



**TURUN  
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen  
tiedekunta

# Perovskiittituikeaineet röntgenkuvantamisessa

Aada Puosi

Kemia

LuK-tutkielma

Laajuus: 6 op

1.4.2026

Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

**Pääaine:** Kemia

**Tekijä:** Aada Puosi

**Otsikko:** Perovskiiittitukeaineet röntgenkuvantamisessa

**Ohjaaja(t):** Mika Lastusaari

**Sivumäärä:** 14 sivua

**Päivämäärä:** 1.4.2026

---

## Tiivistelmä

Epäsuoraa röntgensäteilyn havaitsemista hyödynnetään lääketieteellisessä diagnostiikassa, teollisuudessa ja turvatarkastuksissa. Lääketieteelliseen kuvantamiseen liittyvät sovellukset vaativat korkeenergisten fotonien havaitsemista, johon tukeaineet ovat oivallisia. Tukeaineet ovat luminoivia materiaaleja, jotka pystyvät muuttamaan tukeilmiön avulla röntgensäteet UV/Vis-säteilyksi. Edistysaskeleet luminoivien materiaalien kehittämisessä ja karakterisoinnissa ovat luoneet mahdollisuuden tutkia uusia tukeaineita perinteisten tukeaineiden tilalle.

Perinteisten tukeaineiden valmistus perustuu tyypillisesti korkean lämpötilan kiteenkasvatukseen, harvinaisten maametallien seostukseen ja hienostuneisiin laitteisiin, mikä johtaa tuotantokustannusten ja energiankulutuksen kasvuun sekä haasteisiin massatuotannossa. Tämän vuoksi niitä pyritään korvaamaan materiaaleilla, jotka ovat tehokkaita ja kestäviä ja joilla on pienet tuotantokustannukset. Lisäksi kaivataan lyijyttömiä materiaaleja ympäristöystävällisyyden parantamiseksi.

Perovskiiiteiksi kutsutaan materiaaleja, joilla on kalsiumtitanaattia ( $\text{CaTiO}_3$ ) vastaava kiderakenne. Ne ovat kiteisiä puolijohdemateriaaleja, joilla on säädettävissä olevat rakenteelliset ja optiset ominaisuudet. Erityisesti metallihalidiperovskiiittien (MPH) on havaittu sopivan perinteisten tukeaineiden, kuten CsI:TI ja NaI:TI, tilalle. Monet perovskiiittitukemateriaalit voidaan valmistaa matalan lämpötilan liuos pohjaisilla menetelmillä hyödyntämällä edullisia ja helposti saatavilla olevia lähtöaineita.

Metallihalidiperovskiiiteilla yleisin rakenne on  $\text{ABX}_3$ -kiderakenne, missä A-kationi on tyypillisesti  $\text{Cs}^+$ , B on kaksiarvoinen metallikationi ja X on halogeeni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  tai  $\text{I}^-$ . Kationin, metallin ja halogeenin valinnalla voidaan vaikuttaa tukeaineiden koostumukseen sekä kiderakenteeseen, joiden avulla pystytään vaikuttamaan materiaalin ominaisuuksiin. Perovskiiittipohjaiset tukeaineet ovat osoittaneet hyviä tukeaineille tyypillisiä optisia ja rakenteellisia ominaisuuksia. Näitä ovat esimerkiksi hyvä säteilyn absorptiokyky, nopea vasteaika, korkea luminesenssin kvanttitasaanto sekä avaruudellinen resoluutio.

Nanorakenteiset tukeaineet luovat uusia innovaatioita, kuten komposiittikalvoja, ohutkalvoja, metalliorgaanisia runkorakenteita (MOF) sekä orgaanis-epäorgaanisiahybridimateriaaleja ionisoivan säteilyn havaitsemiseen. MPH-materiaalien muita sovelluksia ovat esimerkiksi aurinkokennot, LED:it sekä laserit.

---

**Avainsanat:** Luminesenssi, metallihalidiperovskiiitit, perovskiiittimateriaalit, röntgenkuvantaminen, tukeaine, tukeilmiö

# Sisällysluettelo

## Lyhenneluettelo

<b>1</b>	<b>Johdanto.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Perovskiittituikeaineet .....</b>	<b>2</b>
2.1	ABX <sub>3</sub> -kiderakenne .....	3
2.2	Metallihalidiperovskiittituikemateriaalit.....	4
2.3	Lyijyttömät metallihalidiperovskiitit.....	5
2.4	Tuikaineiden toimintamekanismi .....	5
<b>3</b>	<b>Perovskiittituikaineiden valmistus .....</b>	<b>7</b>
3.1	Kuumainjektio menetelmä .....	7
3.2	Ligandiavusteinen uudelleensaostusmenetelmä .....	8
3.3	Kuulamylyjauhatusmenetelmä .....	8
<b>4</b>	<b>Tuikemateriaalien vaatimukset röntgenkuvantamisessa .....</b>	<b>9</b>
4.1	Valontuotto PLQY .....	10
4.2	Vaimenemisaika $\tau$ .....	10
4.3	Avaruudellinen resoluutio .....	11
<b>5</b>	<b>Sovellukset.....</b>	<b>12</b>
5.1	Epäsuora röntgenkuvantaminen.....	12
5.2	Joustava röntgenkuvantaminen .....	12
<b>6</b>	<b>Johtopäätökset ja yhteenveto .....</b>	<b>14</b>

## Lyhenneluettelo

CCD = Charge-coupled device = Varauskytketty laite

CMOS = Complementary metal-oxide semiconductor = Komplementaarinen metallioksidipuolijohde

LARP = Ligand-assisted reprecipitation = Ligandiavusteinen uudelleensaostus

LED = Light emitting diode = Valoa emittoiva diodi

LFHP = Lead-free metal halide perovskite = Lyijytön metallihalidipervoskiitti

MOF = Metal-organic framework = Metalliorgaaninen runkorakenne

MPH = Metal halide perovskite = Metallihalidipervoskiitti

MTF = Modulation transfer function = Modulaatiosiirtofunktio

PLQY = Photoluminescence quantum yield = Luminesenssin kvanttisaanto

TEM = Transmission electron microscopy = Lämpäisyelektronimikroskopia

UV-Vis = Ultraviolet-visible = Ultravioletti-näkyvä

XRD = X-ray powder diffraction = Jauheröntgendiffraktio

# 1 Johdanto

Röntgensäteiden havaitsemismenetelmät voidaan jakaa toimintamekanismin perusteella suoraan ja epäsuoraan havaitsemiseen.<sup>1</sup> Epäsuoraa röntgensäteilyn havaitsemista hyödynnetään lääketieteellisessä diagnostiikassa, teollisuudessa ja turvatarkastuksissa.<sup>2,3</sup> Epäsuorassa röntgenkuvantamisessa tärkeitä ovat tuikeaineet. Ne ovat luminoivia materiaaleja, jotka pystyvät muuttamaan tuikeilmiön avulla röntgensäteet UV/Vis-säteilyksi, joka pystytään havaitsemaan säteilyilmaisimella.<sup>4,5</sup> Perinteisten tuikeaineiden rajallisten ominaisuuksien vuoksi röntgensäteiden epäsuora havaitseminen vaatii suuremman säteilyannoksen.<sup>2</sup> Edistysaskeleet luminoivien materiaalien kehittämisessä ja karakterisoinnissa ovat luoneet mahdollisuuden tutkia tehokkaita tuikemateriaaleja.<sup>5</sup>

Kalsiumtitanaatti ( $\text{CaTiO}_3$ ) on vuonna 1839 löydetty mineraali, joka on myöhemmin nimetty geologi Lev Perovskin mukaan perovskiitiksi. Materiaaleja, joilla on tämän mineraalin kaltainen kiderakenne kutsutaan perovskiiteiksi.<sup>1</sup> Perovskiittipohjaisilla tuikemateriaaleilla on ylivoimainen säteilyn absorptiokyky, nopeat vasteajat, korkeat luminesenssin kvanttisaannot, korkeammat atomiluvut sekä erinomainen avaruudellinen resoluutio tulevaisuuden röntgenkuvantamiseen.<sup>6</sup> Näistä materiaaleista erityisesti metallihalidiperovskiittien (engl. metal halide perovskite, MPH) on havaittu sopivan hyvin perinteisten tuikeaineiden tilalle.<sup>7</sup>

Tässä tutkielmassa perehdytään epäorgaanisiin perovskiittituikeaineisiin ja niiden soveltuvuuteen lääketieteellisessä röntgenkuvantamisessa. Lisäksi tutkielmassa syvennyttään metallihalidiperovskiitteihin, niiden kiteiseen rakenteeseen, valmistukseen, ominaisuuksiin ja sovelluksiin tuikeaineina.

