

文章编号: 1000-7032(2023)05-0771-15

基于材料调控的直接转换型 铅卤钙钛矿 X 射线探测器研究进展

胡刚舰¹, 陈琦¹, 魏薇¹, 孙仔成¹, 姚梦楠^{2*}, 沈亮^{1*}

(1. 吉林大学 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130021; 2. 深圳信息职业技术学院 微电子学院, 广东 深圳 518172)

摘要: X射线探测在诸如医学成像、特定晶体结构测定、射电天文学等领域有着非常重要的作用。而传统的用于X射线探测领域的材料如硅、碲化镉等存在制备工艺复杂、成本高、X射线探测灵敏度低等缺点,严重制约了X射线探测领域的发展。近年来,铅卤钙钛矿材料作为备受关注的热点材料,因其具备较大的原子序数、高吸收系数等优点,在X射线探测领域表现出非常优异的性能。而钙钛矿材料体系是一个大家族,不同组分的钙钛矿材料各有其优缺点,即使是同一组分的钙钛矿,根据其结晶性等参数的不同,性能表现也各不相同。本文从钙钛矿材料调控的角度出发,综述了近些年来直接转换型钙钛矿X射线探测器取得的成就,并对未来钙钛矿X射线探测领域的发展趋势做出了展望。

关键词: 铅卤钙钛矿; 材料调控; 直接转换型; X射线探测

中图分类号: TL816.1 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220399

Research Progress of Direct Perovskite X-ray Detector Based on Material Regulation

HU Gangjian¹, CHEN Qi¹, WEI Wei¹, SUN Zaicheng¹, YAO Mengnan^{2*}, SHEN Liang^{1*}

(1. College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. School of Microelectronics, Shenzhen College of Information Technology, Shenzhen 518172, China)

* Corresponding Authors, E-mail: mengnan.yao@foxmail.com; shenliang@jlu.edu.cn

Abstract: X-ray detection plays an essential role in areas such as medical imaging, determination of specific crystal structures, and radio astronomy. However, traditional materials used in the field of X-ray detection, such as silicon and cadmium antimonide, suffer from complex fabrication processes, excessive cost and low sensitivity to X-rays, which severely limit the development of the field. As a hot topic in recent years, lead halide perovskites have shown excellent performance in the field of X-ray detection due to their large atomic numbers and elevated absorption coefficients. While the perovskite material system is a huge family, different components of perovskite materials have their advantages and disadvantages, and even the same component of perovskite material can have different properties depending on different parameters such as crystallization. In this paper, we review recent achievements in direct-conversion perovskite X-ray detectors from the perspective of perovskite material regulation and provide an outlook on future developments in perovskite X-ray detection.

Key words: perovskite; material regulation; direct type; X ray detection

收稿日期: 2022-11-30; 修订日期: 2022-12-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61875072)

Supported by National Natural Science Foundation of China(61875072)

1 引 言

X射线是一种高能电磁波,具有很强的穿透性,在诸多领域具有非常重要的应用。例如,在医疗领域^[1],X射线成像是医生用来检查病人身体的重要手段;在农业领域^[2],可以用X射线计算机断层扫描技术对农业产品进行无损质量监测。X射线的探测方式分为两种,直接探测和间接探测。直接探测是直接入射的X射线转换成电信号;间接探测是通过闪烁体将高能X射线转换成可见/紫外光,然后使用CMOS探测器等进行收集。两种探测方式相比,由于间接型X射线探测要将X射线转换成低能光子,导致其整体的外量子效率在理论上会比直接型要低^[3];此外,闪烁体发出的荧光是发散的,也使得间接型X射线探测器的空间分辨率较低。

目前,市场上用于X射线直接探测的主要材料包括:硅^[4]、非晶硒^[5]、铈化镉^[6]以及铈化镉铉^[7-8]等。但是,基于这些材料制备的X射线探测器都存在着各种各样的缺点。例如,由于硅和非晶硒材料对于X射线的阻挡能力较弱,使得它们很难应用于能量大于50 keV的X射线探测领域^[9-10];对于铈化镉以及铈化镉铉材料^[11],由于材料自身的原因,制得的X射线探测器噪声电流较大,也制约着其在X射线探测领域的应用。因此,基于新型半导体材料制备低成本、高灵敏的X射线探测器,补齐传统X射线探测器的短板,是近些年来的研究热点。

铅卤钙钛矿的一般组成结构为 ABX_3 ,其中,A位通常为 $CH_3NH_3^+(MA^+)$ 、 $HN=CHNH_3^+(FA^+)$ 或者是 Cs^+ ,B位通常是 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} ,X位可以是 Cl^- 、 Br^- 以及 I^- 。此外,还存在一种非铅双钙钛矿,其结构通式为 $A_2M^I M^II X_6$ 或者 $A_2M^IV X_6$ ^[12]。相对于铅卤钙钛矿,非铅钙钛矿由于不含铅元素,对环境的影响更小,稳定性也更好,可以作为含有毒性的铅卤钙钛矿的替代品。但是,非铅钙钛矿制备的器件性能目前仍然无法媲美铅卤钙钛矿^[12],因此本文主要综述铅卤钙钛矿的研究进展,下文中提到的钙钛矿若无特殊说明都是指铅卤钙钛矿。得益于钙钛矿材料具有较低的陷阱密度、较长的载流子扩散长度、较高的光致发光量子产率以及相对简单的制备方法等优势,钙钛矿材料在太阳能电池、发光二极管、激光器以及光电探测器等领域得到了广

泛的研究^[13-17]。在X射线探测领域,由于钙钛矿具有较高的载流子迁移率寿命积、大的辐射吸收系数,钙钛矿X射线探测器在最近十年间也受到了广泛关注,基于钙钛矿材料的X射线探测器目前取得了很大进展^[18]。对于相同组分的钙钛矿而言,多晶薄膜的厚度以及钙钛矿本身的结晶性都对制备的钙钛矿X射线探测器性能有着重要的影响,而单晶钙钛矿相对于多晶钙钛矿而言具有更好的结晶性以及更大的厚度,在制备高性能的钙钛矿方面具有较大优势;在结晶性和厚度等参数都相同的情况下,不同组分的钙钛矿制备的X射线探测器在性能、稳定性等参数上也各有千秋。高性能钙钛矿X射线探测器的制备很大程度上受制于材料的调控方式,因此本文从材料调控的角度综述了不同的材料调控手段对于制备的直接型X射线探测器性能的影响,系统总结了目前基于钙钛矿材料的直接型X射线探测器存在的优缺点,并展望了其未来的发展趋势。

2 性能表征参数

灵敏度是X射线探测器的一个重要参数,它代表了探测器对一定剂量辐射的响应能力。X射线探测器的灵敏度 S 可以用如下公式进行定义^[3]:

$$S = \frac{Q}{XA}, \quad (1)$$

其中, Q 为探测器收集的电荷, X 为单位面积辐射剂量, A 是被辐射区域的面积。 S 这个参数的定义中包含了X射线的吸收、光生载流子的产生以及载流子的运输和收集等过程,是评价X射线探测器性能的一个重要参数。

另一个表征X射线探测器的重要参数是暗电流,即器件在没有辐射照射的状态下电流值的大小。对于一个X射线探测器而言,暗电流过大意味着器件噪声电流比较大,它影响着器件的最低检测剂量、信噪比以及线性响应范围等参数。因此,对于一个理想的X射线探测器而言,我们期望它的暗电流越低越好。

由于高剂量X射线辐射会增加被照射人患癌症的风险,所以一个灵敏的X射线探测器应该具有在低剂量X射线照射下成像的能力。检测极限被用来表征X射线探测器能够清楚辨认的最低X射线剂量。检测极限在数值上等价于探测器产生三倍于自身噪声信号强度所需的X射线剂量^[19]。

响应时间是用来表征器件对于信号响应速度

的一个参数。对于某些特殊领域,探测器的响应时间是一个重要的参数。例如医药成像领域,需要尽可能减少患者暴露在X射线下的时间。因此,它对X射线探测器的响应时间有着具体要求。一般而言,响应时间对应着开启/关闭辐射后,器件的信号值从最大值的90%到最大值的10%这一过程所需要的时间。

实际的X射线成像中,成像的清晰度也就是X射线探测器的分辨率也是一个很重要的参数,通常使用调制传递函数(MTF)来表征制备X射线探测器成像分辨率的大小,该参数被定义为输出与输入的对比值与空间频率的关系。并且探测器成像的分辨率越高,其在X射线成像领域的应用潜力就越大。

3 直接型钙钛矿X射线探测器

2015年,Heiss等使用钙钛矿作为吸收层制备

了光伏和光电导型X射线探测器^[20],其中光伏型器件的X射线灵敏度达到 $25 \mu\text{C} \cdot \text{mGy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$,能够与当时相对成熟的商用X射线探测器媲美。而使用较厚薄膜($60 \mu\text{m}$)制备的光导型器件在X射线的照射下,光电流密度比制备的光伏型器件高出两个数量级,电流特性的显著改善主要得益于钙钛矿薄膜厚度的增加。Heiss等使用低温溶液法制备的钙钛矿X射线探测器首次证明了钙钛矿材料在X射线探测领域的应用潜力。如图1(a)是光伏器件的结构。从图1(b)可以计算出该器件的能量转换效率为10.4%。图1(c)的曲线证明了制备的钙钛矿光伏器件对X射线(光子能量 75 kV_p ,平均能量约为 37 keV)有着较为灵敏的响应。从图1(d)的数据可以计算出器件对于X射线的灵敏度为 $25 \mu\text{C} \cdot \text{mGy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$,相比而言,非晶硒的灵敏度范围则在 $1 \sim 17 \mu\text{C} \cdot \text{mGy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间^[21]。这些结果证明了 MAPbI_3 材料在直接型X

