

文章编号: 1000-7032(2026)06-0960-10

基于免抛光钙钛矿单晶的自驱动光电探测器

于 迪, 高 峰*, 李 林*

(哈尔滨师范大学 物理与电子工程学院, 光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要: 传统钙钛矿单晶光电器件通常依赖机械抛光以获得平整界面, 但该过程不可避免地引入严重的晶格损伤和深能级缺陷, 从而导致光电器件暗电流升高和噪声显著增加, 严重制约其性能。针对上述问题, 本文提出一种硅片衬底辅助的晶种逆温结晶生长策略, 利用硅片原子级平整表面调控成核与生长行为, 成功实现了高质量钙钛矿单晶的可控生长, 直接获得平整、无生长纹理的原生表面。采用金/银非对称电极构建自驱动光电探测器, 系统研究了可见光与 X 射线在正、背入射条件下的光电响应特性。在 0 V 偏压下, 器件暗电流低至 0.014 5 nA, 500 nm 光正入射下的开关比高达 196 倍, 最大响应度为 2.44 mA·W⁻¹。而当光背入射器件时, 其响应度实现了由宽带向窄带的转变。X 射线测试表明, 在 0 V 偏压下, 器件的 X 射线探测灵敏度高达 3 487 μC·Gy_{air}⁻¹·cm⁻², 探测限低至 21.99 nGy_{air}·s⁻¹。本研究为构建高质量钙钛矿单晶界面提供了一条简便的免抛光路径, 为开发超灵敏、低成本的钙钛矿单晶光电探测器提供了一种新的技术路径。

关键词: 钙钛矿单晶; 单晶生长; 光电探测器; X 射线探测

中图分类号: TN36

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260035

CSTR: 32170.14.CJL.20260035

Polishing-free Perovskite Single Crystals for Self-powered Photodetection

YU Di, GAO Feng*, LI Lin*

(Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: gaofeng@hrbnu.edu.cn; physics_lin@hotmail.com

Abstract: Traditional perovskite single-crystal optoelectronic devices typically rely on mechanical polishing to achieve flat interfaces. However, this process inevitably introduces severe lattice damage and deep-level defects, leading to increased dark current and significantly heightened noise in the devices, which severely limits their performance. To address these issues, this paper proposes a silicon wafer-assisted seed-reverse-temperature crystallization growth strategy. By leveraging the atomically flat surface of silicon wafers to regulate nucleation and growth behavior, it successfully achieves controlled growth of high-quality perovskite single crystals, directly yielding flat, growth-texture-free native surfaces. Self-driven photodetectors were constructed using gold/silver asymmetric electrodes, systematically investigating photoresponse characteristics under visible light and X-ray irradiation with both front and back illumination. At 0 V bias, the device exhibited a low dark current of 0.014 5 nA, a high on/off ratio of 196 under 500 nm front illumination, and a maximum responsivity of 2.44 mA·W⁻¹. When light was incident from the rear, the response shifted from broadband to narrowband. X-ray testing revealed a sensitivity of 3 487 μC·Gy_{air}⁻¹·cm⁻² at 0 V bias, with a detection limit as low as 21.99 nGy_{air}·s⁻¹. This study provides a simple polishing-free approach for constructing high-quality perovskite single-crystal interfaces, offering a novel technological pathway for developing ultra-sensitive, low-cost perovskite single-crystal photodetectors.

Keywords: perovskite single crystal; single crystal growth; photodetector; X-ray detection

收稿日期: 2026-01-31; 修订日期: 2026-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(62404063, 12374392); 黑龙江省自然科学基金(LH2023A011)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62404063, 12374392); Natural Science Foundation of Heilongjiang(LH2023A011)

1 引言

光电探测器作为实现光信号与电信号转换的核心器件,在光通信、高分辨成像、环境传感及医学诊断等领域发挥着不可替代的作用^[1]。随着应用场景向精密化和便携化发展,对光电探测器的灵敏度、噪声水平、光谱响应范围、响应速度及长期稳定性提出了更为严苛的要求。近年来,有机-无机杂化卤化物钙钛矿凭借其高吸收系数、长载流子扩散长度以及低成本溶液加工优势,迅速成为新一代光电探测材料的研究热点^[2-5]。

然而,铅基钙钛矿材料固有的离子迁移特性使其对水、氧等环境因素较为敏感,制约了其长期稳定性与实际应用^[6-8]。多晶钙钛矿中存在的晶界不仅含有大量悬挂键与非晶区,更为离子迁移提供了通道,易导致材料的结构失效。与多晶薄膜相比,钙钛矿单晶由于彻底消除了晶界缺陷,从而显著增强材料的本征稳定性,较低的缺陷密度、大幅延长的载流子扩散长度以及增强的光吸收带宽被认为是研究钙钛矿本征光电物理机制及构建高性能探测器的理想体系。

与此同时,钙钛矿凭借其卓越的光电特性,已成为下一代高灵敏度X射线探测器的理想候选材料。首先,得益于铅(Pb)、碘(I)、溴(Br)、铯(Cs)等重元素的高原子序数,钙钛矿拥有极大的X射线吸收系数,远超过商用非晶硒(α -Se)和硅(Si)器件,使其能够以微米级的厚度高效截获高能光子^[9-12]。其次,该类材料具备优异的载流子传输性能,其高迁移率-寿命积($\mu\tau$)确保了光生电荷的高效收集与长距离传输,从而实现了极低的探测限和高灵敏度,这对于实现低剂量X射线探测至关重要^[13-15]。

目前,高质量钙钛矿单晶的生长主要依赖于熔体法结晶、逆温结晶、反溶剂气相结晶三种合成方法。研究表明,上述方法各具特色,且均已用于生长具有优异光电性能的钙钛矿单晶^[16-17]。然而,传统溶液法制备的单晶时常因溶剂挥发和钙钛矿在溶剂中晶体相的复杂性而呈现多晶形态,导致稳定性较差;气相法制备的晶体通常具有更高的纯度和结晶质量,因而稳定性较好,但可控性较低,严重依赖晶体本征的自组装特性和与衬底外延匹配性;熔体法可制备高纯度、高稳定性的体块单晶,却难以通过微机械加工进行后处理集成。尽管这些方法在结晶质量方面取得了显著进展,