## 2 Perovskiittituikeaineet

Perovskiittituikeaineet ovat kiteisiä puolijohdemateriaaleja, joiden säädettävissä olevien rakenteellisten ja optisten ominaisuuksien vuoksi ne ovat hyviä ehdokkaita perinteisten tuikeaineiden tilalle. Perinteisiä röntgentuikeaineita ovat esimerkiksi CsI:TI ja NaI:TI, joiden valmistus on kustannustehotonta. Lisäksi niiden vaimenemisajoissa, energioresoluutiossa ja ympäristöstabiilisuudessa on haasteita, mitkä rajoittavat niiden käyttöä.<sup>1,6</sup> Niiden tilalle etsitään materiaaleja, jotka ovat tehokkaita ja kestäviä ja joilla on pienet tuotantokustannukset.<sup>1</sup>

Perovskiittituikeaineiden kiderakenne vastaa kalsiumtitanaatin ( $\text{CaTiO}_3$ ) rakennetta.<sup>1</sup> Kationien, metallien ja halogeenien valinnalla voidaan vaikuttaa tuikeaineiden kemialliseen koostumukseen sekä kiderakenteeseen<sup>8</sup>, joiden avulla pystytään vaikuttamaan materiaalien kemiallisiin ominaisuuksiin. Rakenteen muokkautuvuus auttaa erilaisten materiaalien tutkimisessa, mikä helpottaa haluttujen ominaisuuksien saavuttamisen käytännön sovelluksiin.

Orgaanisilla tuikeaineilla alkuaineiden keveys ja pieni tiheys johtavat siihen, että tuiketehokkuus on heikko sekä säteilyvoimakkuus ja energioresoluutio ovat rajoittuneita. Nämä haasteet vaikuttavat niiden käyttöön korkean suorituskyvyn säteilyn havaitsemisessa.<sup>6</sup> Perovskiittimateriaalit mahdollistavat kuitenkin ratkaisuja näihin ongelmiin. Niiden voimakas säteilyn absorptio, korkea varauksenkuljettajien liikkuvuus, raskaat alkuaineet ja suuri tiheys sekä korkea luminesenssin kvanttisaanto (engl. photoluminescence quantum yield, PLQY) antavat röntgenkuvantamiseen haluttuja ominaisuuksia. Lisäksi niillä on nopeat hajoamisajat ja edulliset tuotantokustannukset.<sup>6</sup>

Erilaisia tutkittuja perovskiittituikemateriaaleja ovat perinteiset perovskiittimateriaalit, halidit, metallihalidit<sup>9</sup>, kerrostetut materiaalit<sup>10</sup> sekä lisäksi on monia hybridimateriaaleja, jotka muodostuvat orgaanisista ja epäorgaanisista lähtöaineista<sup>6</sup>. Lisäksi materiaaleja voidaan doupata eli seostaa epämetalleilla ominaisuuksien parantamiseksi. Useimmilla perovskiittituikeaineilla on  $\text{ABX}_3$ -kiderakenne.<sup>6</sup>

## 2.1 ABX<sub>3</sub>-kiderakenne

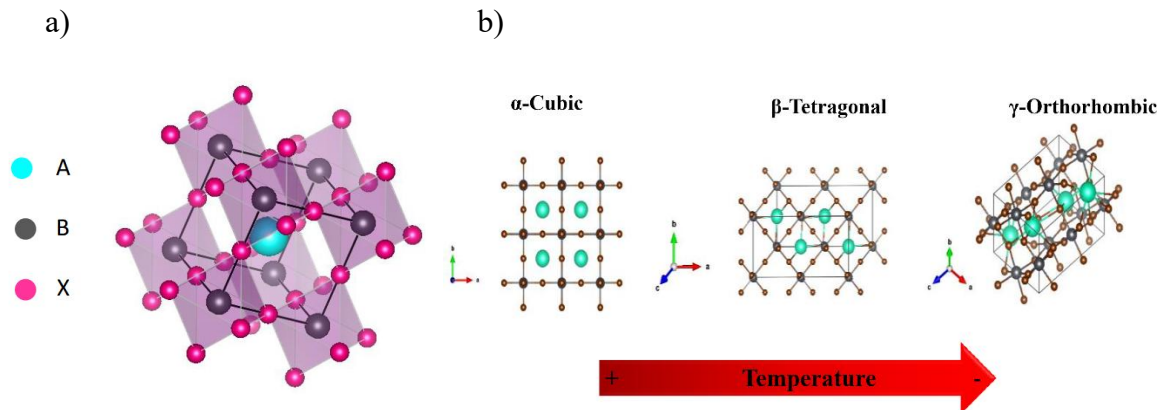
Perovskiittikiderakenteen kaavayksikköä kuvaa ABX<sub>3</sub>, jossa A on yksiarvoinen kationi, B on kaksiarvoinen kationi ja X on anioni. Rakenteessa on kahdeksan BX<sub>6</sub> -oktaedria, joiden kulmissa sijaitsee X-anioni ja keskellä B-kationi. A-kationi sijaitsee kahdeksan oktaedrin välissä.<sup>11,12</sup> ABX<sub>3</sub>-rakenne on esitetty kuvassa (kuva 1a). Kiderakenteen stabiilisuus voidaan määrittää Goldschmidtin toleranssikerroimen (t) avulla kaavalla (1):

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

missä r<sub>A</sub>, r<sub>X</sub> ja r<sub>B</sub> ovat ionien A, B ja X ionisäteitä.<sup>11,12</sup> Ihanteellisena kertoimena pidetään 0,9–1,0 arvoja<sup>11</sup>, jolloin rakenne on stabiili ja se on kuution muotoinen.<sup>12</sup> Kertoimen ylittäessä arvon 1,0 voi esiintyä kerrostuneita kiderakenteita.<sup>11</sup> Toinen tapa tarkastella perovskiittimateriaalien rakenteen stabiilisuutta on oktaedrinen tekijä (μ)<sup>12</sup>, joka on esitetty kaavassa (2).

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

Toleranssikerrointa (t) ja oktaedrinen tekijää (μ) hyödyntämällä voidaan arvioida materiaalien rakenteen stabiilisuutta olettaen, että ionisäteet ovat vakioita.<sup>11,12</sup> Epäorgaanisissa materiaaleissa rakennekaavassa A-kationi on yleensä Cs<sup>+</sup>. Orgaanisissa materiaaleissa on ryhmät CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ja C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>.<sup>11</sup> Tutkielmassa keskitytään epäorgaaniseen ABX<sub>3</sub>-rakenteeseen, jossa B kuvaa metallikationia M, kuten Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> tai Ge<sup>2+</sup>.



