional semiconductor and scintillation detectors still encounter considerable challenges associated with limited detection efficiency, insufficient energy resolution, complex fabrication processes, and difficulties in large-area integration and flexible device development. Therefore, the exploration of novel semiconductor materials with high radiation sensitivity, efficient charge transport, and tunable device functionalities has become increasingly important.

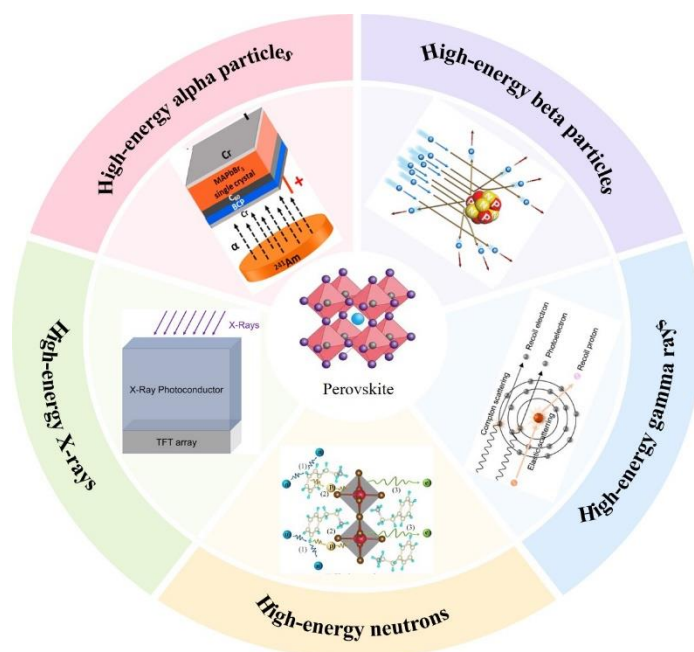
Metal halide perovskites have recently attracted extensive attention as promising materials for next-generation radiation detection owing to their unique combination of high effective atomic numbers, strong radiation

absorption capability, excellent carrier transport characteristics, long carrier diffusion lengths, large carrier mobility–lifetime products ($\mu\tau$), defect tolerance, and highly tunable chemical compositions and electronic structures. These intrinsic advantages enable perovskite-based semiconductor devices to achieve remarkable progress in both direct charge-collection detectors and indirect scintillation-based detection systems.

In this review, we systematically summarize the recent advances of metal halide perovskite semiconductor devices for high-energy radiation detection. First, the fundamental interaction mechanisms between different radiation types and semiconductor materials are introduced, including energy deposition, electron–hole pair generation, carrier transport, and signal conversion processes for α particles, β particles, γ rays, neutrons, and X-rays. Subsequently, the key performance parameters for evaluating radiation detectors are comprehensively discussed, including the carrier mobility–lifetime product ($\mu\tau$), sensitivity, energy resolution, detection efficiency, and response time. The relationships between material properties, device structures, and detector performance are further analyzed to provide a comprehensive understanding of performance optimization strategies.

Furthermore, recent achievements of perovskite-based radiation detectors are reviewed according to different radiation detection scenarios. Three-

dimensional perovskite, two-dimensional layered perovskites, and other low-dimensional perovskites have demonstrated outstanding potential through advances in crystal growth, defect regulation, compositional engineering, interface modification, and device architecture optimization. In particular, perovskite detectors have achieved significant breakthroughs in γ -ray and X-ray detection due to their high atomic-number constituents, excellent charge collection capability, and superior radiation interaction efficiency. Meanwhile, emerging applications in α -particle, β -particle, and neutron detection highlight the versatility of perovskite materials in complex radiation environments and multifunctional detection systems. Finally, the current challenges and future perspectives of metal halide perovskite radiation detectors are discussed, with particular emphasis on long-term operational stability, lead toxicity, scalable crystal growth, reproducible fabrication, interface engineering, and practical device integration. Future developments combining advanced material design, defect management, device engineering, and environmentally sustainable strategies are expected to further promote the transition of perovskite radiation detectors from laboratory demonstrations toward practical applications in high-performance, flexible, and multifunctional radiation sensing platforms.



Keywords: Perovskite, high-energy radiation detection, radiation detectors

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52573298, 12374393), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant Nos. lzujbky-2024-ey02, lzujbky-2025-ytB02), and the Natural Science Foundation of Gansu Province (Grant Nos. 23JRRA1017, 25JRRA631, 22JR5RA389).

† Corresponding author. E-mail: jinzw@lzu.edu.cn
The first author. E-mail: zhzhihan2023@lzu.edu.cn