

文章编号: 1000-7032(2024)01-0025-19

直接型卤素钙钛矿 X 射线探测器结构设计研究进展

韩继光, 柴英俊, 李晓明*

(南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210094)

摘要: X射线探测技术在医疗诊断、安防检测和科学研究等领域有着广泛的应用, 直接型 X射线探测器拥有更高的理论探测效率、空间和能量分辨率, 受到了国内外的广泛关注。钙钛矿材料因其 X射线衰减系数大、体电阻率高、光学带隙合适以及易大面积制造等优势, 成为直接型 X射线探测器的理想材料。随着对探测性能的需求的不断提高, 合理的器件结构设计显得尤为重要。本文从电极工程和能带工程两个方面出发, 综述了有关直接型钙钛矿 X射线探测器器件结构设计的最新进展。最后, 我们对这些研究进展进行了总结, 并对未来的发展进行了展望。我们希望这篇综述能为研究者们提供参考和启发。

关键词: 钙钛矿 X射线探测器; 器件结构; 电极工程; 能带工程; 异质结

中图分类号: TL816.1 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230239

Research Progress on Structure Design of Direct Halogen Perovskite X-ray Detectors

HAN Jiguang, CHAI Yingjun, LI Xiaoming*

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

* Corresponding Author, E-mail: lixiaoming@njtu.edu.cn

Abstract: X-ray detection technology has been widely used in medical diagnosis, security detection and scientific research. The direct X-ray detector has higher theoretical detection efficiency, space and energy resolution, and has been widely concerned at home and abroad. Perovskite is an ideal material for direct X-ray detectors because of its large attenuation coefficient, high bulk resistivity, suitable optical band gap and easy large area fabrication. With the increasing demand for detection performance, reasonable device structure design is particularly important. This review introduces the research progress of perovskite direct X-ray detectors from two perspectives: electrode engineering and energy band engineering. Finally, we summarize the research progress and present our views on its future development. We hope this review will provide reference and inspiration for researchers.

Key words: perovskite X-ray detector; device structure; electrode engineering; energy band engineering; hetero-junction

1 引 言

辐射探测技术在安防检测^[1]、工业探伤^[2]、医学成像^[3]和科学研究^[4]等领域得到了广泛的应用。商用 X射线探测器通常有间接和直接两种转换机

制, 间接转换机制利用闪烁体(例如, 掺铈的碘化铯^[5]), 首先将 X射线转换成可见光, 然后通过底部光电二极管转换成电信号^[6]。直接转换机制则是利用光电导体将 X射线直接转换为电信号。相较于直接型, 间接型 X射线检测器中的闪烁体不可

收稿日期: 2023-10-12; 修订日期: 2023-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(62222405, U23A20359, 61874054, 51902160); 江苏省自然科学基金(BK20220142); 中央高校基本科研业务费项目(30922010713)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62222405, U23A20359, 61874054, 51902160); Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20220142); Fundamental Research Funds for the Central Universities(30922010713)

避免的光散射会损失输出图像的空间分辨率^[7]。而省去中间步骤的直接型 X 射线探测器可以最大限度地减少有害散射效应,具有灵敏度高、电路集成简单和空间分辨率高的优势^[8]。因此,人们对开发具有成本效益的直接型 X 射线探测器产生了浓厚的兴趣。

目前,仅有 Si、 α -Se、HgI₂、PbI₂ 和 CdZnTe (CZT) 等少数几种无机半导体材料被应用于直接型探测器中,但是这些材料都有各自的缺陷^[9],限制了它们的进一步应用。Si 和 α -Se 探测器衰减系数很小,这限制了其探测大于 50 keV 射线的能力;而且高纯 Se 材料狭窄的带隙和极低的工作温度要求,限制了 α -Se 探测器在室温下的应用^[10]。HgI₂ 和 PbI₂ 探测器漏电流大,稳定性差^[11]。上述化合物中,只有 CdZnTe 被商业化用于室温探测,但是它的制备成本很高,晶体高质量生长问题难以解决,限制了其广泛使用^[12]。