**Kuva 1:** MPH-materiaalin ABX<sub>3</sub>-kiderakenne ja sen eri muodot. a) Epäorgaanisen metallihalidiperovskiitin kuutiollinen kiderakenne, ja b) lämpötilan (temperature) vaikutus kiderakenteen muotoon. Lämpötilan kasvaessa saavutetaan kuutiollinen faasi (cubic). Muita muotoja ovat tetragoninen (tetragonal) ja ortorombinen (orthorhombic). Kuvat on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut Scientific Electronic Library Online, ja jota voidaan jatkokäyttää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC-BY) [13].

## 2.2 Metallihalidiperovskiittituikemateriaalit

MPH-rakenteen kehittäminen viime vuosikymmenen aikana sai alkunsa aurinkokennosovelluksista.<sup>11</sup> MPH-materiaalien on osoitettu soveltuvan myös tukeaineeksi röntgenkuvantamiseen, koska niillä on sopivat vaimenemisajat, suuri luminesenssin kvanttisaanto sekä yksinkertainen valmistusprosessi.<sup>14</sup> Erilaisia tutkittuja MPH-materiaaleja ja niiden dimensiot eli ulottuvuudet on listattuna taulukossa 1.

MPH-nanokiteiden valmistuksessa orgaaniset ligandit mahdollistavat kiteiden kasvun nanometriluokassa.<sup>15</sup> Nanokiteet ovat yleensä kooltaan 2–20 nm.<sup>16</sup> Niiden kokoa ja muotoa voidaan helposti muokata synteesivaiheessa reaktiolämpötilaa muokkaamalla. MPH-materiaalien vyöhykerakenteessa virheiden energiatilat sijaitsevat joko valenssi- ja johtavuusvyössä tai ovat inerttejä, mikä johtaa materiaalien hyvään luminesenssin hyötysuhteeseen.<sup>15</sup> Nanokiteiden perovskiittihila voi kiteytyä eri muodoissa, eli sillä esiintyy polymorfiaa. Eri muotoja ovat ortorombinen, tetragoninen ja kuutiollinen faasi. Kuutiollinen faasi muodostuu korkeassa lämpötilassa, ja se on hyvin stabiili rakenne.<sup>16</sup>

Materiaalit muodostuvat  $AMX_3$ -rakenteesta, joka on helposti muokattavissa. MPH-materiaaleissa A-kationi on tyypillisesti  $Cs^+$ , M on kaksiarvoinen metallikationi ja X on halogeeni  $Cl^-$ ,  $Br^-$  tai  $I^-$ . Rakenteessa M-kationi sijaitsee oktaedrin keskellä ja kuusi X-anionia sijaitsee oktaedrin kulmissa. Nämä kiderakenteet voivat kasvaa kolmiulotteisesti (3D), kaksiulotteisesti (2D), yksiulotteisesti (1D) tai nolaulotteisesti (0D). Rakenteiden ulottuvuus riippuu pääasiassa kationien koosta.<sup>17</sup> Tässä tutkielmassa keskitytään cesiumlyijyhalidiperovskiitteihin eli  $CsPbX_3$ -nanokiteisiin, joilla voidaan nähdä koko näkyvän valon spektri alueella 410–700 nm, niiden muokattavissa olevien energiavälien ansiosta.<sup>18</sup>

Toleranssikerroimen t mukaan stabiileja 3D-perovskiittirakenteita voi muodostua, kun toleranssikerroin on 0,76–1,13. Muut perovskiittirakenteet ovat stabiileja tämän alueen ulkopuolella.  $CsPbBr_3$ -rakenteen toleranssikerroin on 0,92, mikä vastaa ihanteellista arvoa. Douppaamisen eli seostamisen on tutkittu parantavan materiaalien stabiilisuutta, joilla on  $ABX_3$ -kiderakenne. Tämä johtuu dopantin pienestä ionisäteestä, jonka ansiosta yhdisteen toleranssikerroin voi kasvaa. Liika seostaminen voi kuitenkin vahingoittaa kiderakennetta.<sup>18</sup>

**Taulukko 1.** Erilaisia metallihalidiperovskiiitirakenteita ja niiden ulottuvuudet. Taulukon tiedot on otettu lähteestä [17].

Rakenne	Dimensio
$AMX_3$	3-D
$A_2MM'X_6$	3-D
$A_2MX_4$	2-D
$A_3M_2X_9$	2-D
$AM_2X_5$	2-D
$A_2MX_6$	0-D

### 2.3 Lyijyttömät metallihalidiperovskiiitit

Lyijyatomien myrkyllisyys on saanut aikaan lyijyttömien materiaalien tutkimisen. Myrkyttömien ja ympäristöystävällisten perovskiiitimateriaalien tutkimus on johtanut lyijyttömien metallihalidiperovskiiittien (engl. lead-free metal halide perovskite, LFHP) ominaisuuksien ja sovellusten tutkimiseen. LFHP-materiaalit voidaan jakaa niiden kiderakenteen ja metallikationin hapetustilan mukaan neljään eri luokkaan: kaksiarvoisiin metallikationiperovskiiitteihin  $AMX_3$ , kolmiarvoisiin metallikationiperovskiiitteihin  $A_3M_2X_9$ , neljarvoisiin metallikationiperovskiiitteihin  $A_2MX_6$  ja kaksoisperovskiiitteihin  $A_2MM'X_6$ .<sup>17</sup>

### 2.4 Tuikeaineiden toimintamekanismi

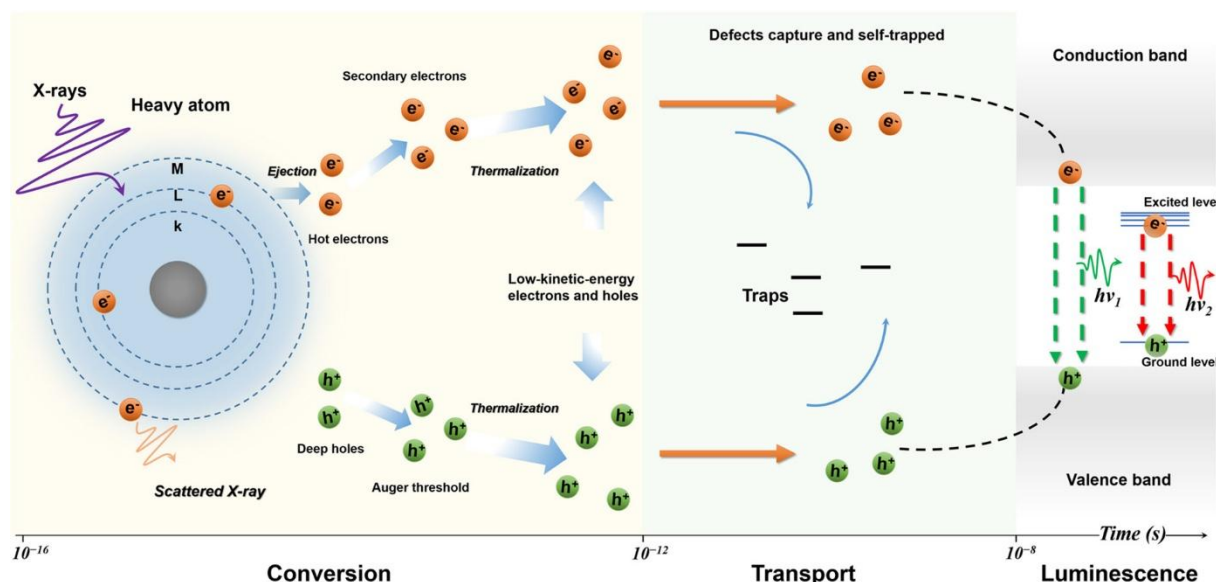
Röntgensäteiden epäsuorassa havaitsemisessa röntgensäteet läpäisevät tutkittavan kohteen, jolloin osa fotoneista absorboituu tai siroaa kohteen sisällä. Jäljelle jäävät fotonit absorboituvat tuikeaineeseen, joka emittoi fotoneja säteilevän rekombinaation kautta viritystiloista.<sup>6</sup> Tuikeaine muuntaa korkeaenergiset röntgensäteet ultravioletti/näkyväksi valoksi (UV/Vis-valoksi) seuraavien vaiheiden kautta: röntgensäteilyn muuntaminen virittyneiksi elektroneiksi ja aukoiksi, varauksen kuljetus ja viritystilojen purkautuminen luminesenssina.<sup>4</sup> Tätä kutsutaan tuikeilmiöksi, joka on esitetty kuvassa (1).