但在器件构筑过程中,通常仍需对晶体表面进行机械抛光以获得平整界面。该过程不可避免地破坏晶体表面的完整性,引入微裂纹和深能级缺陷,成为限制单晶器件性能进一步提升的关键瓶颈^[18]。因此,传统钙钛矿单晶生长方法仍有诸多问题亟待解决^[19-21]。

针对以上问题,本文提出一种硅片衬底辅助的晶种生长策略。通过引入晶种抑制杂散成核,利用硅片原子级平整表面作为模板,诱导单晶受限生长。在该过程中,MAPbBr₃与Si衬底界面的结合主要依赖于弱的范德瓦尔斯力和氢键^[22]。这种弱的界面相互作用不仅保证了晶体对模板平整度的完美复制,还避免了分离时的机械损伤,能够从源头上抑制生长螺纹的形成,晶体从溶液中取出后即可获得极高的平整度,无需任何后续抛光处理即可实现电极的紧密、均匀贴合。最终直接获得了表面平整、无生长纹理且无需抛光的MAPbBr₃单晶。在此基础上,系统研究了优化后钙钛矿单晶在可见光和X射线波段的光电探测性能,并讨论了光源正反入射对器件性能的影响。结果表明,基于该单晶的非对称电极光电探测器在0 V下,可见光探测中开关比达196,响应度为2.44 mA·W⁻¹,X射线探测中灵敏度高达3 487 μ C·Gy_{air}⁻¹·cm⁻²,探测限低至21.99 nGy_{air}·s⁻¹。同时,对比正面入射的光电性能与背向入射的光电性能,发现其光谱响应度可实现由宽带探测向窄带探测的转换。结果表明,优化后的钙钛矿单晶表现出低暗电流与高信噪比,对于光电探测有明显提升。本研究为高质量钙钛矿单晶界面的制备提供了一条简便的技术路径,对发展低成本、高性能光电探测器具有重要参考价值。

2 实验

2.1 MAPbBr₃单晶制备

本研究采用硅片衬底辅助的晶种生长方式生长MAPbBr₃单晶,通过播种晶种降低成核密度,并以硅片为衬底引导晶体底面规则生长。首先将1 mol·L⁻¹的MABr和1 mol·L⁻¹的PbBr₂溶于8 mL的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,在室温搅拌12 h后,使用孔径为0.2 μ m的聚四氟乙烯针式过滤器过滤,得到MAPbBr₃前驱体溶液。单晶硅片依次经丙酮、异丙醇、去离子水和无水乙醇超声清洗,并吹干备用。将处理后的硅片置于玻璃瓶底部,加入MAPbBr₃前驱体液,并在硅片中心放置预制

晶种。随后,将溶液置于 50 °C 的加热台上,并以缓慢升温方式加热至 70 °C,恒温生长 6 h 后得到高质量 MAPbBr₃ 单晶。快速捞出晶体并用无尘纸擦干,置于 70 °C 热盘退火 10 min,以进一步稳定其结构。

2.2 MAPbBr₃ 光电探测器制备

为了构建基于 MAPbBr₃ 单晶的光电探测器,采用离子溅射技术结合物理掩模版工艺沉积电极。实验中,选用纯度高达 99.999% 的 Au 和 99.99% 的 Ag 作为源材料,通过将掩模版与单晶表面紧密贴合来定义电极图形,最终在晶体表面形成 100 nm 厚的 Au/Ag 非对称电极。

2.3 样品表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU70)对单晶进行形貌表征。采用 X 射线衍射仪(S7000)对单晶进行晶体结构的表征。利用稳态荧光光谱(Edinburgh-fls 1000)对其进行光致发光测试。通过紫外-可见-近红外光谱仪(SHIMADZU-UV-3600I Plus)对其进行光谱吸收测试。使用吉时利 2400 源表分析器件的电流-电压曲线(*I-V*)、时间-电流(*I-t*)特性曲线。采用 X 射线探测系统(S7000)进行 X 射线性能测试。

3 结果与讨论

3.1 材料制备及表征

图 1(a)为 MAPbBr₃ 单晶制备流程图,采用逆温结晶法(ITC)生长 MAPbBr₃ 单晶。在生长过程中,通过预先在溶液中置入硅片并引入晶种来诱导和辅助晶体的定向生长(详见实验部分)。图 1(b)展示了采用硅片衬底辅助生长策略所得的 MAPbBr₃ 单晶的光学实物图像。晶体呈现规则的立方体形貌,具有高透明度可清晰透视底部文字,且表面平整、无裂纹与生长纹理。相比之下,未采用晶种和硅片衬底生长的单晶表面形貌不规则,表面粗糙度明显增加,如图 1(c)。为了证明硅衬底辅助生长的普适性,我们将硅衬底辅助晶种生长法拓展应用到了其他典型钙钛矿单晶的制备中,具体包括有机-无机杂化体系(MAPbCl₃)和全无机体系(CsPbBr₃)。如图 1(d)、(e)实验结果所示,该辅助生长策略在这两种材料体系中同样取得了非常显著的效果,成功培育出形貌规整、表面宏观平整的大尺寸单晶。为了验证所制备单晶的晶体结构,对 MAPbBr₃ 单晶进行了 XRD 测试。如图 1(f)所示,MAPbBr₃ 单晶在 15° 和 30° 处分别出

现(100)和(200)衍射峰,无其他杂峰,证明了晶体纯度高、结晶质量好^[23]。相反,利用传统溶液法生长单晶,在生长结束取出单晶的过程中,单晶表面不可避免地会残留少许前驱体溶液,随着溶液的挥发,钙钛矿单晶表面存在重结晶现象,不可避免地引入一些表面缺陷。为进一步观察晶体表面形貌,我们采用 SEM 对优化后的 MAPbBr₃ 单晶表面形貌进行了表征。如图 1(g)所示,单晶表面平整,无微小晶粒。而未优化的 MAPbBr₃ 单晶表面出现了不规则螺纹,如图 1(h)所示,证明优化后的 MAPbBr₃ 单晶具有较高的表面平整度。为了进一步探究优化后的 MAPbBr₃ 单晶在微米尺度上的表面形貌,采用 SEM 进行微米尺度的表征,如图 1(i)、(j)所示。通过硅片辅助生长的 MAPbBr₃ 单晶微观表面形貌具有平整的表面,更少的晶粒附着;而未采取硅片辅助生长的 MAPbBr₃ 单晶表面粗糙平整度较差,有很多晶粒附着,更进一步证明优化后的单晶表面平整光滑,这为后续制备高性能器件提供了理想的材料基础。