自 2012 年以来,一般分子式为 ABX_3 ($A=MA^+$ 、 FA^+ 、 Cs^+ 等, $B=Pb^{2+}$ 、 Sn^{2+} 等, $X=Cl^-$ 、 Br^- 、 I^-) 的卤化物钙钛矿材料在光电探测领域引起了人们的广泛关注。金属卤化物钙钛矿由于其 X 射线衰减系数高、缺陷容忍度高、电荷收集效率高等特点,在辐射探测领域有着光明的前景^[13]。目前,各种形式的钙钛矿,包括单晶、多晶薄膜和纳米晶体已经在直接型辐射探测器中得到了广泛报道^[4]。Yakunin 等^[14]率先在光伏器件上实现了辐射探测,获得了 $25 \mu C \cdot Gy_{air}^{-1} \cdot cm^{-2}$ 的灵敏度。Pan 等^[15]使用热压法制备的 CsPbBr₃ 准单晶钙钛矿 X 射线探测器获得了 $55\ 684 \mu C \cdot Gy_{air}^{-1} \cdot cm^{-2}$ 的灵敏度。Kim 等^[16]使用全溶液的方法制备了可打印的 MAPbI₃ 探测器,实现了 $11 \text{ mC} \cdot Gy_{air}^{-1} \cdot cm^{-2}$ 的灵敏度。

在现有的性能较为领先的报道中,研究者通常使用垂直型结构的器件,并通过提高外加电场强度的方式来提高器件的电荷收集效率。然而,随着电场强度的增加,探测器在电荷收集效率提高的同时会不可避免地加重钙钛矿材料本身的离子迁移现象,造成基线漂移和响应时间增长等性能上的衰退。为了克服上述问题,研究者们通常通过制备具有优良传导性能、低缺陷密度的钙钛矿材料^[17],或发展低维钙钛矿材料^[18]等策略来应对这一挑战。然而,由于钙钛矿材料缺陷密度的限制,探测器的灵敏度存在上限,而且这一策略增加了制作成本和难度,阻碍了器件的大规模应用。

有研究者从器件结构的角度出发,通过设计合理的器件结构、电极类型和优化接触等策略,在同等材料水平下,实现了探测器性能的提高。本文从结构的角度出发,总结领域内近年来在直接型 X 射线探测领域的研究进展,并结合材料工程进行综合分析。首先介绍三种常见的探测器电极配置类型,总结各电极配置类型的性能参数和优势与不足。然后针对电极工程,解释电极的选择对器件性能的影响。同时,介绍了研究者通过能带工程对探测器优化的研究进展。最后,我们对现有的研究工作进行了总结,并指出阻碍钙钛矿在直接型 X 射线成像实际应用中的瓶颈,提出了从器件结构角度提高性能的一些展望,希望为该领域的发展提供一些新的思路。

2 直接型 X 射线探测器原理及结构

直接型 X 射线探测器的工作原理是:当器件暴露于 X 射线时,入射的 X 射线光子被吸收,并产生大量的空穴电子对。在偏压的驱动下,电子或空穴朝像素电极移动,并被存储电容器收集。存储的电荷随后被读出,构成图像的一个像素,最终通过 TFT 基板上的图像阵列,获得待探测物体的成像图片^[19]。

根据电极配置结构的不同,直接型钙钛矿辐射探测器通常分为三种类型:光电二极管型、光电导型和光电晶体管型^[20],如图 1 所示。光电导型探测器的结构是两个金属电极夹着钙钛矿吸收层,吸收层材料与金属电极之间可以形成非整流的欧姆接触。光电导型结构是最简单的器件结构,它的两个电极可以在同一平面,也可以垂直配置。这种结构的优势在于电极与吸收层之间界面损耗很小,同时由于结构简单,这种结构的器件更容易在商业化的辐射探测像素阵列上实现。光电二极管型一般由两个金属电极夹着钙钛矿活性层构成,根据工作原理还可以细分为肖特基结型、PN 结型和 PIN 结型。这种结构通过各层的能级差异形成势垒,能够有效地截止反向电流,起到降低暗电流的效果。同时,在光电二极管探测器中产生的空穴电子对能够容易地分离并被电极收集,拥有较快的响应速度^[21]。然而,由于界面接触不良和表面缺陷复合等问题,光电二极管探测器存在外量子效率低的问题。

除了两电极配置的器件结构,直接型 X 射线探测器还存在三电极结构,如钙钛矿 X 射线晶体

管探测器^[22]。这是一种用于检测 X 射线的新型探测器,它具有高灵敏度、高分辨率和低噪声等优点。它采用钙钛矿晶体作为吸收层,在同一平面上配置了源极和漏极,并使用栅极调节导电沟道内的电导。这种结构拥有更大的增益系数,有利于放大光电流,提高信噪比。因此,光电晶体管型器件具有良好的 X 射线检测性能,可以检测到极低剂量率下的 X 射线。此外,它还具有低功耗、低成本和