MPH-pohjaisten tuikeaineiden toiminta röntgensäteilytyksen aikana voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa tulevat röntgensäteet vuorovaikuttavat tuikeaineen kanssa fysikaalisten toimintojen avulla, mikä saa aikaan materiaalin ionisoitumisen muodostaen aukkoja atomien energisimpiin kuoriin.<sup>4,5</sup> Näitä fysikaalisia toimintoja ovat fotoelektroniset ilmiöt, Comptonin sironta ja parien muodostuminen. Alle satojen keV:ien energioilla fotoelektroninen absorptio on vallitsevaa, kun taas muualla Comptonin sironnasta tulee hallitseva mekanismi. Fotoelektrisen absorption aikana atomien elektronit virittyvät ja

atomi ionisoituu. Comptonin sironnan vallitessa korkeaenergiset fotonit luovuttavat vain osan energiastaan materiaalille.<sup>4</sup> Näitä seuraa monimutkainen elektroni-aukko -prosessi, johon kuuluu sekundaarinen röntgensäteilyn emissio, ei-säteilevät hajoamiset (Auger-elektronit) ja epäelastinen elektroni-elektroni-sironta.<sup>4,5</sup> Fotonien energian ylittäessä 1,02 MeV muodostuu elektroni-positronipareja. Elektroni-elektroni-sironnan ja Augerin prosessin tuottamat sekundaariset elektronit johtavat pienemmän kineettisen energian omaavien varauksenkuljettajien syntymiseen, joiden energia purkautuu termisesti. Tällöin pienen kineettisen energian omaavia elektroneja ja aukkoja kerääntyy johtavuus- ja valenssivyöhykkeille.<sup>4</sup>

Toisessa vaiheessa tapahtuu absorboituneen energian asteittainen vapautuminen, kunnes ionisaatiokynnys saavutetaan.<sup>5</sup> Syntyneet elektronit ja aukot siirtyvät kohti luminoivia keskuksia siirtäen energiaa. Tätä vaihetta kutsutaan kuljetusvaiheeksi. Tämän aikana varauksenkuljettajat voivat jäädä loukkuun tuikeaineen virheisiin tai epäpuhtauksiin, itsekiinnittymällä omaan rakenteeseen tai muodostamalla eksitonin. Tämä voi johtaa ei-säteileviin häviöihin ja säteilyrekombinaation viiveeseen.<sup>4,5</sup>

Kolmannessa ja viimeisessä vaiheessa virittyneisiin tiloihin varastoitunut energia palaa perustilaan vapauttaen UV/Vis-säteilyemissiota tai ei-säteilevän hajoamisen avulla.<sup>5</sup> Säteilevää emissiota tapahtuu elektronien ja aukkojen rekombinaation kautta.<sup>4</sup> Lopuksi tämä emissio havaitaan detektorilla.



**Kuva 2:** Tuikeilmiön toimintamekanismi epäorgaanisilla tuikeaineilla. Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut ACS Publications ACS Energy Lettersin puolesta, ja jota voidaan jatkokäyttää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC-BY-NC-ND) [19].

### 3 Perovskiittituikeaineiden valmistus

Perinteisten tuikeaineiden valmistus perustuu tyypillisesti korkean lämpötilan kiteenkasvatukseen (1700 °C), harvinaisten maametallien seostukseen ja hienostuneisiin laitteisiin, mikä johtaa tuotantokustannusten ja energiankulutuksen kasvuun sekä haasteisiin massatuotannossa.<sup>6</sup> Monet perovskiittituikemateriaalit voidaan valmistaa matalan lämpötilan liuos pohjaisilla menetelmillä hyödyntämällä edullisia ja helposti saatavilla olevia lähtöaineita.<sup>6</sup> Tällaisia menetelmiä ovat esimerkiksi kuumainjektio (engl. hot injection) ja saostus (engl. precipitation), sekä ligandiavusteinen uudelleensaostus (engl. ligand-assisted reprecipitation, LARP).<sup>19</sup> LARP-menetelmä on osoittautunut hyväksi synteessimenetelmäksi, sillä se soveltuu laajamittaiseen tuotantoon ja se ei vaadi korkeita lämpötiloja.<sup>18</sup> Lisäksi perovskiittimateriaaleja voidaan valmistaa mekaanokemiallisella menetelmällä, kuten kuulamylyjauhauksella (engl. ball milling). Siinä mekaanista energiaa hyödynnetään kemiallisten reaktioiden aikaansaamiseen kiinteänolomuodonsynteeseissä.<sup>19</sup>

Perovskiittipohjaisia tuikekalvoja voidaan myös valmistaa eri menetelmiä hyödyntäen. Tutkittuja valmistamistapoja ovat esimerkiksi imusuodatusmenetelmä (engl. suction filtration method) ja spin-coating -menetelmä.<sup>4</sup> Seuraavaksi esitellään CsPbX<sub>3</sub>-nanokiteiden valmistusta kuumainjektio-, LARP- ja kuulamylyjauhatusmenetelmillä.

#### 3.1 Kuumainjektio menetelmä

Wu ym. [20] valmistivat Ce<sup>3+</sup>-dopattuja CsPbBr<sub>3</sub>-nanokiteitä monivaiheisella kuumainjektio menetelmällä. Ensimmäisessä vaiheessa syntetisoitiin Cs-oleaatti cesiumin esiasteeksi. 0,4 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,5 ml oleiinihappoa (cis-9-oktadekeenihappo) ja 15 ml 1-oktadekeenia lisättiin 50 ml:n kolviin. Seosta kuumennettiin 100 °C:ssa tunnin ajan. Tämän jälkeen seos kuumennettiin 150 °C:seen, jotta Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-jauhe oli täysin liuennut. Seosta säilytettiin näissä olosuhteissa jatkokäyttöä varten. Lisäksi valmistettiin Ce-oleaattiliuos, jossa 0,684 g CeBr<sub>3</sub>-jauhetta liuotettiin 10 ml:aan metanolia ultraäänien avulla. Joukkoon lisättiin 10 ml oleiinihappoa ja seos kuumennettiin 80 °C:seen metanolin poistamiseksi. Reaktio toteutettiin inertissä argonvirtauksessa. Seos säilytettiin huoneenlämmössä jatkokäyttöä varten.<sup>20</sup>

CsPbBr<sub>3</sub>-nanokiteet valmistettiin lisäämällä 250 ml:n kolmikaulakolviin 0,66 g PbBr<sub>2</sub>-jauhetta, 5 ml oleyyliamiinia [(9Z)-oktadek-9-eeni-1-amiini], 5 ml oleiinihappoa ja 50 ml 1-oktadekeenia. Seosta kuumennettiin 100 °C:ssa 30 minuutin ajan. PbBr<sub>2</sub>-jauheen liuottamiseksi seos kuumennettiin vielä 160 °C:seen. Joukkoon injektioitiin nopeasti 5 ml

kuumaa Cs-esiasteliuosta, ja 10 sekuntia kestävän reaktion jälkeen kolvi laitettiin jäähauteeseen. Valmistettuja nanokiteitä säilytettiin huoneenlämmössä.<sup>20</sup>