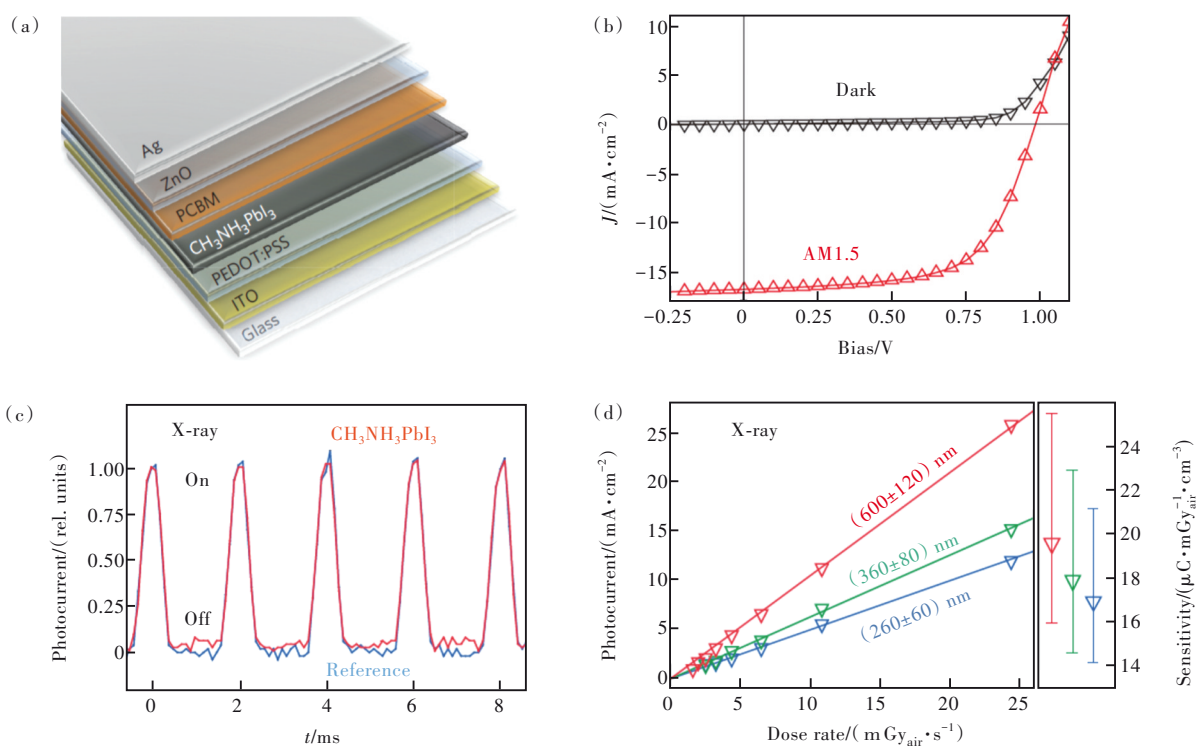


图1 (a)基于 MAPbI_3 的p-i-n型光伏器件结构图;(b)在暗态与太阳光照射下器件的 J - V 曲线;(c)X光照射下器件的短路电流随着时间的变化曲线;(b)与(c)中 MAPbI_3 中薄膜的厚度为 $(260 \pm 60) \text{ nm}$;(d)X射线照射下的平均短路电流随X射线辐射剂量变化的曲线,右侧插图是厚度分别为 (260 ± 60) 、 (360 ± 80) 、 $(600 \pm 120) \text{ nm}$ 薄膜对X射线灵敏度关于其体积的归一化数据。

Fig.1 (a) Schematic of layer stacking of the MAPbI_3 -based p-i-n photodiode. (b) J - V characteristics of the device in darkness and under AM1.5 illumination. (c) Time-resolved short-circuit photocurrent under X-ray exposure. The data shown in (b) and (c) are for a MAPbI_3 layer with thickness of $(260 \pm 60) \text{ nm}$. (d) Averaged short-circuit X-ray photocurrent as function of dose rate. Inset: sensitivity normalized to the active volume for MAPbI_3 layers with thicknesses of $(260 \pm 60) \text{ nm}$, $(360 \pm 80) \text{ nm}$ and $(600 \pm 120) \text{ nm}$, respectively.

射线探测领域内应用潜力。

Heiss 等的工作证明了 MAPbI₃ 钙钛矿材料在 X 射线探测领域具有应用潜力,用其制备的器件在灵敏度上能够与非晶硒 X 射线探测器媲美。但是,文中使用较厚薄膜(60 μm)制备器件的光电流密度比正常纳米级别厚度的器件高两个数量级的事实,说明了制约薄膜钙钛矿 X 射线性能的一个重要因素是钙钛矿薄膜的厚度。除此之外,将钙钛矿材料应用在实际的 X 射线探测场景中不仅仅需要较高的灵敏度,还需要探索其在成像方面的巨大潜力。

2017年,三星公司首次将 MAPbI₃ 薄膜与薄膜晶体管阵列(TFT)相结合,制备了对 X 射线灵敏度高达 11 000 μC·Gy_{air}⁻¹·cm⁻² 的大面积 X 射线平板探测器^[22]。器件结构如图 2(a)所示,其中通过旋

涂方法制备的 PI-MAPbBr₃ 与 PI-MAPbI₃ 分别作为空穴阻挡层以及空穴传输层,同时它们还有着降低器件暗电流的作用。而中间 830 μm 厚的 MAPbI₃ 则是通过刮涂的方法在 PI-MAPbI₃ 上制备的。顶部的 ITO 不仅作为 X 射线的入射面,还作为器件的阳极加正向偏压使器件工作在收集空穴的模式下;底部的 TFT 阵列作为电极收集 X 射线产生的空穴的同时也作为一个个像素点实现 X 射线成像。从图 2(c)中得到的数据可以看出,器件不同像素点对 X 射线的响应率在 0.3~3.8 μC·mGy_{air}⁻¹·cm⁻² 之间,器件的 μτ 也可以通过赫克特方程拟合出来,为 1.0 × 10⁻⁴ cm²·V⁻¹。图 2(d)是使用制备的钙钛矿 X 射线探测器对人手进行的 X 射线成像,证明了 MAPbI₃ 器件在大面积 X 射线成像上的潜力。

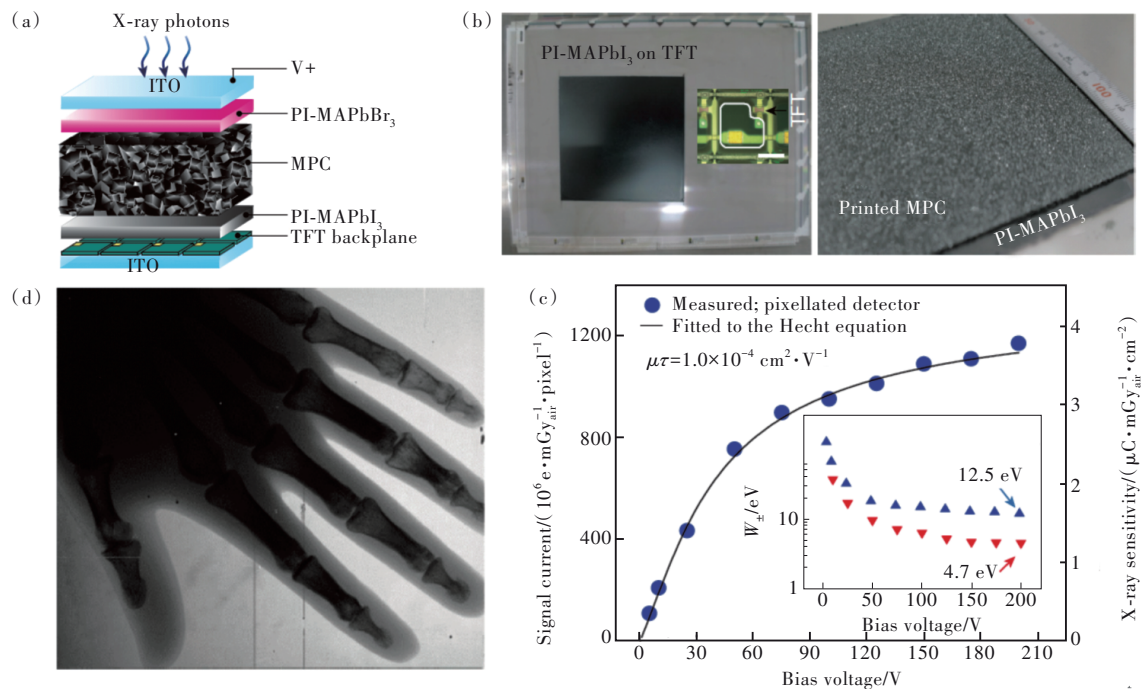


图 2 (a)溶液法制备的数字 X 射线探测器结构;(b)左图为旋涂在 α -Si:H TFT 背板上 PI-MAPbI₃ 的光学图像,插图是 TFT 单像素结构(比例尺长度为 30 μm),电极(白色轮廓)通过通孔(圆形垫片)连接到 TFT 的漏极,右图是在 PI-MAPbI₃ 上刮涂 MAPbI₃ 薄膜的光学图像;(c)在 100 kV_p 条件下制备的 X 射线探测器电荷收集和灵敏度特性,插图里的曲线表示电子空穴产生能 W_p (蓝色代表像素点,红色代表二极管)与偏压的关系;(d)使用制备的 X 射线平板探测器对手进行 X 射线成像图(100 kV_p, 5 μGy_{air}·s⁻¹ 曝光 5 ms,产生的剂量为 25 μGy_{air},偏压为 50 V)。

Fig.2 (a) Illustration of an all-solution-processed digital X-ray detector. (b) The left panel shows an optical image of spin-cast PI-MAPbI₃ on an α -Si:H TFT backplane. The inset shows a single-pixel structure of TFT (scale bar 30 μm) in which the collection electrode (white outline) is connected to the drain contact of the TFT through a via (circular pad). The right panel shows a photograph of printed MPCs on the PI-MAPbI₃. (c) Charge collection and sensitivity characteristics of the MPC detector measured at 100 kV_p. The inset shows W_p in the pixellated (blue symbols) and diode (red symbols) detectors. (d) A hand phantom X-ray image obtained from an MPC detector (using 100 kV_p and 5 μGy_{air}·s⁻¹ for 5 ms exposure, resulting in a dose of 25 μGy_{air} and a bias voltage of 50 V).