为了评价所制备的 MAPbBr₃ 单晶的光学特性,我们测试了其紫外-可见吸收光谱曲线。如图 2(a)所示,MAPbBr₃ 单晶在 560 nm 处具有明显的吸收边,表明其对可见光波段具有良好的吸收能力^[24]。图 2(b)为优化生长 MAPbBr₃ 单晶的 PL 光谱,优化后单晶的发光峰位于 535 nm,半峰宽仅为 22 nm。而未优化生长 MAPbBr₃ 单晶的 PL 光谱如图 2(c)所示,未优化的 MAPbBr₃ 单晶的发光峰位于 542 nm,半峰宽为 32 nm。优化后的单晶具有更窄的半峰宽,这意味着优化后的 MAPbBr₃ 晶体具有高的结晶质量和较低的缺陷密度,有利于提升光电性能^[25]。值得注意的是,PL 光谱发生了位移,其根本原因在于晶体生长过程中引入的晶格应力。当衬底与生长的晶体之间存在较大的晶格错配时,晶体内部会产生较大的晶格应力,较大的晶格应力会额外产生缺陷,导致 PL 峰位发生移动^[26-28]。

为进一步探究免抛光策略对钙钛矿单晶载流子传输性能的影响,我们通过 Hecht 方程评估了器件的载流子迁移率-寿命($\mu\tau$)积^[29],如图 2(d)所示。该免抛光单晶的 $\mu\tau$ 积达到了 $9.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$,表明载流子在晶体内具有较长的漂移距离和较低的复合概率,为后面良好的 X 射线探测性能提供了物理基础。

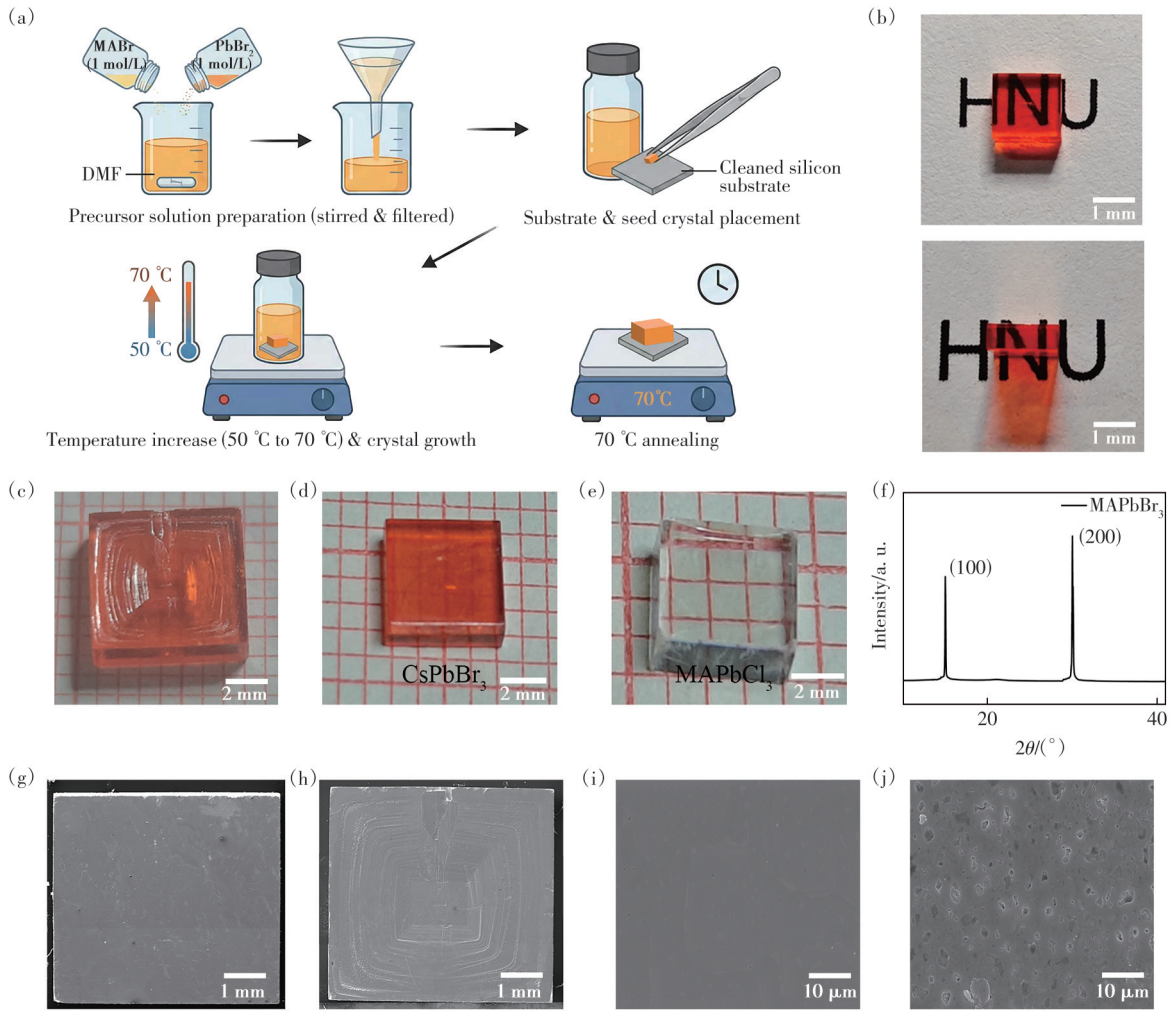


图 1 (a)MAPbBr₃单晶制备流程;(b)硅衬底辅助晶种生长的 MAPbBr₃单晶光学形貌;(c)传统晶种生长的 MAPbBr₃单晶光学形貌;(d)CsPbBr₃单晶的光学形貌;(e)MAPbCl₃单晶的光学形貌;(f)MAPbBr₃单晶的 XRD 图谱;(g)优化后的 MAPbBr₃单晶 SEM 电镜图片;(h)未优化的 MAPbBr₃单晶 SEM 电镜图片;(i)10 μm 比例尺下优化后 MAPbBr₃单晶 SEM 电镜图片;(j)10 μm 比例尺下未优化 MAPbBr₃单晶 SEM 电镜图片