Ce<sup>3+</sup>-doupattujen CsPbBr<sub>3</sub>-nanokiteiden synteesissä PbBr<sub>2</sub>-jauhetta ja Ce-oleaattia lisättiin eri seostuspitoisuuksien mukaan (yhteensä 1,8 mmol) 250 ml kolmikaulakolviin. Joukkoon lisättiin 5 ml oleiiniamiinia, 5 ml oleiinihappoa ja 50 ml 1-oktadekeenia. Synteesiä jatkettiin kuten CsPbBr<sub>3</sub>-nanokiteiden valmistuksessa. Valmistettuja Ce<sup>3+</sup>-doupattuja nanokiteitä säilytettiin huoneenlämmössä.<sup>20</sup>

Valmistetuilla Ce<sup>3+</sup>-doupatuilla ja ei-doupatuilla CsPbBr<sub>3</sub>-nanokiteillä on läpäisyelektronimikroskopian (engl. transmission electron microscopy, TEM) sekä jauheröntgendiffraktion (engl. X-ray powder diffraction, XRD) mukaan samanlainen kuutiollinen rakenne. Lisäksi molempien rakenteiden tutkittiin olevan erittäin kiteisiä ja Ce<sup>3+</sup>-ionien seostuksella ei havaittu olevan vaikutusta CsPbBr<sub>3</sub>:n kiderakenteeseen. Ceriumin pitoisuuden kasvaessa XRD-signaalit siirtyvät kohti suurempaa diffraktiokulmaa, mikä tukee onnistunutta seostusta, sillä seostusaineen pienempi ioninen säde aiheuttaa yleensä siirtymän korkeampaan kulmasuuntaan.<sup>20</sup>

### 3.2 Ligandiavusteinen uudelleensaostusmenetelmä

Fatemi ym. [18] syntetisoivat Ca<sup>2+</sup>-doupattuja CsPbBr<sub>3</sub>-nanokiteitä ligandiavusteisen uudelleensaostusmenetelmän (LARP) avulla. Synteesissä 0,1 mmol CsBr ja 0,1 mmol PbBr<sub>2</sub> liuotettiin 4 ml:aan DMF:ää (dimethylformamide) ja 1 ml:aan DMSO:ta (dimethylsulfoxide). Esiasteliuokseen lisättiin yhteensä 500 µl oleiinihappoa ja 250 µl oleyyliamiinia. Joukkoon lisättiin eri mooliosuudet (0,25–1,0) CaCl<sub>2</sub>:ta ja valmista liuosta pipetoitiin 200 µl 6 ml:aan toluenia seostusta varten.<sup>18</sup>

Nanokiteille tehdyt XRD-mittaukset osoittavat, että LARP-menetelmällä valmistetut kolloidiset CsPbBr<sub>3</sub>-kiteet omaavat materiaalille tyypillisen kuutiollisen kiderakenteen. Lisäksi Ca<sup>2+</sup>-doppaaminen ei aiheuta rakenteellista muutosta lukuun ottamatta pientä siirtymää kohti suurempia kulmia kalsiumin pitoisuuden kasvaessa. Tulosten mukaan parhaat luminesenssiominaisuudet saavutettiin 0,75 %:n mooliosuudella rakennetta vaurioittamatta.<sup>18</sup>

### 3.3 Kuulamylyljauhatusmenetelmä

Ghosh ym. [21] onnistuivat syntetisoimaan CsPbBr<sub>3</sub>-nanokiteitä kiinteänolomuodon synteesillä hyödyntämällä kuulamylyljauhatusmenetelmää. Synteesissä käytetyt lähtöaineet, 0,5 mM CsBr ja 0,5 mM PbBr<sub>2</sub>, laitettiin zirkoniumoksidipurkkiin, jossa oli zirkoniumoksidikuulia.

Lähtöaineita jauhettiin tunnin ajan 400 rpm:n pyörimisnopeudella kuulamylyssä huoneenlämmössä. Jauhatusastiaan lisättiin eri määrä (0–0,8 ml) oleyyliamiinia ja jauhettiin vielä 45 minuuttia. Tämän jälkeen tuotteen annettiin seistä vuorokauden ajan 15 ml:ssa tolueenia, kunnes sakka erotettiin. Tuotteena syntyi kolloidisia CsPbBr<sub>3</sub>-perovskiitti nanokiteitä.<sup>21</sup>

Nanokiteet osoittivat hyvin kiteistä laatua TEM-mittauksissa, minkä vuoksi tämä menetelmä voi olla hyvä vaihtoehto MPH-tuikemateriaalien valmistuksessa. Lisäksi tulokset osoittavat, että kiteillä on kuutiollinen rakenne ja hyvät optiset ominaisuudet tuikemateriaaliksi röntgenkuvantamiseen. Tämä synteesimenetelmä ei vaadi korkeita reaktiolämpötiloja tai myrkyllisiä ja haihtuvia liuottimia, mikä lisää ympäristöystävällisyyttä.<sup>21</sup>

#### **4 Tuikemateriaalien vaatimukset röntgenkuvantamisessa**

Epäsuora röntgenkuvantaminen asettaa tuikemateriaaleille vaatimuksia, jotka vaihtelevat sovellusten välillä. Tärkeänä parametrina voidaan pitää tulevan säteilyn energiaa. Tuikemateriaalille olennainen ominaisuus, nopea emissio, kvantifioidaan sen valontuotolla (engl. photoluminescence quantum yield, PLQY) eli emittoituneiden fotonien määrä tulevaa säteilyä MeV (megaelektronivoltti) kohti. Lääketieteellisissä sovelluksissa arvo on noin 20000–60000 fotonia/MeV riippuen sovelluksesta. Tuikemateriaalin emissio havaitaan detektorilla, mikä edellyttää emission ja detektorin kvanttitehokkuuden spektrien päällekkäisyyttä.<sup>22</sup>

Lisäksi tuikemateriaalien on oltava kestäviä tulevien korkeaenergisten röntgensäteiden suhteen. Tuikemateriaalin käyttökohteen mukaan stabiilisuutta vaaditaan myös ympäristön, kosteuden ja lämpötilan vaikutuksille. Perovskiittimateriaalien rakenteen muokkautuvuuden vuoksi niistä saadaan valmistettua rakenteeltaan kestävämpiä.<sup>6</sup>

Röntgensäteiden käyttö kuvien luomiseen vaatii korkeaa avaruudellista resoluutiota, lineaarista vastetta tulevan valon intensiteetin suhteen ja alhaista jälkiloistetta, joka voi heikentää kuvanlaatua. Epäsuorassa kuvantamisessa tuikeilmiön aikana tapahtuva valon sironta heikentää niiden avaruudellista resoluutiota. Lineaariset vasteet tulevan valon intensiteettiin mahdollistavat intensiteetin erottelun pienten kudostiheyserojen välillä.<sup>22</sup>

Erutuskykyä tuikemateriaaleissa kvantifioidaan energioresoluutiolla. Ihanteellinen epäsuora ilmaisus pystyy erottamaan hyvin fotoneja toisistaan.<sup>22</sup> Seuraavaksi käsitellään metallihalidiperovskiittien mitattuja optisia ominaisuuksia ja verrataan niitä perinteisiin käytössä oleviin tuikemateriaaleihin.