这项工作首次将钙钛矿薄膜与TFT阵列相结合,制备了大面积的集成面阵列X射线探测器。对X射线进行探测的灵敏度最高可达 $11\,000\ \mu\text{C}\cdot\text{Gy}_{\text{air}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$,比目前使用的非晶硒和铈掺杂的碘化铯X射线探测器灵敏度高了一个数量级,器件具有制作成本低、大面积、低剂量的优势。但是,该工作中X射线探测器空间分辨率仅为 $3.1\ \text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ @MTF=20%,与其形成鲜明对比的是非晶硒探测器的空间分辨率为 $7.1\ \text{lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ @MTF=20%。造成该现象的原因可以归纳为钙钛矿薄膜的晶粒尺寸在 $20\sim 100\ \mu\text{m}$,这些比单个像素点还要大的晶粒使得不同像素点之间发生电荷的串扰,限制了制备的X射线探测器的空间分辨率的大小。而相对较多的晶界也导致器件的 $\mu\tau$ 为 $1.0\times 10^{-4}\ \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}$,比目前性能较优异的X射线探测材料CdZnTe低了两个数量级^[7-8];即使文中作者通过器件结构的修饰降低了器件的暗电流,但相对而言它仍然处在一个很高的水平,这很大程度上限制了器件所能探测到的最低检测下限。除此之外,该工作虽然通过刮涂的方式实现了较厚的钙钛矿薄膜($830\ \mu\text{m}$),但是在薄膜厚度方面仍有较大的提升空间。据估算^[23],当 $50\ \text{keV}$ 的X射线光子衰减98%时,MAPbI₃、MAPbBr₃和Si材料需要的厚度为 $1,2,72\ \text{mm}$ 。而通过溶液法生长的钙钛矿单晶由于没有晶界,且具有较高的 $\mu\tau$ 、较大的厚度从而在制备性能优异的钙钛矿单晶探测器方面展现了更大的潜力。

2016年,魏浩桐等首次使用MAPbBr₃单晶作为吸收层来制备高性能的X射线探测器^[23]。他们通过反溶剂法^[24]生长出了高质量MAPbBr₃单晶,并通过紫外-臭氧处理进一步降低了单晶表面的缺陷,最终得到了厚度在 $2\sim 3\ \text{mm}$ 、 $\mu\tau$ 值高达 $1.2\times 10^{-2}\ \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}$ 的钙钛矿单晶。用该单晶制备的X射线探测器最低可探测的X射线剂量为 $0.5\ \mu\text{Gy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$,仅是常规医学诊断所需要的X射线剂量率($5.5\ \mu\text{Gy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$)的 $1/10$ ^[25-26]。器件对X射线的灵敏度高达 $80\ \mu\text{C}\cdot\text{Gy}_{\text{air}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$,是非晶硒X射线探测器灵敏度的4倍。这项工作证明了钙钛矿单晶在低剂量X射线探测领域具有巨大的潜力。

作者根据光电效应计算的不同材料对于 $50\ \text{keV}$ 的X射线的衰减作用随着材料的变化关系(图3(a)),可以看出 $2\ \text{mm}$ 厚度下的MAPbBr₃可以阻挡衰减大部分的X射线。为了测试MAPbBr₃单

晶在X射线照射下的一系列参数,作者制备了结构为Au/MAPbBr₃/C₆₀/BCP/Ag(或者Au)的器件。从图3(c)的斜率中可以计算出器件对于X射线的灵敏度为 $80\ \mu\text{C}\cdot\text{Gy}_{\text{air}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$,是相同偏压下Cd(Zn)-Te单晶X射线探测器的10倍^[13]。作者测得器件对X射线的3 dB带宽为480 Hz,对应的响应时间为 $730\ \mu\text{s}$;而基于计算的响应时间为 $800\ \mu\text{s}$ 。作者认为,这是由于X射线在晶体内部产生了载流子使得载流子移动的距离小于单晶的长度。

虽然魏浩桐等的工作证明了MAPbBr₃在X射线探测上的优异性能,但是目前市场上主流的X射线探测器仍然以非晶硒为主。最大的原因就是非晶硒能够在低温下沉积到硅TFT阵列上,而硅TFT阵列是已经发展成熟的技术,降低了非晶硒在实际应用中的难度。因此,将钙钛矿晶体与成熟廉价的硅电路集成起来是钙钛矿单晶X射线探测器实现商用化的一个技术壁垒。此外,虽然相对于多晶薄膜而言钙钛矿单晶内部缺陷较少,但是晶体表面仍然存在相对比较多的缺陷,这也导致了利用钙钛矿单晶制备的器件与经过结构修饰的钙钛矿多晶薄膜器件相比,其暗电流在同一个数量级别^[22]。因此,MAPbBr₃单晶在X射线探测领域的潜力和优势没有被完全发掘和展示出来。

2017年,魏薇等使用溴化(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷与二氧化硅相结合,并将其溴氨端与钙钛矿单晶相结合实现了钙钛矿单晶与硅衬底稳定的机械和电学连接^[27]。连接二氧化硅与钙钛矿的分子的偶极性在保持器件信号响应的同时降低了器件的噪声电流,使得制备的X射线探测器能够在更大的偏压下正常工作。最终,制备的器件在光子能量为 $8\ \text{keV}$ 的X射线照射下有着高达 $2.1\times 10^4\ \mu\text{C}\cdot\text{Gy}_{\text{air}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的灵敏度,比非晶硒X射线探测器的灵敏度高出1 000多倍。

如图4(a),得益于硅集成X射线探测器有着较低的噪声电流,使得在 $0.036\ \mu\text{Gy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$ 的低剂量率的X射线照射下,器件仍然可以产生能够与噪声电流区分开的光电流,比之前MAPbBr₃器件最低检测到的X射线剂量率降低了93%^[23]。从图4(b)中可以看出,器件即使在 $9.5\ \mu\text{Gy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$ 的低剂量率条件下,X射线产生的信号强度仍比噪声信号高出1~2个数量级。为了表征集成硅X射线探测器的成像能力,作者首先使用 $150\ \mu\text{m}$ 的器件做单像素成像,器件成像的面积为 $0.044\ \text{mm}^2$ 。

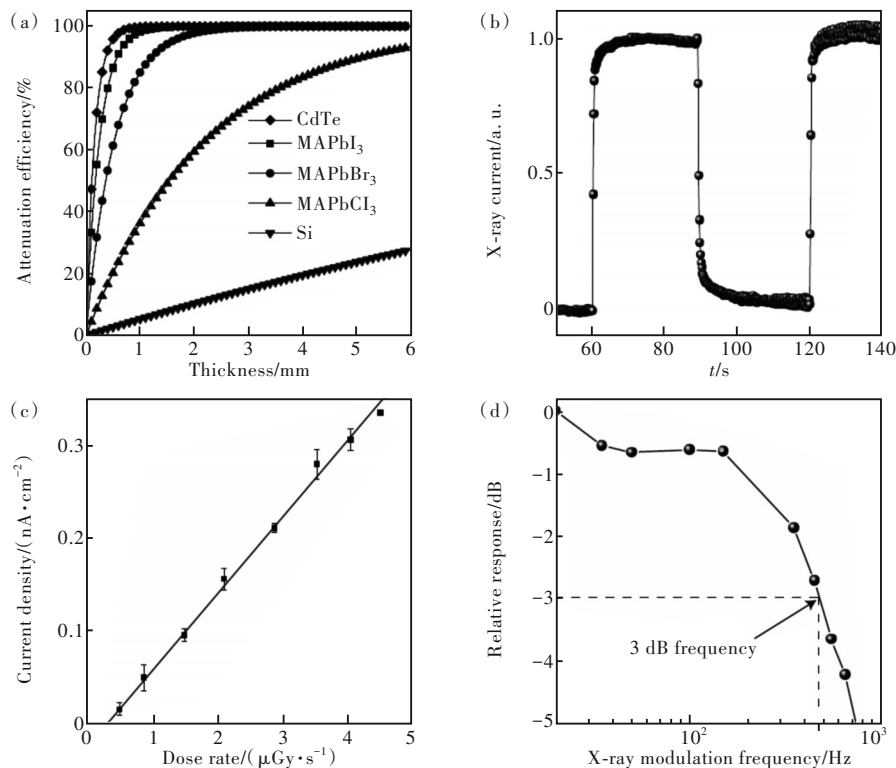


图3 (a) CdTe、MAPbI₃、MAPbBr₃、MAPbCl₃ 和硅对 50 keV X 射线光子的衰减效率(根据光电效应)随着厚度的变化;(b) 打开和关闭 X 射线源时 MAPbBr₃ 单晶器件响应的变化曲线;(c) 在不同 X 射线剂量率下器件产生的光电流,一直到最低可检测的剂量率,根据拟合直线的斜率,器件的灵敏度可达 80 $\mu\text{C}\cdot\text{mGy}_{\text{air}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) 归一化响应与 X 射线频率之间的函数关系,表明器件的 3 dB 截止频率为 480 Hz。

Fig.3 (a) Attenuation efficiency of CdTe, MAPbI₃, MAPbBr₃, MAPbCl₃ and silicon to 50 keV X-ray photons (in terms of the photoelectric effect) versus thickness. (b) MAPbBr₃ single-crystal device response to X-rays by turning the X-ray source on and off. (c) X-ray-generated photocurrent at various dose rates, down to the lowest detectable dose rate. A sensitivity of 80 $\mu\text{C}\cdot\text{Gy}_{\text{air}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ is derived from the slope of the fitting line. (d) Normalized response as a function of input X-ray frequency showing that the 3 dB cutoff frequency is 480 Hz.