Fig.1 (a)Schematic of MAPbBr₃ single crystal fabrication process. (b)Optical morphology of MAPbBr₃ single crystals grown using silicon substrates as seed assistants. (c)Optical morphology of MAPbBr₃ single crystal grown by traditional seed crystals. (d)Optical morphology of CsPbBr₃ single crystals. (e)Optical morphology of MAPbCl₃ single crystals. (f)XRD pattern of MAPbBr₃ single crystal. (g)Optimized MAPbBr₃ single crystal SEM image. (h)Unoptimized SEM image of MAPbBr₃ single crystal. (i)Optimized MAPbBr₃ single crystal SEM image at 10 μm scale bar. (j)SEM image of unoptimized MAPbBr₃ single crystal at 10 μm scale bar

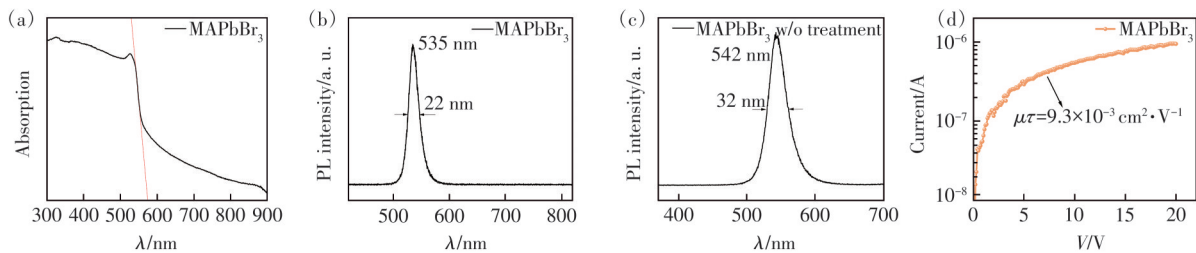


图 2 (a)MAPbBr₃单晶的吸收图谱;(b)优化后 MAPbBr₃的 PL 光致发光图谱;(c)未优化的 MAPbBr₃ PL 光致发光图谱;(d)载流子迁移率寿命积图

Fig.2 (a) Absorption spectrum. (b)Optimized MAPbBr₃ PL photoluminescence spectrum. (c)PL photoluminescence spectrum of unoptimized MAPbBr₃. (d)Carrier mobility-lifetime product plot

3.2 光电探测性能

图3(a)展示了基于硅基生长单晶所构筑器件的平面结构,该器件采用 Au-MAPbBr₃-Ag 非对称电极设计,电极间距 1 mm,有效探测面积 2 mm²。为验证所制备的 MAPbBr₃ 单晶器件的自驱动特性,对 MAPbBr₃ 单晶器件进行了 *I-V* 曲线测试。如图3(b)所示, Au-MAPbBr₃-Ag 器件表现出微弱的整流特性,这种微弱的整流特性可能是因为虽然 MAPbBr₃ 单晶体相缺陷较低,但在与其他材料或

电极接触的界面处,离子迁移和表面空位缺陷极易导致严重的暗电流漂移和界面复合。这也是导致许多钙钛矿探测器 *I-V* 曲线缺乏理想二极管特性的根本原因^[30]。其次,电极与 MAPbBr₃ 的势垒差较低,不足以形成有效的载流子限制势垒。在反向偏压下,少数载流子很容易越过界面势垒产生暗电流,从而在宏观上掩盖了单向导电性^[31]。另外一方面,由于金/银电极与 MAPbBr₃ 单晶形成的非对称肖特基势垒,因此其产生的内建电场赋予了器