## 4.1 Valontuotto PLQY

Tuikaineet muuttavat korkeaenergiset fotonit matalaenergisiksi emissioksi, missä luminesenssin kvanttisaanto (PLQY) on tehokkuuden mittari.<sup>1</sup> CsPbBr<sub>3</sub>-nanokiteiden valontuotoksi ollaan mitattu 21 000 fotonia/MeV, mikä on tuikaineille tyypillistä luokkaa, mutta kuitenkin pienempi kuin perinteisillä tuikaineilla, kuten 54 000 fotonia/MeV CsI:Tl:llä. CsPbBr<sub>3</sub>-materiaalin pieni luminesenssin hyötysuhde PLQY on selitettävissä pienen Stokesin siirtymän vuoksi.<sup>23</sup> Materiaalin seostaminen alkuaineilla, kuten Ce<sup>3+</sup>, In<sup>+</sup> ja Mn<sup>2+</sup>, lisää tuikaineiden valontuottoa huomattavasti. Esimerkiksi Ce<sup>3+</sup>-seostetun CsPbBr<sub>3</sub>:n valontuotto on 33 000 fotonia/MeV.<sup>20</sup>

## 4.2 Vaimenemisaika $\tau$

Tuikaineiden muuttaessa korkeaenergistä säteilyä näkyväksi valoksi niiden vaimenemisaikaa  $\tau$  (decay time) voidaan pitää kriittisenä parametrina, joka vaikuttaa koko kuvantamisprosessin vastedynamiikkaan ja kokonaissuorituskykyyn. Vaimenemisaika on aika, jonka kuluessa luminesenssin intensiteetti korkeaenergisestä virityksen jälkeen laskee 1/e- tai 1/10-osaan alkuperäisestä arvosta. Vaimenemisnopeus määräytyy luminesenssikeskuksen siirtymisestä viritystilasta takaisin perustilaan.<sup>4</sup>

Luminesenssin vaimenemisaikan toivotaan olevan pieni röntgenkuvantamisessa. CsPbBr<sub>3</sub>-nanokiteet osoittavat nopeaa tuikaineen vaimenemisaikaa ( $\tau = 7,09$  ns),<sup>20</sup> mikä on parempi kuin kaupallisessa käytössä olevilla NaI:Tl (230 ns) ja CsI:Tl (680 ns).<sup>6</sup> Nopeat vasteajat ovat tärkeitä sovelluksissa, jotka vaativat korkeaa ajallista resoluutiota, kuten reaaliaikainen röntgenkuvantaminen.<sup>4</sup>

Viivästynyt luminesenssi johtuu jälkiloisteesta, jossa materiaali varastoi valoenergiaa kaappaamalla elektroneja ja/tai aukkoja ja vapauttamalla niitä jatkuvana emissiona itsestään tai ulkoisen ärsyksen vaikutuksesta.<sup>14</sup> Tätä ominaisuutta on pidetty haitallisena ja sen käyttöä on vältetty käytännön sovelluksissa. Wu ym. [14] syntetisoimassa CsCdCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> MPH-tuikemateriaalissa havaittiin olevan jälkiloistetta, joka kesti 300 minuuttia. Tuikaineesta valmistetut joustavat tuikekalvot osoittivat ominaisuuksillaan soveltuvuutta aikaviivekuvantamiseen.<sup>14</sup> Viivästyneet vasteajat tarjoavatkin etuja sovelluksissa, jossa tulevan säteilyn väliaikainen varastointi ja sen myöhempi vapauttaminen ulkoisen ärsyksen, kuten paineen tai lämpötilan, vaikutuksesta on toivottua.<sup>4</sup>

### 4.3 Avaruudellinen resoluutio

Avaruudellinen resoluutio on yksi kriittisistä parametreista, kun arvioidaan röntgenkuvausjärjestelmän kykyä erottaa hienoja rakenteellisia yksityiskohtia. Parametri mittaa pienimmän etäisyyden, jolla kaksi vierekkäistä ominaisuutta voidaan erottaa kuvassa. Tämä määrää kuvan terävyyden ja informaatiotiheyden. Sitä ilmaistaan yleensä viivapareina millimetriä kohden (line pairs per millimeter, lp/mm). Avaruudellinen resoluutio karakterisoidaan modulaatiosiiirtofunktion (modulation transfer function, MTF) avulla. Kvantamisjärjestelmän resoluution määrittämisessä käytetään taajuutta, jolla MTF laskee arvoon 0,2.<sup>6</sup>

Kuvan tarkkuuteen vaikuttaa suoraan tuikeaineen ominaisuudet, kuten vaimenemisaika ja absorptio, sekä laitteen kytkennät, kuten tuikeaine-detektorikytkentä. Erityisesti tuikemateriaalin paksuus vaikuttaa avaruudelliseen resoluutioon: paksuuden lisääminen parantaa absorptiota, mutta voi lisätä sirontaa, mikä taas heikentää resoluutiota. Ohutkalvojen pieni raekoko ja ohuet yksittäiskiteet pienentävät sirontaa, jolloin resoluutio paranee.<sup>6</sup>

Valontuoton hyötysuhdetta voidaan parantaa douppaamisen avulla. Ma ym. [24] valmistivat  $\text{Eu}^{3+}$ -ioneilla seostettuja  $\text{CsPbBr}_3$ -nanokiteitä, jolloin nanokiteiden rakenne parani kiteisyyden ja paremman hiukkaskoon myötä. Tämä vähensi valonsirontaa ja materiaalilla saavutettiin 15,0 lp/mm:n avaruudellinen resoluutio, mikä on parempi kuin kaupallisella  $\text{CsI:Tl}$ :llä.<sup>24</sup>

## 5 Sovellukset

Perovskiiittituikeaineilla on kilpailukykyinen herkkyys, korkea avaruudellinen resoluutio ja nopeat vaste- ja vaimenemisajat epäsuorassa röntgenkuvantamisessa.<sup>1</sup> Nämä ominaisuudet johtavat tarvittavan säteilyannoksen vähenemiseen lääketieteellisessä kuvantamisessa. Merkittäviä haasteita on kuitenkin edelleen ympäristön ja toiminnan stabiilisuudessa, valon sironnassa ja itseabsorptiossa.<sup>1</sup> MPH-materiaalien rakenteellisten ja optisten ominaisuuksien lisäksi niiden energiavälin muokkautuvuus sekä liuos pohjainen synteesi tekevät niistä potentiaalisia materiaaleja käytettäväksi ionisoivansäteilyn havainnointiin. Materiaalin energiavälin muokkaamisella pystytään vaikuttamaan suoraan sen emissioaallonpituuteen, joka voidaan valita kuvantamislaitteen detektorin mukaan. Näin pystytään vaikuttamaan tuikeaineen ja detektorin yhteensopivuuteen.<sup>22</sup>

Lääketieteelliseen kuvantamiseen liittyvät sovellukset vaativat korkeaenergisten fotonien havaitsemista, johon tuikeaineet ovat oivallisia. Tämän vuoksi tuikeaineisiin liittyvä tutkimus on erittäin tärkeää uusien teknologioiden kehittämisessä.<sup>5</sup> Nanorakenteiset tuikeaineet luovat uusia innovaatioita, kuten komposiittikalvoja, ohutkalvoja, metalliorgaanisia runkorakenteita (MOF) sekä orgaanis-epäorgaanisia hybridimateriaaleja ionisoivan säteilyn havaitsemiseen.<sup>5</sup> MPH-materiaalien muita sovelluksia ovat esimerkiksi aurinkokennot, LED:it sekä laserit.<sup>18</sup>

### 5.1 Epäsuora röntgenkuvantaminen

Kuten kappaleessa 2.3 on kerrottu, epäsuorissa kuvantamislaitteissa tuleva röntgensäde absorboituu tuikemateriaaliin, joka muuntaa sen UV/Vis-säteilyksi, jonka detektori kerää signaalin tuottamiseksi.<sup>22</sup> Tyypillisessä röntgenkuvantamistekniikassa tuikeaine on kiinnitetty joko valomonistinputkeen, fotodiodiin, varauskytkettyyn laitteeseen (charge-coupled device, CCD)<sup>4</sup> tai komplementaarisen metallioksidipuolijohdeeseen (complementary metal-oxide semiconductor, CMOS).<sup>25</sup> Tämä yksikkö muuntaa tuikeaineen lähettämät fotonit kuvaksi, joka luetaan tietokoneelta. Kuten aiemmin on mainittu, epäsuoraa röntgenkuvantamista käytetään laajasti lääketieteellisessä diagnostiikassa, ja MPH-materiaalit ovat osoittautuneet ominaisuuksiensa vuoksi hyviksi tuikeaineiksi.