如图 4(c) 所示,将 10 片 150 μm 的盖玻片堆叠在一起作为一个 X 方向上的 X 射线衰减器,上图为光学图像,下图为探测器的 X 射线成像图像。从图中可以清楚地看出,随着盖玻片堆叠的厚度加深,颜色也越深,不同盖玻片之间还有着比较清晰的边界。为了证明该成像系统可以分辨物体比较微小的样貌,作者对一个表面刻蚀图案的不锈钢板进行了 X 射线成像,其中每根刻蚀的线宽为 80 μm ,间距为 80 μm ,成像区域的面积为 100 $\mu\text{m}\times 250 \mu\text{m}$ 。如图 4(d) 所示,可以看出 X 射线图有着非常明显的光暗条纹,证明了制备的器件能够分辨 80 μm 或者更小的物体形貌。X 射线的性质在于其优越的穿透性,作者将金属弹簧放置在密封的不透明胶囊中,然后对其进行 X 射线成像,结果如图 4(e)。由于金属弹簧对 X 射线有一定程度的阻挡能力,使其在 X 射线成像图中

可以被清楚地分辨出来。为了模拟集成硅 X 射线探测器在医学成像中的应用,作者对部分鱼尾鳍进行了 X 射线成像,如图 4(f),从图中可以清楚地分辨出鳍刺与其他部位。为了实现更快的 X 射线成像,作者制备了集成硅 X 射线线阵成像探测器,具体结构如图 4(h) 所示。10 个像素电极沉积在厚度为 2 μm 的单晶表面,每个电极大小为 200 μm ,之间的距离为 400 μm ,使得制备出的集成硅 X 射线线阵探测器的扫描宽度为 4 mm,每个像素点被分立的铜线连接到电流放大器上,硅衬底作为共阳极。用该线阵探测器对铜材质的 N 型标志进行 X 射线成像扫描,成像时使用的 X 射线剂量率为 247 $\text{nGy}_{\text{air}}\cdot\text{s}^{-1}$ 。扫描出的成像图如图 4(i),与单点扫描成像图 4(g) 图形质量基本一致。

这项工作低温条件下使用溶液处理的分子键合方法将钙钛矿晶体与硅衬底结合,制备了性

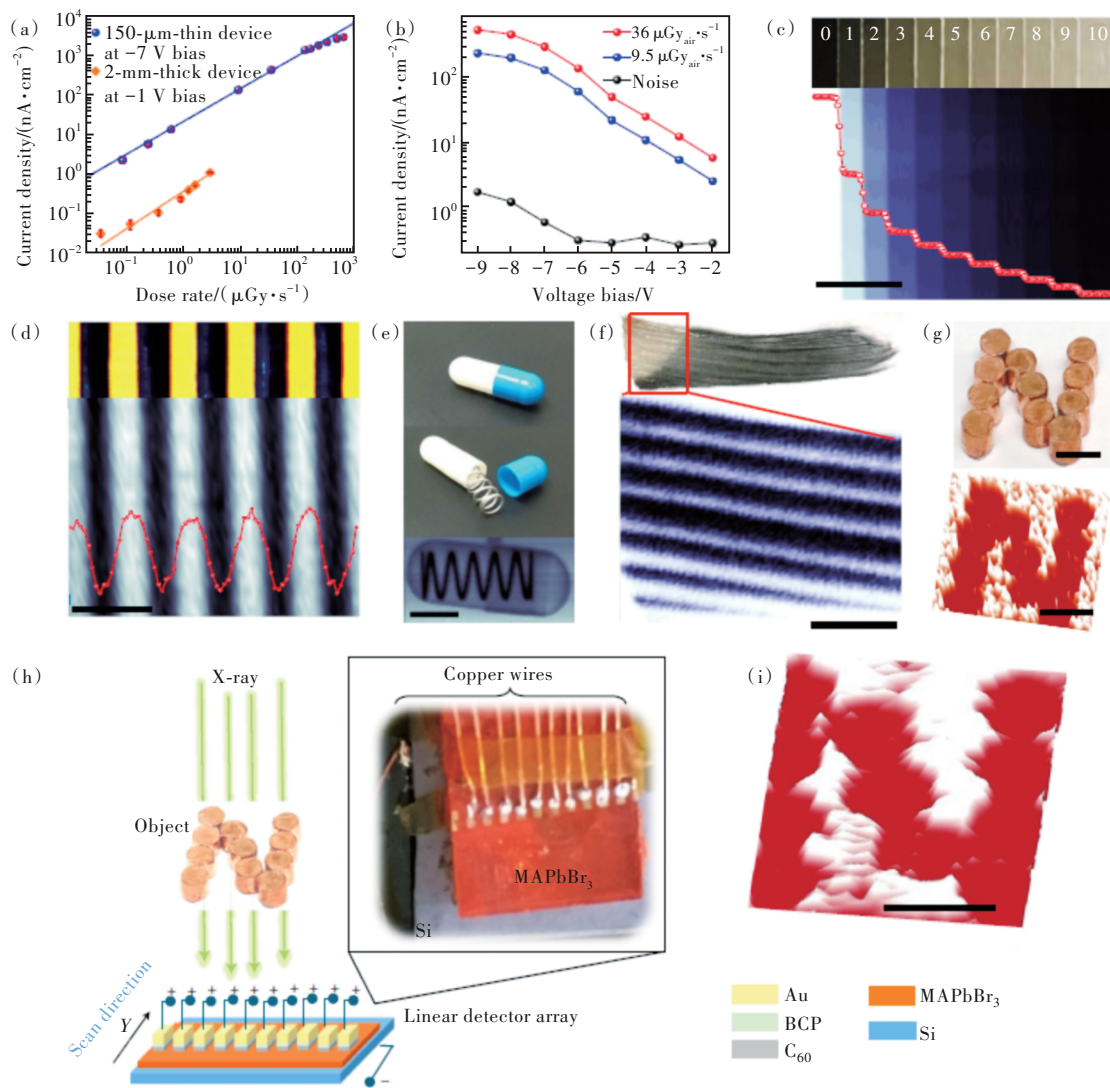


图 4 (a) X 射线产生的光电流与剂量率之间的关系; (b) 不同 X 射线强度下 150 μm 薄晶体的 X 射线感应电流, 该设备用于 (c)~(g) 中的 X 射线成像; (c) 堆叠玻璃覆盖层的光学(上)和 X 射线(下)图像; (d) 蚀刻过线状沟道不锈钢板的光学图像(上)和 X 射线图像(下); (e) 鱼尾鳍部分的光学图像(上)和部分(下)的 X 射线图像; (g) 在 247 $\text{nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 剂量下, 具有“N”型标志铜板的光学图像和 X 射线图像; (h) MAPbBr₃ 单晶与硅集成 X 射线探测器成像示意图; (i) 线性探测器阵列获取的 N 型标志的 X 射线图像。(d) 中的比例尺为 200 μm , (c)、(e)、(f)、(g)、(i) 中的比例尺为 5 mm。

Fig.4 (a) X-ray-generated photocurrent *versus* dose rate. (b) X-ray-induced current density of a 150- μm -thin crystal device under different X-ray intensities. This device was used for the X-ray imaging in (c)–(g). (c) Optical (top) and X-ray (bottom) images of stacked glass coverslips. (d) Optical image (top) of a stainless-steel plate with etched-through lines and its X-ray image with current profile (bottom). (e) Optical and X-ray images of an encapsulated metallic spring. (f) Optical image of a portion of a fish caudal fin (top) and X-ray image of a section of it (bottom). (g) Photo (top) and X-ray image (bottom) of an ‘N’ copper logo under a dose rate of 247 $\text{nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$. (h) Schematic illustration of X-ray imaging with Si-integrated MAPbBr₃ single crystal detectors. (i) X-ray image of the N-shaped logo obtained by the linear detector array. Scale bars: 200 μm (d) and 5 mm ((c), (e), (f), (g), (i)).