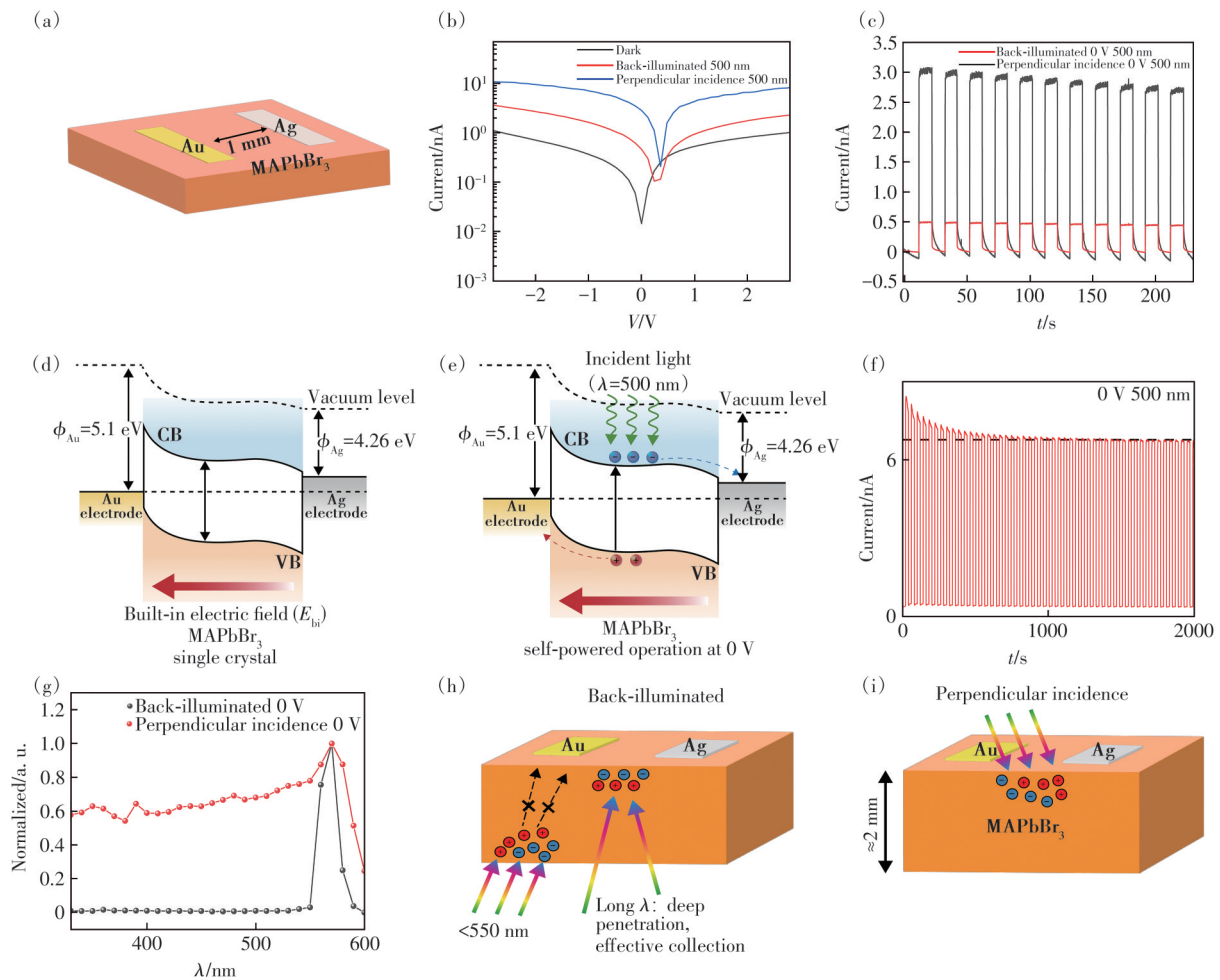


图3 (a) MAPbBr₃ 单晶的器件结构示意图; (b) MAPbBr₃ 单晶在 500 nm 光照和暗态条件下光波不同入射方式时的 *I-V* 特性曲线; (c) 在 0 V 偏压下, MAPbBr₃ 单晶在 500 nm 光照下光波不同入射方式时的 *I-t* 特性曲线; (d) MAPbBr₃ 探测器在 0 V 无光照下的能带示意图; (e) MAPbBr₃ 探测器在 0 V 500 nm 光照下的能带示意图; (f) MAPbBr₃ 探测器在 0 V 500 nm 光照下 2 000 s 的稳定性测试; (g) MAPbBr₃ 单晶在光波不同入射方式时的响应度曲线; (h) 背入射时光生载流子运输; (i) 正入射时光生载流子运输

Fig.3 (a) Schematic diagram of the device structure for MAPbBr₃ single crystals. (b) *I-V* characteristic curves of MAPbBr₃ single crystals under different incident light wave conditions at 500 nm illumination and in dark state. (c) *I-t* characteristic curves of MAPbBr₃ single crystals under 0 V bias at 500 nm illumination for different incident light wave modes. (d) Band diagram of the MAPbBr₃ detector at 0 V under no illumination. (e) Band diagram of the MAPbBr₃ detector under 0 V illumination at 500 nm. (f) Stability test of MAPbBr₃ detector at 0 V under 500 nm light illumination for 2 000 s. (g) The response curves of MAPbBr₃ single crystals under different incident light wave modes. (h) Transport of carrier-generated particles in back-illuminated time. (i) Transport of carrier generated by directly incident light

件自驱动探测能力^[32]。我们进一步对比了器件在500 nm光照下不同入射光方向对器件性能的影响。在0 V偏压下,当光从电极侧入射(正面入射)时,光电流为2.87 nA,分别是背面入射(光电流0.465 nA)和暗电流(0.014 5 nA)的6.17倍和196倍。这种差异主要是因为电荷收集窄化(CCN)^[33]。紧接着,在0 V偏压下测试了Au-MAPbBr₃-Ag自驱动光电探测器的*I-t*曲线以评估其循环稳定性。如图3(c)所示,在500 nm光照周期性开关条件下,光电探测器可以产生周期性变化的电流,响应稳定可逆,证明器件具有良好的稳定性。光正面入射的光电流为2.92 nA,光在背面入射产生的电流(0.46 nA)低于正面照射产生的光电流,再次验证了不同照射方向对器件光电性能的影响。为了进一步解释说明器件内部光生载流子的走向,我们绘制了如图3(d)、(e)的能带图。首先,Au和Ag的费米能级分别为5.1 eV和4.26 eV,而MAPbBr₃单晶的费米能级为4.7 eV,介于两个金属电极之间,形成肖特基接触。在0 V偏压和暗态下,器件处于平衡态,费米能级在整个异质结构中对齐。由于Au和Ag的功函数差异,在晶体内部形成了一个势能梯度。在0 V下,内建电场的方向从Ag电极指向Au电极。当器件受到光照射时,晶体块体内产生光生电子-空穴对。空穴受到内建电场的作用向Au电极移动,而电子受到内建电场的反向作用向Ag电极移动^[34]。长期工作稳定性是评估钙钛矿光电探测器能否走向实际应用的关键指标之一。我们对该MAPbBr₃单晶探测器进行了系统的工作稳定性测试,如图3(f)所示,在大气环境下(未封装),连续的周期性光暗循环下,对器件进行了长达2 000 s的实时电流监测。测试结果显示,在经过长时间的连续工作后,探测器的暗电流保持极低的波动,且光响应电流仍能维持在初始值的80%以上,出现较小的性能衰减。这是由于长时间光照引起的热效应加速钙钛矿相变和金属电极的扩散导致出现的性能衰减^[35]。响应度(*R*)是评估光电探测器灵敏度的重要参数,其计算公式如下^[36]:

$$R = \frac{I_{\text{Light}} - I_{\text{Dark}}}{P}, \quad (1)$$

其中 I_{Light} 代表光电流, I_{Dark} 代表暗电流, P 代表入射光功率。利用光谱响应度评估探测器对光信号的响应效率。图3(g)展示了器件在0 V偏压200~600 nm范围内的光谱响应度。正面入射时,器件

在200~580 nm表现出宽带响应特性,其响应度峰值出现在570 nm处,达 $2.44 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,表明其对可见光波段有良好响应^[37]。背面入射时,器件仅在550~590 nm的窄波段展现出明显的光响应,短波长光响应被抑制。为了更好地理解其原理,我们绘制了图3(h)和3(i)机理图,这种窄带响应特性的产生是因为长波长的光穿透深度深,能够达到电极附近从而产生的载流子被电极提取到;而短波长的光穿透深度浅,无法到达电极附近,因此产生的载流子无法被电极提取到,导致出现一个窄带的特性^[38]。