### 5.2 Joustava röntgenkuvantaminen

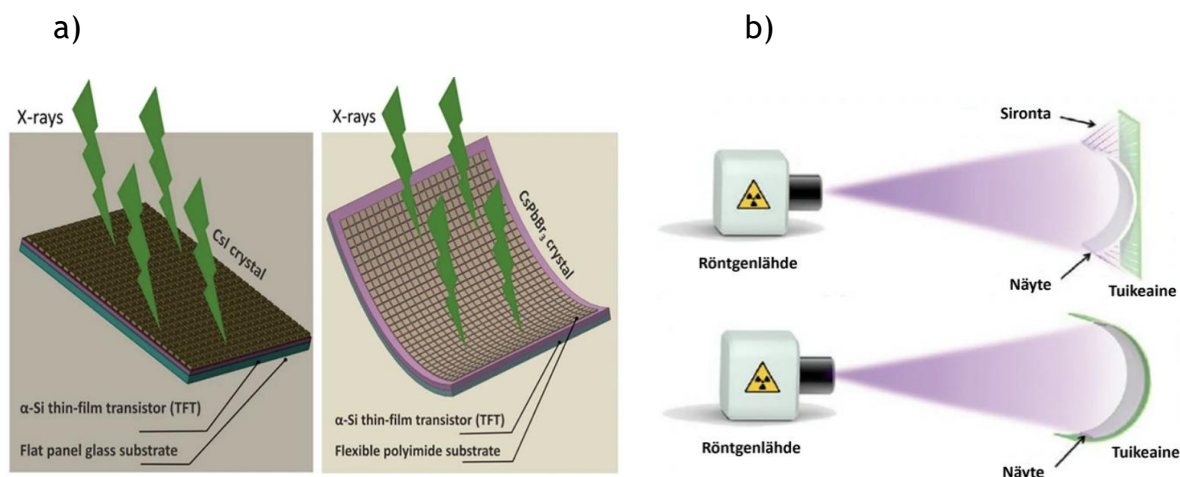
MPH-materiaaleista voidaan valmistaa joustavia kuvantamiskalvoja esimerkiksi matalan lämpötilan kiteenkasvatus sekä spin-coating -menetelmien avulla. Materiaalin joustavuus mahdollistaa yhteensopivuuden eri alustojen ja laitteistojen kanssa. Tämä johtaa joustavaan

alustaan mukautuvaan pintaan, mikä on hyödyllistä lääketieteellisessä diagnostiikassa. Joustava kuvantaminen pienentää röntgensäteiden intensiteettieroja detektorin keskipisteen ja reunojen välillä, mikä parantaa kuvan tarkkuutta<sup>22</sup>, mikä on esitetty kuvassa (3b).

Joustavan kuvantamisen käyttökohteeksi voisi olla eri kehon osiin sopivilla kuvantamislaitteilla. Näin pystyttäisiin määrittämään tarkka säteilyannoksen suuruus. Läheisempi vuorovaikutus ihmiskehon ja röntgenlaitteen välillä saattaa kuitenkin vaatia vähemmän myrkyllisiä yhdisteitä, vaikka lyijypohjaiset tuikeaineet on vapautettu laitteiden vaarallisia aineita koskevasta EU:n asetuksesta. Tämän vuoksi lyijyttömät MPH-materiaalit voisivat olla hyvä vaihtoehto tähän sovellukseen.<sup>22</sup>

Liu ym. [23] onnistuivat valmistamaan joustavan 220  $\mu\text{m}$ :n paksuisen  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ :In-tuikekalvon spin-coating -menetelmällä. Kalvon kuvantamisominaisuutta testattiin ja tulokset olivat lupaavia: luminesenssin kvanttisaanto 53 400 fotonia/MeV, säteilyn havaitsemisraja 56,2 nGy/s ja avaruudellinen resoluutio 11,3 lp/mm. Lisäksi kalvon stabiilisuus tulevia röntgensäteitä kohti säilyi yli 90 %:ssa 24 tunnin säteilytyksen jälkeen.<sup>23</sup>

Onnistuneet röntgenkuvat testikappaleista, hyvät optiset ominaisuudet sekä mekaaninen kestävyys johtivat hyvään kuvanlaatuun ei-tasomaisissa kappaleissa. Tulokset osoittavat kalvon kykyä suorittaa joustava röntgenkuvantaminen erilaisissa tilanteissa.<sup>23</sup>



**Kuva 3:** Joustavan MPH-tuikeaineen toiminta. a) CsI-kiteet tasaisella substraattilla ja CsPbBr<sub>3</sub>-kiteet joustavalla substraattilla sekä b) substraattien vaikutukset röntgensäteiden sironnassa näytteen ja tuikeaineen välillä. Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut Springer Nature, ja jota voidaan jatkokäyttää ja muokata Creative Commons Attribution 4.0 International -lisenssillä (CC-BY) [4].

## 6 Johtopäätökset ja yhteenveto

Tuikemateriaalien ominaisuuksien parantaminen edellyttää rakenteellisten ja luminoivien ominaisuuksien sekä tuikeilmiöön liittyvien prosessien tutkimista. Nykyään niiden tutkimuksessa keskitytäänkin kehittämään korkean suorituskyvyn materiaaleja sekä ymmärtämään nanorakenteisten materiaalien tuikemekanismi.<sup>5</sup>

MPH-materiaalien käytännön suurimmat haasteet ovat tehokkuus ja pitkäaikainen stabiilisuus. Näihin pystytään vaikuttamaan synteesimenetelmien valinnalla, eri liuottimien käytöllä, ainesosien muokkaamisella ja seostamisella. Metallien käyttö dopantteina kiteisissä puolijohteissa on toiminut perinteisenä menetelmänä niiden optisten ominaisuuksien parantamiseksi. Lisäksi se vaikuttaa nanokiteiden stabiilisuuden paranemiseen.<sup>18</sup>

Materiaalien tulevaisuus röntgenkuvantamisessa vaikuttaa lupaavalta, sillä ne ovat jo nyt osoittaneet hyviä tuloksia.<sup>22</sup> Perinteisten tuikeaineiden käyttö on rajallista ja lisäksi niiden ympäristölle haitallinen valmistus edesauttaa uusien materiaalien tutkimusta. MPH-tuikeaineilla on pieni säteilyn havaitsemisraja perinteisiin tuikeaineisiin verrattuna, mikä tukee niiden tutkimusta ja kehittämistä.<sup>23</sup> Erilaisia perovskiiittituikemateriaaleja on tutkittu niiden erinomaisten ominaisuuksien vuoksi tulevaisuuden röntgenkuvantamisen avaintekijöinä. Tulevaisuudessa perovskiiittituikeaineiden tutkimus kohdistuu ympäristöystävällisiin materiaaleihin, joiden avulla saavutetaan halutut ominaisuudet röntgenkuvantamista varten. Tällaisia tutkimuskohteita ovat esimerkiksi kerrostetut materiaalit, jotka ovat lyijyttömiä. Lisäksi tutkimuksissa tullaan keskittymään tuiketehokkuuteen sekä joustaviin materiaaleihin.<sup>10</sup>