能优异的集成硅 X 射线线阵探测器, 其成像所需的剂量比商用探测器降低了 90%, 灵敏度也比当时最先进的非晶硒 X 射线探测器高出 3 个数量级, 为钙钛矿单晶 X 射线探测器在医疗领域的商业化铺平了道路。

以上几项工作向我们揭示了钙钛矿薄膜厚度、结晶性以及界面调控对于制备 X 射线探测器的影响。对于基于钙钛矿薄膜的 X 射线直接型探测器而言, 更厚的薄膜有更有有效的 X 射线吸收, 更好的结晶性能制备出分辨率更高、检测下限更低

的 X 射线探测器。对于单晶而言,由于缺陷的减少导致单晶的 $\mu\tau$ 值远大于多晶薄膜,在 X 射线探测领域的潜力也比多晶薄膜高;但是单晶表面处的大量缺陷也是制约探测器性能的一个重要因素,同时在与 TFT 阵列大面积集成方面,可以刮涂制备的多晶薄膜相对更有优势。除了上述对钙钛矿材料调控的手段外,基于钙钛矿组分的调控也是研究的一个方向。上述几篇文章都是基于 MA⁺体系的钙钛矿制备的 X 射线探测器。虽然基于 MA⁺体系的钙钛矿在 X 射线领域取得了巨大的成就,但是 MA⁺体系的钙钛矿仍然存在着稳定性较差的缺陷,制约了 MA⁺体系钙钛矿单晶探测器的长期稳定性^[28-29]。为了改善这一问题,通常可以使用其他的 A 位阳离子代替 MA⁺达到提高器件稳定性的目的。以 FA⁺取代 MA⁺为例,相对较大的 FA⁺离子取代 MA⁺后能够形成更具对称的晶体结构; FA⁺体系钙钛矿有着更窄的带隙,能够吸收更多的光子; FA⁺体系钙钛矿有着更高的分解温度,热稳定性更好^[30]。

2021 年,姚梦楠等^[31]通过低温结晶诱导的方法生长了高质量的 FAPbBr₃ 单晶,该单晶具有比较高的 $\mu\tau$ 值($1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)、较低的表面复合速率 s ($78 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) 和优异的探测率 ($3.5 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$),而且制备的单晶即使在高达 460 K 的高温下也能表现出很好的稳定性,展现出了良好的耐高温特性。如图 5(a)所示^[32-33],在硬 X 射线范围内, FAPbBr₃ 线性衰减系数接近 CdTe 材料,而且比 Si 材料高出一个数量级。作者为了证明 FAPbBr₃ 单晶对于 X 射线的探测能力,使用了厚度为 2.5 mm 的单晶探测能量为 23.8 keV 的 X 射线脉冲,计算出器件在 $0.5 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的电场下对 X 射线的探测率可达 $130 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,最低检测 X 射线剂量率为 $0.3 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 。而制备的器件在多次关断和开启 X 射线源后漂移电流仍然很低,在 X 射线照射下表现出很好的开关特性。

FAPbBr₃ 单晶优异的 X 射线探测性能可以归因于单晶优异的光电特性,如较高的 $\mu\tau$ 和较低的表面复合率、对 X 射线吸收系数高等因素。此外,

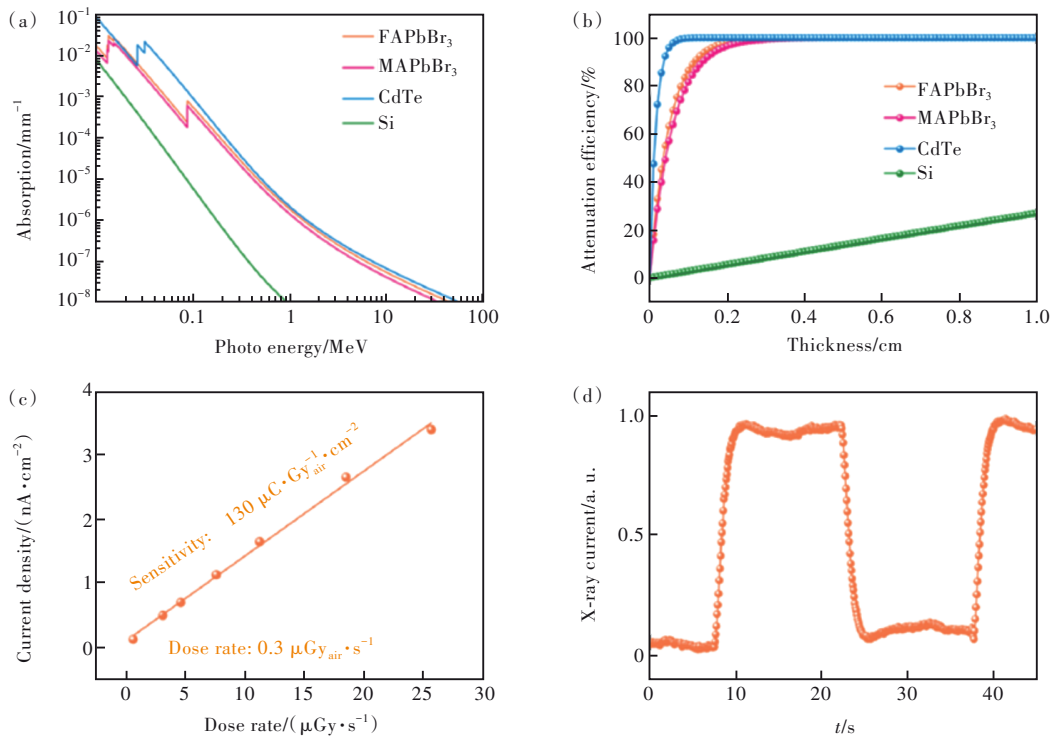


图 5 (a) FAPbBr₃、MAPbBr₃、CdTe 和 Si 材料对于不同能量光子的吸收系数; (b) FAPbBr₃、MAPbBr₃、CdTe 和 Si 材料对 50 keV X 射线光子的衰减能力与材料厚度之间的关系; (c) FAPbBr₃ 单晶探测器在不同剂量率 X 射线照射下的电流密度; (d) 在不断关断开启 X 射线照射下器件的归一化电流。

Fig.5 (a) Absorption coefficients of FAPbBr₃, MAPbBr₃, CdTe and Si as a function of photon energy. (b) Attenuation efficiencies of FAPbBr₃, MAPbBr₃, CdTe and Si semiconductors to 50 keV X-ray photons *versus* thickness. (c) Current density of FAPbBr₃ SC detector at different X-ray dose rates. (d) X-ray response of the FAPbBr₃ SC detector by turning on and off the X-ray source.

制备的单晶表现出非常好的热稳定性,即使器件在高温下也表现出优异的性能。以上介绍的文献都是基于有机无机混合钙钛矿基础进行的研究,相对而言,全无机钙钛矿材料因具有高的载流子迁移率、更好的稳定性、更低的离子迁移^[34],从而在X射线探测领域也具有举足轻重的作用。

基于Cs⁺离子体系的钙钛矿材料也在X射线探测上取得了不错的进展^[35-36]。2019年,唐江等通过热压烧结的方式制备了较厚的准单晶CsPbBr₃薄膜用于X射线探测。使用这种热压烧结的方法制备的薄膜厚度可达数百微米,这保证了对X射线的完全衰减,且制备薄膜具有良好的取向性,使其载流子输运能够接近单晶的水平。得益于制备的CsPbBr₃薄膜比较高的 $\mu\tau$ 值($1.32 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)、优异的载流子迁移率以及存在着光电导增益机制,这些都促使器件对X射线的灵敏度高达 $55\,684 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$;除此之外,制备的X射线探测器还表现出较快的响应速度、较低的基线漂移电流以及很好的稳定性。如图6(a),得益于更高的密度(CsPbBr₃: $4.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; MAPbBr₃: $3.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; MAPbI₃: $3.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)以及更大的平

均原子序数(CsPbBr₃: 62.2; MAPbBr₃: 45.1; MAPbI₃: 49.1),使得CsPbBr₃薄膜在1~100 keV的范围内相对于MAPbBr₃和MAPbI₃而言有着更高的衰减系数。如图6(c)所示,器件在3.3, 4.2, 5.0 V·mm⁻¹的外加电场下,灵敏度分别为9 093, 23 349, 55 684 $\mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。其中55 684 $\mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的灵敏度是当时直接与间接X射线探测器中的最大值。如此高的灵敏度主要源自于薄膜较高的 $\mu\tau$ 值以及其内部浅缺陷引起的光电导增益。为了表征制备的器件对X射线成像的对比度,作者使用了2 mm厚FTO玻璃进行不断堆叠作为X射线的衰减器,记录经过不同厚度FTO玻璃后器件的电流大小。如图6(e)所示,数字代表堆叠FTO玻璃的数量,黑色圆圈代表平均电流。从图中清晰的阶梯状电流输出曲线可以看出成像图有着良好的对比度,而且从图中能得到FTO的衰减系数为 1.44 cm^{-1} ,与实际FTO玻璃衰减系数 1.42 cm^{-1} 基本一致,也表明了制备的X射线探测器具有良好的线性响应范围。