3.3 X射线探测性能

得益于硅片衬底辅助生长获得的高质量单晶以及非对称电极产生的内建电场,该自驱动光电探测器在可见光波段表现出优异性能。为进一步探索其多波段应用环境,我们评估了器件在80 kV X射线源下的X射线探测性能。图4(a)是MAPbBr₃单晶器件在不同剂量率下的*I-V*曲线,器件的X射线光电流随剂量率增加而显著增大,证明了MAPbBr₃单晶器件对于X射线良好的响应能力。图4(b)测试了X射线正面入射时不同剂量率下器件的*I-t*曲线,在0 V偏压下,光电流随X射线开关呈周期性变化,且随剂量率降低而减小。即使在 $0.078 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的低剂量率下,单晶探测器仍具有明显的X射线响应,表明器件对X射线响应良好。图4(b)也描绘了在0 V偏压下单晶探测器的光电流随X射线剂量率变化的*I-t*曲线。由于X射线的穿透能力强,正面入射和背面入射的光电流的开关比差异不大。灵敏度(*S*)是X射线探测器的重要参数,定义为单位面积辐射产生的电荷数与辐射剂量的比值,其计算公式如下^[39-42]:

$$S = \frac{I_{\text{Light}} - I_{\text{Dark}}}{D \cdot A}, \quad (2)$$

其中 I_{Light} 为X射线光电流, I_{Dark} 为暗电流, D 为入射剂量率, A 为器件有效面积。通过拟合光电流密度与剂量率曲线的斜率,得到在0 V偏压下,正入射/背入射的X射线探测灵敏度分别为 $3487 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2109 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,如图4(c)~(d)所示。高灵敏度主要归因于硅基辅助生长获得的MAPbBr₃单晶具有极低的缺陷密度,有效抑制了载流子复合,从而提升了电荷收集效率。此外,探测限是评价器件X射线探测性能的另一个重要参数,国际纯粹与应用化学联合会将其定义

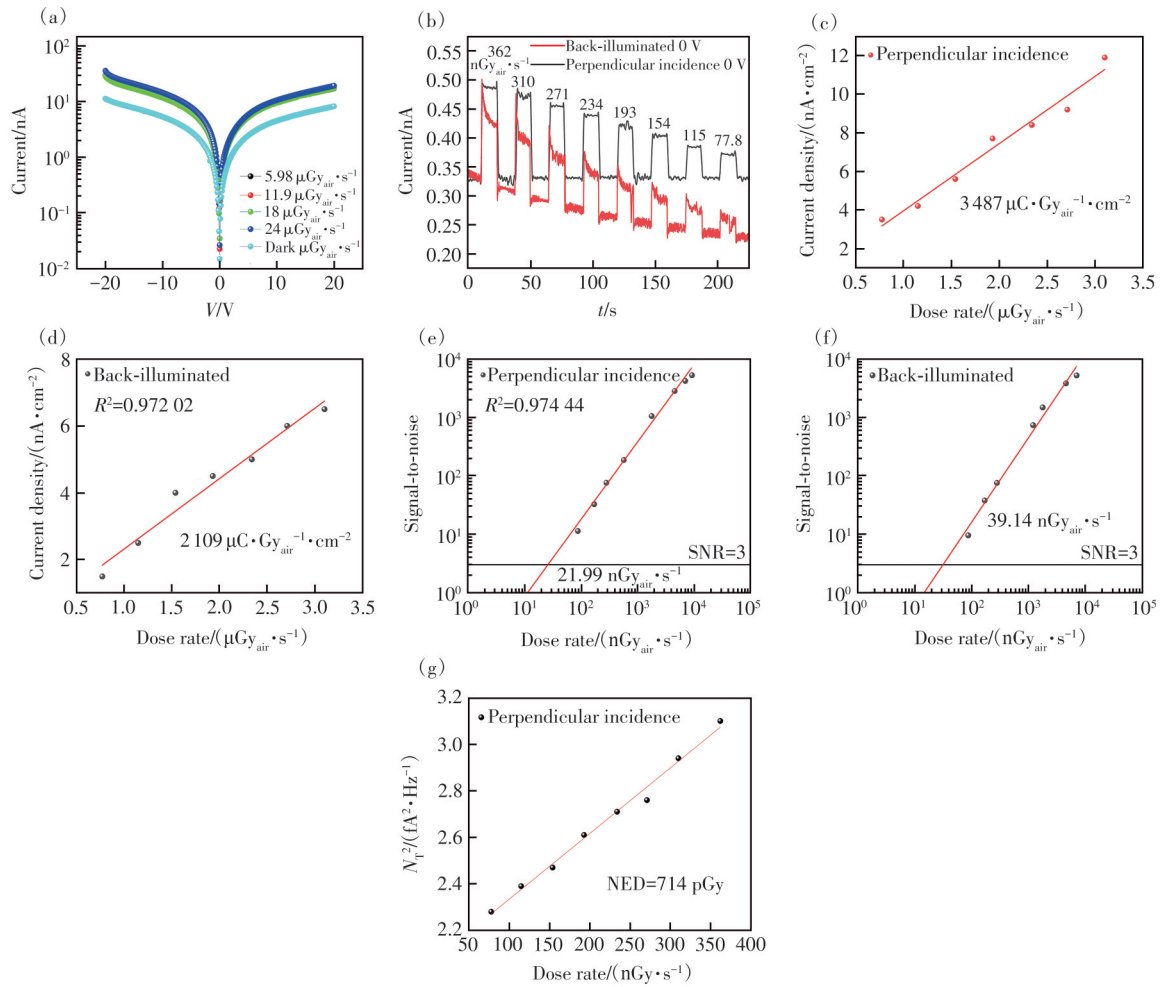


图 4 (a) MAPbBr₃探测器在不同剂量率下的 I - V 曲线; (b) 0 V 偏压下 MAPbBr₃探测器在正面和背面入射不同剂量率下的 I - t 曲线; (c)~(d) 在 0 V 偏压下, MAPbBr₃探测器不同入射方式的灵敏度; (e)~(f) 在 0 V 偏压下, MAPbBr₃探测器不同入射方式的 SNR 曲线; (g) MAPbBr₃探测器在正入射时的 NED