## Lähteet

- (1) Olasoji, A. J.; Park, J. K.; Lee, H. J.; Song, Y.; Lee, D. S.; Im, S. H. Metal Halide Perovskites: A Platform for next-Generation Multifunctional Devices. *Adv. Ind. Eng. Chem.* **2025**, *1* (1), 12. <https://doi.org/10.1007/s44405-025-00011-2>.
- (2) Lin, C.; Li, C.; Liu, R.; Zhang, X.; Liu, X.; Sun, B.; Shi, T.; Liu, Z.; Liao, G. Preparing the In-Doped Lead-Free Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> Perovskite Scintillator by a Co-Firing Technique for Its Application in High-Resolution X-Ray Imaging. *Sens. Actuators Phys.* **2024**, *372*, 115269. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115269>.
- (3) Chen, W.; Wang, T.; Wang, T.; Yu, J.; Yao, S.; Feng, W.; Wang, Q.; Huang, L.; Xu, X.; Yu, X. Customizable Scintillator of Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>:2% In<sup>+</sup>@Paper for Large-Area X-Ray Imaging. *Adv. Sci.* **2023**, *10* (34), 2304957. <https://doi.org/10.1002/advs.202304957>.
- (4) Wang, T.; Zeng, G.; Yang, Y. M.; Yang, Z.; Wang, T.; Li, H.; Han, L.; Yu, X.; Xu, X.; Ouyang, X. Advances in Metal Halide Perovskite Scintillators for X-Ray Detection. *Nano-Micro Lett.* **2025**, *17* (1), 275. <https://doi.org/10.1007/s40820-025-01772-7>.
- (5) Cebim, M. A.; Oliveira, H. H. S.; Krauser, M. O.; Davolos, M. R. X-Ray-Excited Optical Luminescence. In *Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application*; Longo, E., La Porta, F. de A., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 177–193. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3_7).
- (6) Huang, Y.; Yang, Y. (Michael). Perovskite Scintillators for X-Ray Detection and Imaging. *Radiat. Meas.* **2025**, *188*, 107497. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2025.107497>.
- (7) Dong, K.; Jiang, T.; Chen, G.; Cui, H.; Wang, S.; Zhou, S.; Wang, C.; Yang, Y.; Yao, F.; Tao, C.; Ke, W.; Fang, G. Light Management in 2D Perovskite Toward High-Performance Optoelectronic Applications. *Nano-Micro Lett.* **2025**, *17* (1), 131. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01643-7>.
- (8) Han, Y.; Yue, S.; Cui, B.-B. Low-Dimensional Metal Halide Perovskite Crystal Materials: Structure Strategies and Luminescence Applications. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (15), 2004805. <https://doi.org/10.1002/advs.202004805>.
- (9) Chhangani, S.; Kumar, M.; Sahani, R. M.; Bera, A.; Pandya, A. Lead Halide Perovskite Based Plastic Scintillators for Alpha Particle Detection. *Mater. Today Commun.* **2022**, *33*, 104303. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104303>.
- (10) Li, J.; Hu, Q.; Xiao, J.; Yan, Z.-G. High-Stability Double Perovskite Scintillator for Flexible X-Ray Imaging. *J. Colloid Interface Sci.* **2024**, *671*, 725–731. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.05.203>.
- (11) Shen, K.; Hu, J.; Liang, Z.; Hu, J.; Sun, H.; Jiang, Z.; Song, F. Emerging Characterizing Techniques in the Fine Structure Observation of Metal Halide Perovskite Crystal. *Crystals* **2018**, *8* (6), 232. <https://doi.org/10.3390/cryst8060232>.
- (12) Oku, T. Crystal Structures of Perovskite Halide Compounds Used for Solar Cells. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2020**, *59* (1), 264–305. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0015>.
- (13) Díaz-Acosta, C. M.; Martínez-Luévanos, A.; Estrada-Flores, S.; Cano-Salazar, L. F.; Aguilera-González, E. N.; Ibarra-Alonso, M. C. ABX<sub>3</sub> Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells: Chemical and Crystal Structure Stability. *Matér. Rio Jan.* **2021**, *26*, e13116. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210004.1316>.
- (14) Wu, S.; Yuan, L.; Chen, G.; Peng, C.; Jin, Y. All-Inorganic Mn<sup>2+</sup>-Doped Metal Halide Perovskite Crystals for the Late-Time Detection of X-Ray Afterglow Imaging. *Nanoscale* **2023**, *15* (33), 13628–13634. <https://doi.org/10.1039/D3NR02208K>.

- (15) Shamsi, J.; Urban, A. S.; Imran, M.; De Trizio, L.; Manna, L. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3296–3348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00644>.
- (16) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* **2015**, *15* (6), 3692–3696. <https://doi.org/10.1021/nl5048779>.
- (17) Bhaumik, S.; Ray, S.; Batabyal, S. K. Recent Advances of Lead-Free Metal Halide Perovskite Single Crystals and Nanocrystals: Synthesis, Crystal Structure, Optical Properties, and Their Diverse Applications. *Mater. Today Chem.* **2020**, *18*, 100363. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100363>.
- (18) Fatemi, A.; Jamshidi-Ghaleh, K.; Tohidi, T.; Bayat, F. CaCl<sub>2</sub> Doping Effect on Optical and Structural Properties of Halide Perovskites under Ligand Assisted Reprecipitation Synthesis. *Phys. B Condens. Matter* **2024**, *691*, 416360. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416360>.
- (19) Jayaprakash Saiji, S.; Tang, Y.; Wu, S.-T.; Stand, L.; Tratsiak, Y.; Dong, Y. Metal Halide Perovskite Polymer Composites for Indirect X-Ray Detection. *Nanoscale* **2024**, *16* (38), 17654–17682. <https://doi.org/10.1039/D4NR02716G>.
- (20) Wu, X.; Guo, Z.; Zhu, S.; Zhang, B.; Guo, S.; Dong, X.; Mei, L.; Liu, R.; Su, C.; Gu, Z. Ultrathin, Transparent, and High Density Perovskite Scintillator Film for High Resolution X-Ray Microscopic Imaging. *Adv. Sci.* **2022**, *9* (17), 2200831. <https://doi.org/10.1002/advs.202200831>.
- (21) Ghosh, J.; O'Neill, J.; Masteghin, M. G.; Braddock, I.; Crean, C.; Dorey, R.; Salway, H.; Anaya, M.; Reiss, J.; Wolfe, D.; Sellin, P. Surfactant-Dependent Bulk Scale Mechanochemical Synthesis of CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals for Plastic Scintillator-Based X-Ray Imaging. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6* (16), 14980–14990. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c02531>.
- (22) Moseley, O. D. I.; Doherty, T. A. S.; Parmee, R.; Anaya, M.; Stranks, S. D. Halide Perovskites Scintillators: Unique Promise and Current Limitations. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (35), 11588–11604. <https://doi.org/10.1039/D1TC01595H>.
- (23) Liu, R.; Liu, Z.; Lin, C.; Niu, G.; Zhang, X.; Sun, B.; Shi, T.; Liao, G. Indium-Doped Perovskite-Related Cesium Copper Halide Scintillator Films for High-Performance X-Ray Imaging. *Photonics Res.* **2024**, *12* (2), 369–376. <https://doi.org/10.1364/PRJ.501477>.
- (24) Ma, W.; Jiang, T.; Yang, Z.; Zhang, H.; Su, Y.; Chen, Z.; Chen, X.; Ma, Y.; Zhu, W.; Yu, X.; Zhu, H.; Qiu, J.; Liu, X.; Xu, X.; Yang, Y. (Michael). Highly Resolved and Robust Dynamic X-Ray Imaging Using Perovskite Glass-Ceramic Scintillator with Reduced Light Scattering. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (15), 2003728. <https://doi.org/10.1002/advs.202003728>.
- (25) Cha, B. K.; Jeon, S.; Lee, M.; Lee, H.; Cho, H.; Seo, C.-W. Design and Performance Evaluation of Different High-Resolution Scintillators in Digital X-Ray Imaging Detector. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **2024**, *1063*, 169323. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2024.169323>.