唐江等的工作证明了全无机钙钛矿材料在X射线探测领域的巨大应用潜力,其在许多方面的

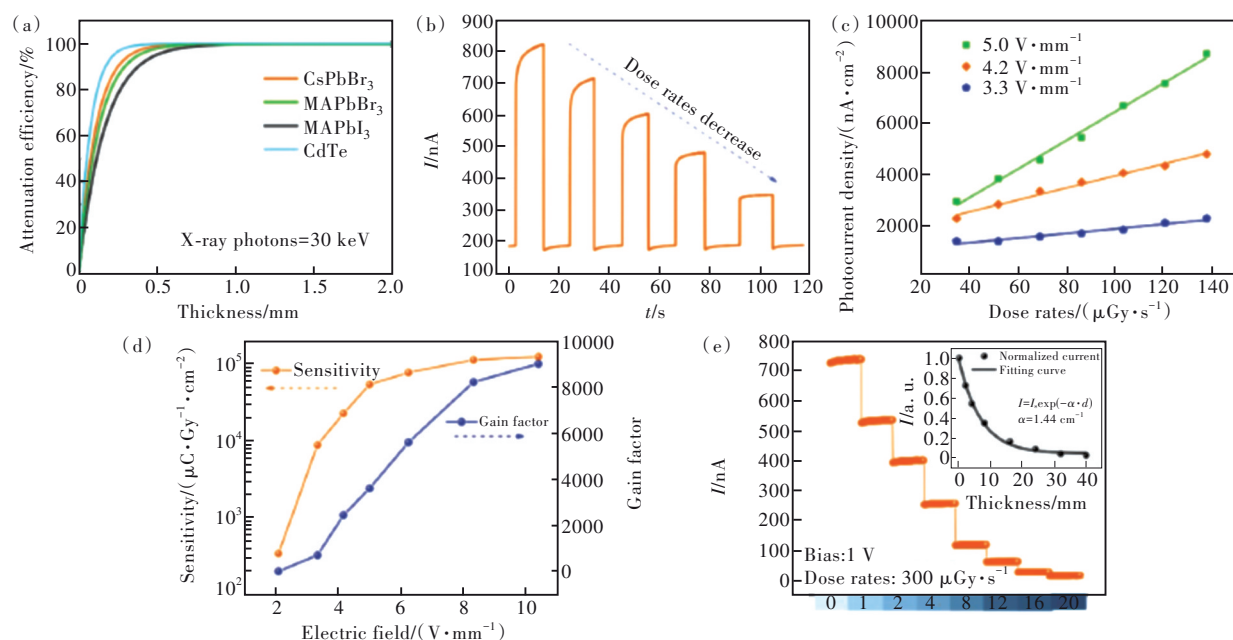


图6 (a)不同材料对于30 keV光子的衰减效率;(b)器件在不同剂量率X射线照射下的响应,器件的外加电场大小为 $4.2 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$;(c)在不同电场下器件光电流密度随入射X射线剂量率的变化曲线;(d)器件灵敏度与增益大小随着外加电场的变化情况;(e)探测器对堆叠FTO玻璃的响应。

Fig.6 (a)The attenuation efficiency of different materials for the X-ray photon energy of 30 keV. (b)Device responses under different dose rates, while the electric field is set as $4.2 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$. (c)Photocurrent dose rate curves of the detector under different electric fields. (d)Sensitivity and gain factor as functions of the electric field. (e)Detector response toward stacked FTO glass.

性能超过基于有机无机钙钛矿材料的器件。基于 Cs^+ 和 FA^+ 阳离子的钙钛矿虽然有着很多优点,但是这些相对较大的阳离子的引入通常会导致晶体内部应力增加,造成晶体内部空位等缺陷出现,制约了单晶的性能^[37-40]。这些大离子半径的阳离子造成的应力失配问题可以通过调节材料组分的方式得到改善。例如,通过向钙钛矿中掺杂更小的

阳离子或者阴离子来减轻单晶内部应力失配的问题。2021年,刘渝城等通过向 FAPbI_3 体系中掺杂小离子半径的 MA^+ 、 Cs^+ 以及 Br^- 释放了 FA^+ 造成的晶格应力,降低了单晶内部的离子迁移,提高了器件的光响应,制备出高性能的 X 射线探测器,其灵敏度可达 $(3.5 \pm 0.2) \times 10^6 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。除此之外,还有很多的研究工作通过调节钙钛矿组分

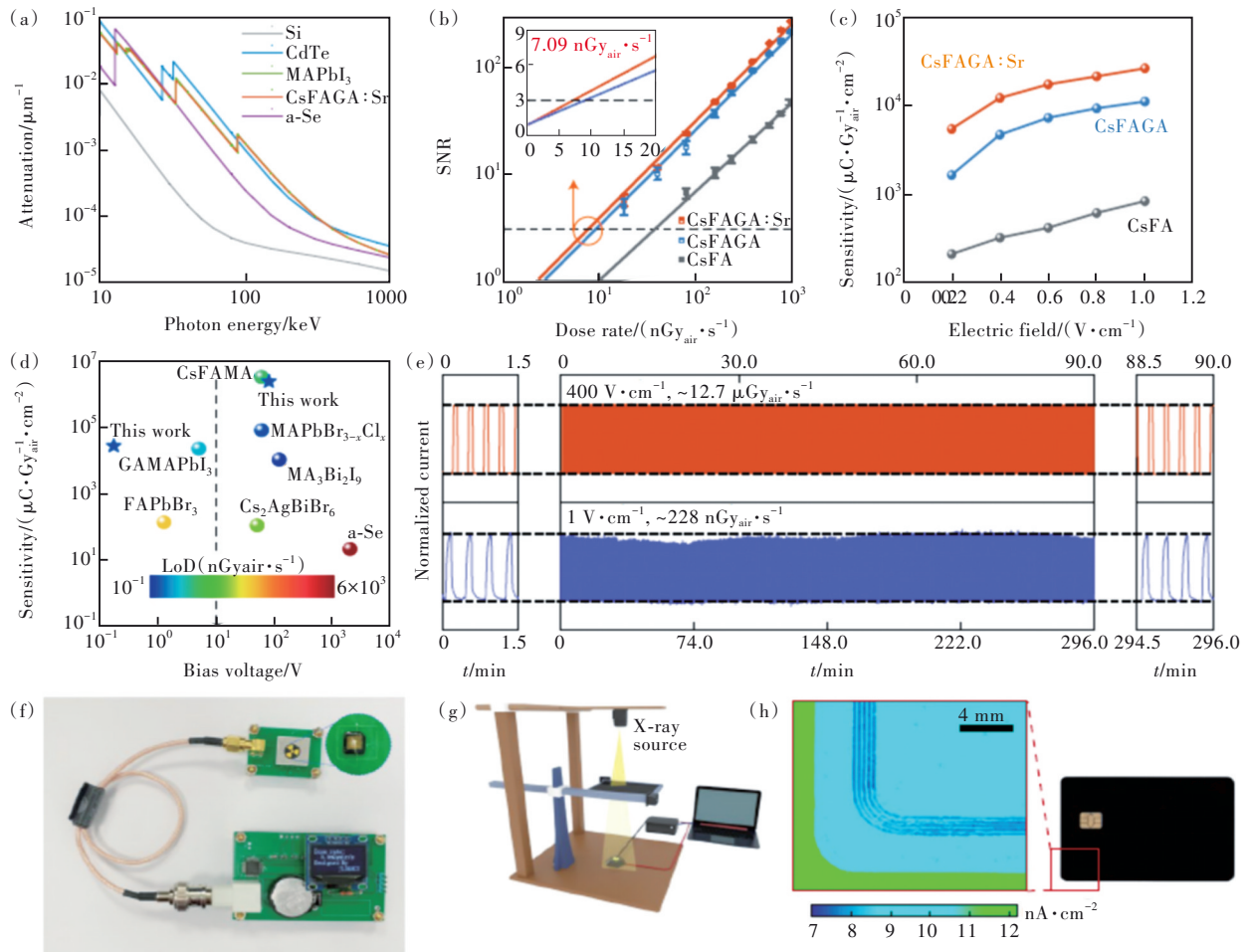


图 7 (a)不同商用半导体和钙钛矿单晶的衰减系数;(b) CsFA 、 CsFAGA 和 CsFAGA:Sr 探测器的信噪比与 X 射线剂量率的关系,图中误差条的大小来自于电流信号强度的变化,从图中的直线可以得出探测器的检测下限为 $7.09 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$; (c)探测器在不同偏压下对 X 射线的灵敏度;(d)在不同偏压下比较 a-Se、 CsFAMA 、 FAPbBr_3 、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 、 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 和 GAMAPbI_3 这些材料制备的器件对 X 射线的灵敏度以及最低检测下限;(e) CsFAGA:Sr 探测器的运行稳定性;(f)便携式 X 射线监控器原型,由一个纽扣电池提供 $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电场实现 X 射线探测;(g)X 射线成像系统示意图;(h)银行信用卡的 X 射线成像图。

Fig.7 (a) Attenuation coefficient of different commercial semiconductors and perovskite single crystals. (b) SNR dependent on the X-ray dose rate for the CsFA , CsFAGA and CsFAGA:Sr detectors, and the error bars are given according to variations in the current signal. The LoD of $7.09 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ is derived from the fitting line with an SNR of 3. (c) Sensitivity of X-ray detectors under different electric fields. (d) Comparison of the sensitivity and LoD of representative X-ray detectors with different operating voltages: a-Se, CsFAMA , FAPbBr_3 , $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$, GAMAPbI_3 . (e) Operational stability test of the CsFAGA:Sr detector. (f) Prototype of a portable X-ray monitor, powered by a button cell with an electric field of $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ for X-ray detection. (g) Schematic of the X-ray imaging system. (h) X-ray image of a bank card.