Fig.4 I - V curves of the MAPbBr₃ detector at different dose rates. (b) I - t curves of the MAPbBr₃ detector at 0 V bias under different incident dose rates for front and back illumination. (c)~(d) Sensitivity of the MAPbBr₃ detector under different incident modes at 0 V bias. (e)~(f) SNR curves of the MAPbBr₃ detector under different incident modes at 0 V bias. (g) NED of MAPbBr₃ detector under normal incidence

为信噪比(SNR)等于3时的剂量率。SNR计算公式为^[12,40,43-44]:

$$R_{\text{SN}} = \frac{J_s}{J_n}, \quad (3)$$

其中 R_{SN} 为信噪比, $J_s = J_p - J_d$ 为信号电流密度, J_p 为平均光电流密度, J_d 为平均暗电流密度; 噪声电流密度 J_n 为标准差, 计算公式为:

$$J_n = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (J_i - J_p)^2}, \quad (4)$$

计算得到在 0 V 偏压下正入射与背入射的 X 射线探测限分别为 $21.99 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $39.14 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$, 如图 4(e)~(f) 所示。

为了更严谨地评估器件的信噪比和极限探

测能力, 参考 Sakhatskyi 等的方法^[45], 我们测量了探测器在正入射的平方噪声电流谱密度与剂量率的关系, 如图 4(g) 所示, 探测器的噪声等效剂量 (NED) 为 $714 \text{ pGy}_{\text{air}}$ 。基于以上结果可以看出, 该 MAPbBr₃ 单晶器件, 特别是正面照射时, 具备优异的 X 射线探测性能。

4 结 论

本研究设计开发了一种硅片衬底辅助的晶种生长策略, 成功解决了传统逆温结晶法中成核不可控及机械抛光引入表面损伤的问题。通过晶种调控与硅片模板引导, 实现了钙钛矿单晶的受限生长, 直接获得表面平整、无生长纹理的原生底面, 以 Au 和 Ag

作为非对称电极构建了自驱动光电探测器。0 V 下可见光开关比高达 196, $\mu\tau$ 积为 $9.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ 。通过调节光入射方向,实现了宽带/窄带探测的切换。同时,器件表现出自驱动 X 射线探测能力。X 射线探测灵敏度高达 $3\,487 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,探测限低至 $21.99 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 。本工作不仅提供了一种制备高质量、无缺陷钙钛矿单晶的简便

方法,也揭示了表面工程对提升光电探测性能的重要性,为未来开发低成本、高性能光电探测器提供了可行的技术路径。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20260035>

参 考 文 献:

- [1] FAN P Y, CHETTIAR U K, CAO L Y, *et al.* An invisible metal-semiconductor photodetector [J]. *Nat. Photonics*, 2012, 6(6): 380-385.
- [2] ABIRAM G, THANIHAICHELVAN M, RAVIRAJAN P, *et al.* Review on perovskite semiconductor field-effect transistors and their applications [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(14): 2396.
- [3] MU Y C, HE Z Y, WANG K, *et al.* Recent progress and future prospects on halide perovskite nanocrystals for optoelectronics and beyond [J]. *iScience*, 2022, 25(11): 105371.
- [4] ZUO T, QI F F, YAM C, *et al.* Lead-free all-inorganic halide double perovskite materials for optoelectronic applications: progress, performance and design [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24(44): 26948-26961.
- [5] WANG F, ZOU X M, XU M J, *et al.* Recent progress on electrical and optical manipulations of perovskite photodetectors [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(14): 2100569.
- [6] XING J, WANG Q, DONG Q F, *et al.* Ultrafast ion migration in hybrid perovskite polycrystalline thin films under light and suppression in single crystals [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(44): 30484-30490.
- [7] FUTSCHER M H, LEE J M, MCGOVERN L, *et al.* Quantification of ion migration in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells by transient capacitance measurements [J]. *Mater. Horiz.*, 2019, 6(7): 1497-1503.
- [8] LI Z, XIAO C X, YANG Y, *et al.* Extrinsic ion migration in perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(5): 1234-1242.
- [9] 赵元元, 张云霞, 刘乃铭, 等. 单晶钙钛矿直接型 X 射线探测器性能优化策略 [J]. *发光学报*, 2025, 46(5): 770-793.
ZHAO Y Y, ZHANG Y X, LIU N M, *et al.* Performance optimization strategy of single crystal perovskite direct X-ray detector [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(5): 770-793. (in Chinese)
- [10] YANG X Y, SONG Y L, WANG L X, *et al.* In-line tempering eliminates the domain boundary in perovskite single crystals for high-energy resolution ionizing radiation detectors [J]. *Sci. Adv.*, 2024, 10(51): eadq6866.
- [11] 马闯, 赵奎. 钙钛矿单晶 X 射线探测器: 未来可穿戴电子器件的 B 位工程 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 486-495.
MA C, ZHAO K. Perovskite single-crystal X-ray detectors: B-site engineering for future wearable electronics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 486-495. (in English)
- [12] FENG Z Y, JIA B X, CHU D P, *et al.* Sensitive and stable tandem X-ray detectors achieved by high-quality 2D perovskite single crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(2): e10786.
- [13] JIN P, TANG Y J, LI D W, *et al.* Realizing nearly-zero dark current and ultrahigh signal-to-noise ratio perovskite X-ray detector and image array by dark-current-shunting strategy [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 626.
- [14] LIU Y C, XU Z, YANG Z, *et al.* Inch-size 0D-structured lead-free perovskite single crystals for highly sensitive stable X-ray imaging [J]. *Matter*, 2020, 3(1): 180-196.
- [15] SHAO Y C, FANG Y J, LI T, *et al.* Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic-inorganic halide perovskite films [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(5): 1752-1759.
- [16] CHEN J W, XIANG H Y, WANG J, *et al.* Perovskite white light emitting diodes: progress, challenges, and opportunities [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(11): 17150-17174.
- [17] CHU D P, LIU N M, XIE S H, *et al.* Stable and ultrasensitive X-ray detectors based on oriented single-crystal perovskite rods [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(27): 2500101.

- [18] 付杰, 王虎, 王鹏祥, 等. 基于二维钙钛矿微晶的表面钝化提升三维钙钛矿单晶 X 射线探测器性能 [J]. 光学学报, 2025, 45(16): 1604001.
FU J, WANG H, WANG P X, *et al.* Enhancing X-ray detector performance of 3D perovskite single crystal detector *via* 2D perovskite microcrystal surface passivation [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2025, 45(16): 1604001. (in Chinese)
- [19] ZHANG S C, LU Y, ZHANG L H, *et al.* Mosaic lateral heterostructures in two-dimensional perovskite [J]. *Nature*, 2026, 649(8097): 612-620.
- [20] LI M Z, WANG S J, WOOD A, *et al.* Defect repairing in lead bromide perovskite single crystals with biasing and bromine for X-ray photon-counting detectors [J]. *Nat. Mater.*, 2025, 24(12): 1993-2000.
- [21] ZHANG W Q, WANG H, FU J, *et al.* Strategies for enhancing the stability of high-electric-field perovskite single-crystal radiation detectors [J]. *ACS Energy Lett.*, 2025, 11(1): 401-408.
- [22] 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]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(5): 315-321.
- [23] SONG Y L, BI W H, WANG A R, *et al.* Efficient lateral-structure perovskite single crystal solar cells with high operational stability [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 274.
- [24] LIU C Y, WANG R, LIU J L, *et al.* High-performance self-driven MAPbI₃-MAPbBr₃ perovskite single crystal heterojunction photodetectors for ultra-sensitive weak light imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(11): 2403123.
- [25] LIU D, JIANG L, JIANG X Y, *et al.* Interface-tension-assisted temperature-gradient crystallization of high-quality MAPbBr₃ perovskite single crystals with low defect densities [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(49): 57846-57855.
- [26] HAN C Z, XIAO X F, ZHANG W H, *et al.* Impact and role of epitaxial growth in metal halide perovskite solar cells [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2023, 5(9): 2445-2463.
- [27] SHAO C, MA J X, NIU G S, *et al.* Strain release *via* glass transition temperature regulation for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(10): 2417150.
- [28] AN L C, LI Z Y, AZEEM M, *et al.* Near-full-spectrum emission realized in a single lead halide perovskite across the visible-light region [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2024, 63(43): e202411298.
- [29] XU Z J, BA Y S, XI H, *et al.* Growth and X-ray detection properties of high-quality perovskite single crystals [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2025, 54(7): 1229.
- [30] HUANG F B, HU J J, SUN Y Y, *et al.* Two-dimensional MoS₂/SnS₂ isotype van der Waals heterojunction photodetectors with thickness-dependent gate-tunable rectification reversal [J]. *ACS Photonics*, 2025, 12(12): 6638-6649.
- [31] LIU H J, MA W J, LIU J X, *et al.* Advances of perovskite single-crystal heterojunctions for high-performance X-ray detectors [J]. *Chem. Mater.*, 2026, 38(4): 1613-1627.
- [32] NG S E, YANTARA N, TU N A, *et al.* Retinomorph color perception based on opponent process enabled by perovskite bipolar photodetectors [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(36): 2406568.
- [33] PAZOS-OUTÓN L M, SZUMILO M, LAMBOLL R, *et al.* Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells [J]. *Science*, 2016, 351(6280): 1430-1433.
- [34] 李庆宇, 刘铭. 非对称接触诱导的自供电 MAPbBr₃ 光电探测器 [J]. 应用物理, 2021, 11(12): 461-468.
LI Q Y, LIU M. Asymmetrically contact-induced self-powered MAPbBr₃ photodetector [J]. *Appl. Phys.*, 2021, 11(12): 461-468. (in Chinese)
- [35] ZHAN C L, LUO C, GAO F, *et al.* Indium tin oxide induced internal positive feedback and indium ion transport in perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(30): e202403824.
- [36] MA X L, ZHANG Y, TAN P J, *et al.* Alleviating trade-off between responsivity and response speed of Ga₂O₃ solar-blind photodetector *via* modulation of carrier redistribution and extraction accessibility [J]. *InfoMat*, 2025, 7(9): e70016.
- [37] LI Y L, GALISTEO-LÓPEZ J F, CALVO M E, *et al.* Facile synthesis of hybrid organic-inorganic perovskite microcubes of optical quality using polar antisolvents [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(41): 35505-35510.
- [38] BAI C X, PENG Z, LI W J, *et al.* Bidirectional-sensitive dual-narrowband self-powered single perovskite photodetector for fast computational imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(25): 2419958.
- [39] JIANG X M, XIE S D, XIAO X, *et al.* Interface engineering of substrate-integrated single-crystal perovskite wafers for sensitive X-ray detection [J]. *Small Methods*, 2024, 8(12): 2400099.

- [40] JIANG J Z, XIONG M, FAN K, *et al.* Synergistic strain engineering of perovskite single crystals for highly stable and sensitive X-ray detectors with low-bias imaging and monitoring [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(8): 575-581.
- [41] CHEN M, DONG X F, CHU D P, *et al.* Interlayer-spacing engineering of lead-free perovskite single crystal for high-performance X-ray imaging [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(18): 2211977.
- [42] WANG T, ZENG G Q, YANG Y M, *et al.* Advances in metal halide perovskite scintillators for X-ray detection [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2025, 17(1): 275.
- [43] LU X J, LEI L, ZHOU C Y, *et al.* Dual-functional defect passivation in Dion-Jacobson perovskite for low-dose X-ray detection and imaging [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2025, 13(43): 37156-37163.
- [44] YANG D D, XU J J, LI L, *et al.* Reversible X-ray memory imaging for cadmium-based perovskites: deep trap-driven radioluminescence enhancement [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(11): e20865.
- [45] SAKHATSKYI K, TUREDI B, MATT G J, *et al.* Stable perovskite single-crystal X-ray imaging detectors with single-photon sensitivity [J]. *Nat. Photonics*, 2023, 17(6): 510-517.



于迪(2000-),男,黑龙江黑河人,硕士研究生,2022年于黑龙江科技大学获得学士学位,主要从事钙钛矿材料制备及其性能的研究。

E-mail: 2023300925@stu.hrbnu.edu.cn



李林(1980-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,教授,2010年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事半导体光电探测器、低成本太阳能电池等领域的研究。

E-mail: physics_lin@hotmail.com



高峰(1992-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,副教授,2022年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事半导体材料制备及其光电探测性能的研究。

E-mail: gaofeng@hrbnu.edu.cn