中的B位元素来改善器件性能^[42-44],取得了一定的进展。最近,有研究者将A位阳离子的调节与B位金属离子的调节结合起来,使得两者起到协同作用,在器件性能上取得了较大的突破。

2022年,沈亮等通过在钙钛矿结构的A位引入大尺寸阳离子来降低晶体的缺陷态密度,并对B位进行调控掺杂释放A位掺杂导致的微应变问题,最终成功制备了高性能的钙钛矿X射线探测器^[45]。他们首先将GA引入稳定的Cs-FA碘基钙钛矿中,利用GA⁺与I⁻之间强烈的作用力降低晶体内部的碘空位,而GA⁺过大的离子半径会在晶体内部产生拉伸应变,这种有害的应变压力会诱发晶体内部铅空位的产生。为了解决这个问题,作者通过向钙钛矿的B位掺杂低浓度的Sr²⁺增加形成Pb空位所需要的能量,抑制了Pb空位的形成。最终制备得到的X射线探测器在1 V·cm⁻¹的弱电场下表现出高达 $(2.6 \pm 0.1) \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的灵敏度,能够探测到的X射线最低检测剂量为7.09 nGy_{air}·s⁻¹。并且器件能够维持半年以上的稳定运行状态,在高达125 °C的高温下还能保持很好的稳定性。

从图7(a)中可以看出CsFAGA:Sr晶体与MAPbI₃和CdTe材料有着相似的衰减系数。从图7(b)中可以看出CsFAGA:Sr晶体的最低检测剂量率为7.09 nGy_{air}·s⁻¹,显著低于CsFA、CsFAGA晶体的最低检测剂量率,也是截止到文章发表时所有X射线探测器里最低的数值。从图7(c)中可以

看出CsFAGA:Sr器件在1 V·cm⁻¹有着高达 $2.7 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的灵敏度,比相同电压下的Cs-FA、CsFAGA器件的灵敏度分别高33倍和2倍。从图7(d)中的数据可以看出制备的CsFAGA:Sr器件在低偏压下的性能可以媲美更高电压下最先进的钙钛矿X射线探测器。一直以来,稳定性也是评价X射线探测器性能的一个重要指标。如图7(e),CsFAGA:Sr探测器在1 V·cm⁻¹和400 V·cm⁻¹的电场下长期运行并没有出现器件电流衰减的现象,表现出良好的运行稳定性。图7(f)是作者使用CsFAGA:Sr探测器制备的低偏压手持式X射线剂量检测仪原型样机,该检测仪只需要一个纽扣电池作为电源驱动,最低可以探测到nGy_{air}·s⁻¹级别的X射线剂量率,证明了基于CsFAGA:Sr单晶的X射线探测器在低偏压下的优异性能。作者利用图7(f)所示的成像系统对于一张信用卡进行X射线成像,结果如图7(h)所示。从图中可以清楚地辨认出银行卡内的线圈部分,证明了基于CsFAGA:Sr单晶的器件在X射线成像领域有着巨大的应用潜力。

为了更加直接地对比不同材料体系下直接型钙钛矿X射线探测器的性能,对近些年来部分探测器的性能做出了总结。如表1所示,选取了灵敏度、检测限、 $\mu\tau$ 积为代表的X射线探测器参数进行比较。从表中的数据可以看出,MA体系单晶探测器大部分都有着较高的灵敏度;而基于FA

表1 钙钛矿直接型X射线探测器参数对比

Tab. 1 Parameter comparison of perovskite direct X-ray detector

材料	厚度/mm	$\mu\tau$ 积/(cm ² ·V ⁻¹)	检测限/(nGy _{air} ·s ⁻¹)	灵敏度/($\mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
MAPbI ₃ 薄膜 ^[22]	0.83	$\sim 1.00 \times 10^{-4}$	—	11 000
MAPbI ₃ 晶圆 ^[46]	0.20~1.00	$\sim 2.00 \times 10^{-4}$	—	2 527
MAPbI ₃ 晶圆 ^[47]	0.80	3.84×10^{-4}	—	12 200
MAPbI ₃ 单晶 ^[48]	—	—	1.50	71 000
MAPbBr ₃ 单晶 ^[23]	2.00~3.00	1.20×10^{-2}	500.00	80
MAPbBr ₃ 单晶 ^[27]	2.00	4.00×10^{-3}	<100.00	21 000
MAPbBr _{2.94} Cl _{0.06} 单晶 ^[49]	1.00	1.80×10^{-2}	7.60	84 000
FAPbBr ₃ 单晶 ^[31]	2.50	1.10×10^{-2}	300.00	130
CsPbBr ₃ 薄膜 ^[35]	0.24	1.32×10^{-2}	215.00	55 684
CsPbBr ₃ 纳米晶体 ^[50]	2.00×10^{-5}	—	—	1 450
GAMAPbI ₃ 单晶 ^[51]	~ 1.20	1.30×10^{-2}	16.90	23 000
CsFAGASrPbI _{2.7} Br _{0.3} 单晶 ^[45]	1.70	1.29×10^{-2}	7.09	26 000
Cs ₂ AgBiBr ₆ 晶圆 ^[52]	1.00	5.51×10^{-3}	95.30	250
MA ₃ Bi ₂ I ₉ 单晶 ^[53]	1.00	2.87×10^{-3}	83.00	1 974
MA ₃ Bi ₂ I ₉ 晶圆 ^[54]	1.00	4.60×10^{-5}	9.30	563

和 Cs 体系单晶虽然有着和 MA 体系单晶相媲美的 $\mu\tau$ 积,但是器件性能上仍存在不足,这可能源自于 FA 和 Cs 较大的离子半径造成的应力失配;而通过组分调节减弱了应力失配影响的 CsFAGA 则表现出最高的灵敏度。由此可以看出,组分调节对于器件性能有着重要的影响。

4 总结与展望

直接转换型钙钛矿 X 射线探测器在近些年得到了广泛的研究,在已发表的工作中,性能优异的钙钛矿 X 射线探测器性能已经超过了市面上最先进的 X 射线探测器。例如,钙钛矿 X 射线探测器的检测下限可达 $7.09 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$,而 a-Se 探测器为 $5500 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1[9]}$ 。但是该领域仍存在着许多未解决的问题,仍有着很大的发展潜力。

对于薄膜器件而言,可以通过溶液法进行大面积制备,因此能够比较容易地与 TFT 技术相兼容,从而实现 X 射线面阵探测成像。但是,钙钛矿薄膜的质量成为商用化 X 射线面阵成像的阻碍。旋涂、热蒸镀、刮涂等系列工艺被用来制备高性能的多晶钙钛矿 X 射线探测器,虽然这些工艺制备的探测器取得了一定的进步,但是这些工艺也各有其缺点。例如,旋涂工艺在制备高性能钙钛矿薄膜上取得了一定的成果,但是该工艺无法制备大面积均匀的半导体薄膜,使其商业化的进程受到了限制,并且旋涂工艺在制备厚的钙钛矿薄膜时还存在着可重复性差的缺陷。而通过热蒸镀钙钛矿的方式制备钙钛矿厚膜相对于其他工艺可以更好地控制钙钛矿薄膜厚度,但是该方式制备过程周期较长,并且对蒸镀的环境非常敏感,导致了其可重复性较差。刮涂工艺在制备大面积的厚钙钛矿薄膜上有着较大的优势,但是该工艺制备的厚膜晶粒过大,限制了其在 X 射线成像上的应用。因此,仍需研究者们继续改进当下的薄膜制备工艺。

相比较而言,钙钛矿单晶体内由于没有晶界的存在,使得其缺陷态密度远小于对应的薄膜,因此也具有更好的光电特性(较高的 $\mu\tau$ 和较低的暗电流等)与稳定性。但是,钙钛矿单晶表面存在着

一定的缺陷^[5],这些缺陷主要来自于单晶界面处存在着的悬挂键和表面附近的带正电的离子空位以及带负电的卤素离子^[6],这些缺陷的存在阻碍了钙钛矿单晶 X 射线探测器的发展。为了解决这一问题,目前常用的手段有表面缺陷钝化、通过调节生长动力学过程改变表面晶向等。虽然基于钙钛矿单晶制备的探测器在性能上有着非常优异的表现,但是其制备方法决定了钙钛矿单晶比较难以与 TFT 技术结合制备面阵 X 射线探测器,目前文献中基于钙钛矿单晶探测器成像的方式主要是单像素扫描成像和线阵扫描成像^[3]。

除了以上对于钙钛矿材料膜厚、结晶性、界面处的调控来提高器件性能之外,还可以通过调节钙钛矿组分的方式来提高器件的性能。近些年来,基于 MA⁺的钙钛矿在太阳能电池、光电探测器等领域得到了广泛的研究并取得了很多突破性的成就,但是基于 MA⁺的钙钛矿大部分都存在着稳定性差的缺陷,严重制约了其商用价值。因此,有很多工作使用 FA⁺、Cs⁺等阳离子部分或者完全代替 MA⁺来提高器件的稳定性并保证其性能上的优势,但是这些离子半径更大的阳离子掺杂后会导致单晶内部的应力失调,造成单晶内部的空位增多,虽然提高了器件稳定性但是牺牲了性能。为了解决这一问题,通常需要研究者严格控制掺杂比例。除了严格地控制掺杂比例,另一种解决大离子掺杂带来的单晶内部应力适配问题的方法是通过 B 位掺杂来抵消 A 位阳离子掺杂产生的影响。而关于 B 位掺杂的金属离子,需要从离子半径大小、掺杂后对于单晶缺陷形成能的影响等多个角度考虑。

虽然钙钛矿 X 射线探测器在近些年取得的进步有目共睹,但是该领域的发展仍处于初级阶段。钙钛矿薄膜质量的改善、钙钛矿单晶与 TFT 工艺如何结合、多离子掺杂时相互之间的影响等问题都需要研究者们继续探索、研究、解决。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220399>.

参 考 文 献:

- [1] ZHOU S A, BRAHME A. Development of phase-contrast X-ray imaging techniques and potential medical applications [J]. *Phys. Medica*, 2008, 24(3): 129-148.

- [2] DU Z, HU Y G, BUTTAR N A, *et al.* X-ray computed tomography for quality inspection of agricultural products: a review [J]. *Food Sci. Nutr.*, 2019, 7(10): 3146-3160.
- [3] 孙锡娟, 夏梦玲, 许银生, 等. 钙钛矿直接型 X 射线探测成像研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(7): 1014-1026.
SUN X J, XIA M L, XU Y S, *et al.* Research progress of perovskite direct X-ray imaging [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(7): 1014-1026. (in Chinese)
- [4] GUERRA M, MANSO M, LONGELIN S, *et al.* Performance of three different Si X-ray detectors for portable XRF spectrometers in cultural heritage applications [J]. *J. Instrum.*, 2012, 7(10): C10004-1-9.
- [5] KASAP S O. X-ray sensitivity of photoconductors: application to stabilized a-Se [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, 33(21): 2853-2865.
- [6] IVANOV Y M, KANEVSKY V M, DVORYANKIN V F, *et al.* The possibilities of using semi-insulating CdTe crystals as detecting material for X-ray imaging radiography [J]. *Phys. Status Solidi C*, 2003, 0(3): 840-844.
- [7] SZELES C. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications [J]. *Phys. Status Solidi B*, 2004, 241(3): 783-790.
- [8] EISEN Y, SHOR A. CdTe and CdZnTe materials for room-temperature X-ray and gamma ray detectors [J]. *J. Cryst. Growth*, 1998, 184-185: 1302-1312.
- [9] OWENS A, PEACOCK A. Compound semiconductor radiation detectors [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, 2004, 531(1-2): 18-37.
- [10] SU Y R, MA W B, YANG Y M. Perovskite semiconductors for direct X-ray detection and imaging [J]. *J. Semicond.*, 2020, 41(5): 051204-1-10.
- [11] DVORYANKIN V F, DVORYANKINA G G, KUDRYASHOV A A, *et al.* X-ray sensitivity of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ detectors [J]. *Tech. Phys.*, 2010, 55(2): 306-308.
- [12] GHOSH J, SELLIN P J, GIRI P K. Recent advances in lead-free double perovskites for X-ray and photodetection [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(31): 312001-1-24.
- [13] BRENNER T M, EGGER D A, KRONIK L, *et al.* Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge transport properties [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1(1): 15007-1-16.
- [14] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3036-3103.
- [15] SAIDAMINOV M I, MOHAMMED O F, BAKR O M. Low-dimensional-networked metal halide perovskites: the next big thing [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(4): 889-896.
- [16] QUAN L N, RAND B P, FRIEND R H, *et al.* Perovskites for next-generation optical sources [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(12): 7444-7477.
- [17] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, *et al.* Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(19): 6589-6613.
- [18] HE Y H, HADAR I, KANATZIDIS M G. Detecting ionizing radiation using halide perovskite semiconductors processed through solution and alternative methods [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(1): 14-26.
- [19] WU H D, GE Y S, NIU G D, *et al.* Metal halide perovskites for X-ray detection and imaging [J]. *Matter*, 2021, 4(1): 144-163.
- [20] YAKUNIN S, SYTNYK M, KRIEGNER D, *et al.* Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites [J]. *Nat. Photonics*, 2015, 9(7): 444-449.
- [21] SCHIEBER M, HERMON H, ZUCK A, *et al.* Thick films of X-ray polycrystalline mercuric iodide detectors [J]. *J. Cryst. Growth*, 2001, 225(2-4): 118-123.
- [22] KIM Y C, KIM K H, SON D Y, *et al.* Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging [J]. *Nature*, 2017, 550(7674): 87-91.
- [23] WEI H T, FANG Y J, MULLIGAN P, *et al.* Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals [J]. *Nat. Photonics*, 2016, 10(5): 333-339.
- [24] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519-522.
- [25] CLAIRANDI, BORDY J M, CARINOU E, *et al.* Use of active personal dosimeters in interventional radiology and cardiology:

- tests in laboratory conditions and recommendations-ORAMED project [J]. *Radiat. Meas.*, 2011, 46(11): 1252-1257.
- [26] SHEARER D R, BOPAIAH M. Dose rate limitations of integrating survey meters for diagnostic X-ray surveys [J]. *Health Phys.*, 2000, 79(S1): S20-S21.
- [27] 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.
- [28] CONINGS B, DRIJKONINGEN J, GAUQUELIN N, *et al.* Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(15): 1500477-1-8.
- [29] VAN BREEMEN A J J M, OLLEARO R, SHANMUGAM S, *et al.* A thin and flexible scanner for fingerprints and documents based on metal halide perovskites [J]. *Nat. Electron.*, 2021, 4(11): 818-826.
- [30] HAN Q F, BAE S H, SUN P Y, *et al.* Single crystal formamidinium lead iodide(FAPbI₃): insight into the structural, optical, and electrical properties [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(11): 2253-2258.
- [31] YAO M N, JIANG J Z, XIN D Y, *et al.* High-temperature stable FAPbBr₃ single crystals for sensitive X-ray and visible light detection toward space [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(9): 3947-3955.
- [32] YANG T B, LI F, ZHENG R K. Recent progress on cesium lead halide perovskites for photodetection applications [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(8): 1348-1366.
- [33] ZHENG X J, ZHAO W, WANG P, *et al.* Ultrasensitive and stable X-ray detection using zero-dimensional lead-free perovskites [J]. *J. Energy Chem.*, 2020, 49: 299-306.
- [34] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, PETERS J A, *et al.* Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: a new material for high-energy radiation detection [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13(7): 2722-2727.
- [35] PAN W C, YANG B, NIU G D, *et al.* Hot-pressed CsPbBr₃ quasi-monocrystalline film for sensitive direct X-ray detection [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(44): 1904405-1-8.
- [36] HE Y H, HADAR I, DE SIENA M C, *et al.* Sensitivity and detection limit of spectroscopic-grade perovskite CsPbBr₃ crystal for hard X-ray detection [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(24): 2112925-1-9.
- [37] NAZARENKO O, YAKUNIN S, MORAD V, *et al.* Single crystals of caesium formamidinium lead halide perovskites: solution growth and gamma dosimetry [J]. *NPG Asia Mater.*, 2017, 9(4): e373-1-8.
- [38] WANG H M, WU H D, XIAN Y M, *et al.* Controllable Cs_{1-x}FAPbI₃ single-crystal morphology *via* rationally regulating the diffusion and collision of micelles toward high-performance photon detectors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(14): 13812-13821.
- [39] MCMEEKIN D P, WANG Z P, REHMAN W, *et al.* Crystallization kinetics and morphology control of formamidinium-cesium mixed-cation lead mixed-halide perovskite *via* tunability of the colloidal precursor solution [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(29): 1607039-1-8.
- [40] SAIDAMINOV M I, WILLIAMS K, WEI M Y, *et al.* Multi-cation perovskites prevent carrier reflection from grain surfaces [J]. *Nat. Mater.*, 2020, 19(4): 412-418.
- [41] LIU Y C, ZHANG Y X, ZHU X J, *et al.* Triple-cation and mixed-halide perovskite single crystal for high-performance X-ray imaging [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(8): 2006010-1-10.
- [42] SWARNKAR A, MIR W J, NAG A. Can B-site doping or alloying improve thermal- and phase-stability of all-inorganic CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) perovskites? [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(2): 286-289.
- [43] YANG Z Y, WEI M Y, VOZNY O, *et al.* Anchored ligands facilitate efficient B-site doping in metal halide perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(20): 8296-8305.
- [44] NAVAS J, SÁNCHEZ-CORONILLA A, GALLARDO J J, *et al.* New insights into organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ nanoparticles. An experimental and theoretical study of doping in Pb²⁺ sites with Sn²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺ and Ca²⁺ [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6216-6229.
- [45] 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.
- [46] SHRESTHA S, FISCHER R, MATT G J, *et al.* High-performance direct conversion X-ray detectors based on sintered hybrid lead triiodide perovskite wafers [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(7): 436-440.
- [47] HU M X, JIA S S, LIU Y C, *et al.* Large and dense organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ wafer fabricated by one-step reactive direct wafer production with high X-ray sensitivity [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(14):

- 16592-16600.
- [48] SONG Y L, LI L Q, BI W H, *et al.* Atomistic surface passivation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite single crystals for highly sensitive coplanar-structure X-ray detectors [J]. *Research*, 2020, 2020: 5958243-1-10.
- [49] WEI H T, DESANTIS D, WEI W, *et al.* Dopant compensation in alloyed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite single crystals for gamma-ray spectroscopy [J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(8): 826-833.
- [50] LIU J Y, SHABBIR B, WANG C J, *et al.* Flexible, printable soft-X-ray detectors based on all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(30): 1901644-1-8.
- [51] HUANG Y M, QIAO L, JIANG Y Z, *et al.* A-site cation engineering for highly efficient MAPbI_3 single-crystal X-ray detector [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(49): 17834-17842.
- [52] YANG B, PAN W C, WU H D, *et al.* Heteroepitaxial passivation of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ wafers with suppressed ionic migration for X-ray imaging [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1989-1-10.
- [53] 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.
- [54] TIE S J, ZHAO W, XIN D Y, *et al.* Robust fabrication of hybrid lead-free perovskite pellets for stable X-ray detectors with low detection limit [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(31): 2001981-1-7.
- [55] FANG Y J, DONG Q F, SHAO Y C, *et al.* Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination [J]. *Nat. Photonics*, 2015, 9(10): 679-686.
- [56] SARMAH S P, BURLAKOV V M, YENGEL E, *et al.* Double charged surface layers in lead halide perovskite crystals [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(3): 2021-2027.



胡刚舰(1998-),男,河南信阳人,博士研究生,2020年于吉林大学获得学士学位,主要从事不同维度钙钛矿探测器的研究。
E-mail: hugj20@mails.jlu.edu.cn



沈亮(1982-),男,吉林白城人,博士,教授,博士生导师,2009年于吉林大学获得博士学位,主要从事新型半导体光电信息材料、器件与系统的研究。
E-mail: shenliang@jlu.edu.cn



姚梦楠(1991-),女,辽宁抚顺人,博士,讲师,2021年于吉林大学获得博士学位,主要从事有机半透明太阳能电池和钙钛矿单晶光电探测器的研究。
E-mail: mengnan.yao@foxmail.com