高可靠性等优点,可以满足多种应用需求^[23]。

3 X 射线探测器电极工程

电极是器件结构的重要组成部分,然而关于电极的探索却常常被人们所忽略。这部分将介绍有关三种不同电极配置结构器件的近期研究成果,以及电极种类的选择和几何图形的不同对器件性能产生的影响。

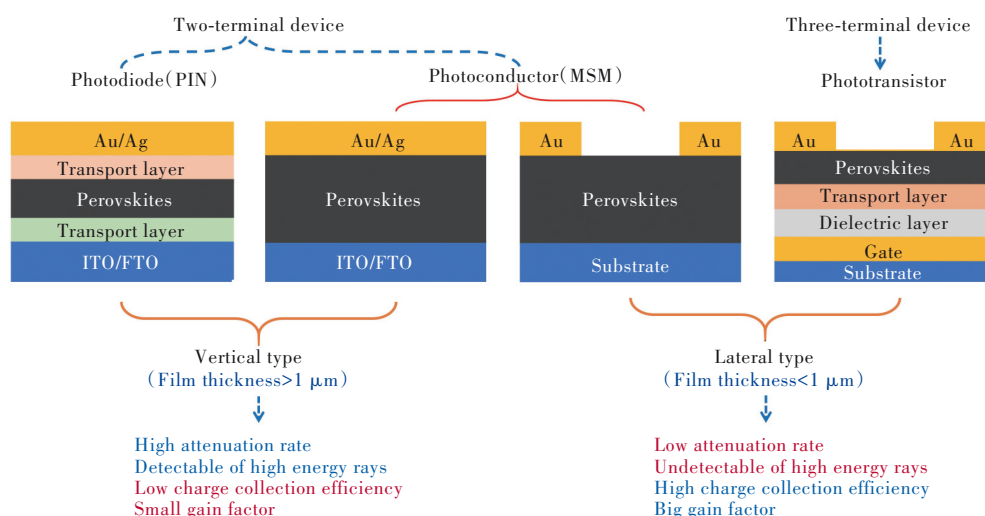


图 1 光电二极管型、光电导型和光电晶体管型器件结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of photodiode type, photoconductive type and phototransistor type device structure

3.1 光电导型 X 射线探测器

光电导型探测器由两个电极和钙钛矿吸收层组成,它的两个电极材料通常是相同的,电极材料与钙钛矿有源层直接接触形成非整流的欧姆接触。电极与钙钛矿之间的欧姆接触可以尽可能地减小接触电阻和散射损耗,提高载流子输入与提取的双向传输能力,最大化器件性能。

探测器的两个电极可以分布在吸收层材料的两面,也可以分布在同一个面上。在垂直型的器件中,底电极通常是导电玻璃,顶电极可以是 Au、Ag 等多种金属材料。对于平面型的器件,射线直接照射在镀有电极的钙钛矿上表面上,电荷横向传输并被电极收集。光电导型结构具有制造简单、易于与 TFT 基板耦合的优势,因此这种器件受到研究者的广泛关注。

3.1.1 垂直型器件

钙钛矿单晶具有高电阻率、低缺陷密度、高载流子迁移率等优异电学性能,是 X 射线探测器的理想选择。但是,由于单晶生长尺寸有限制,且集成困难等缺点,钙钛矿单晶难以制造成复杂的探

测器件。光电导型器件因其界面散射损耗小、制造工艺简单的特点,受到单晶型 X 射线探测器的青睐。

2013 年,Stoumpos 等^[13]第一次将 CsPbBr₃ 单晶作为高能辐射探测的活性层,CsPbBr₃ 单晶实物图如图 2(a)所示。这种由布里奇曼法制备的新型半导体单晶有着衰减率高、电阻率高且光响应显著的特点,满足 X 射线或 γ 射线的探测需求。CsPbBr₃ 单晶的电子 $\mu\tau$ 积 ($1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$) 与 CZT 相当,而空穴的 $\mu\tau$ 积 ($1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$) 是 CZT 探测器的 10 倍。本工作中,我们在单晶的前后表面蒸镀了 Ag 电极制成了简单的辐射探测器件,结构示意图如图 2(b)所示。这种简单的对称垂直结构也成为了钙钛矿单晶辐射探测器的最常见结构。2016 年,Yakunin 团队^[24]使用溶液法生长了 MAPbI₃、MAPbBr₃、MAPbCl₃、FAPbI₃、FAPbBr₃ 和 I 处理的 MAPbBr₃ 单晶。如图 2(c),其中 MAPbI₃ 单晶表现出 $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ 的高 $\mu\tau$ 积,基于该晶体的辐射探测灵敏度达到了 $650 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

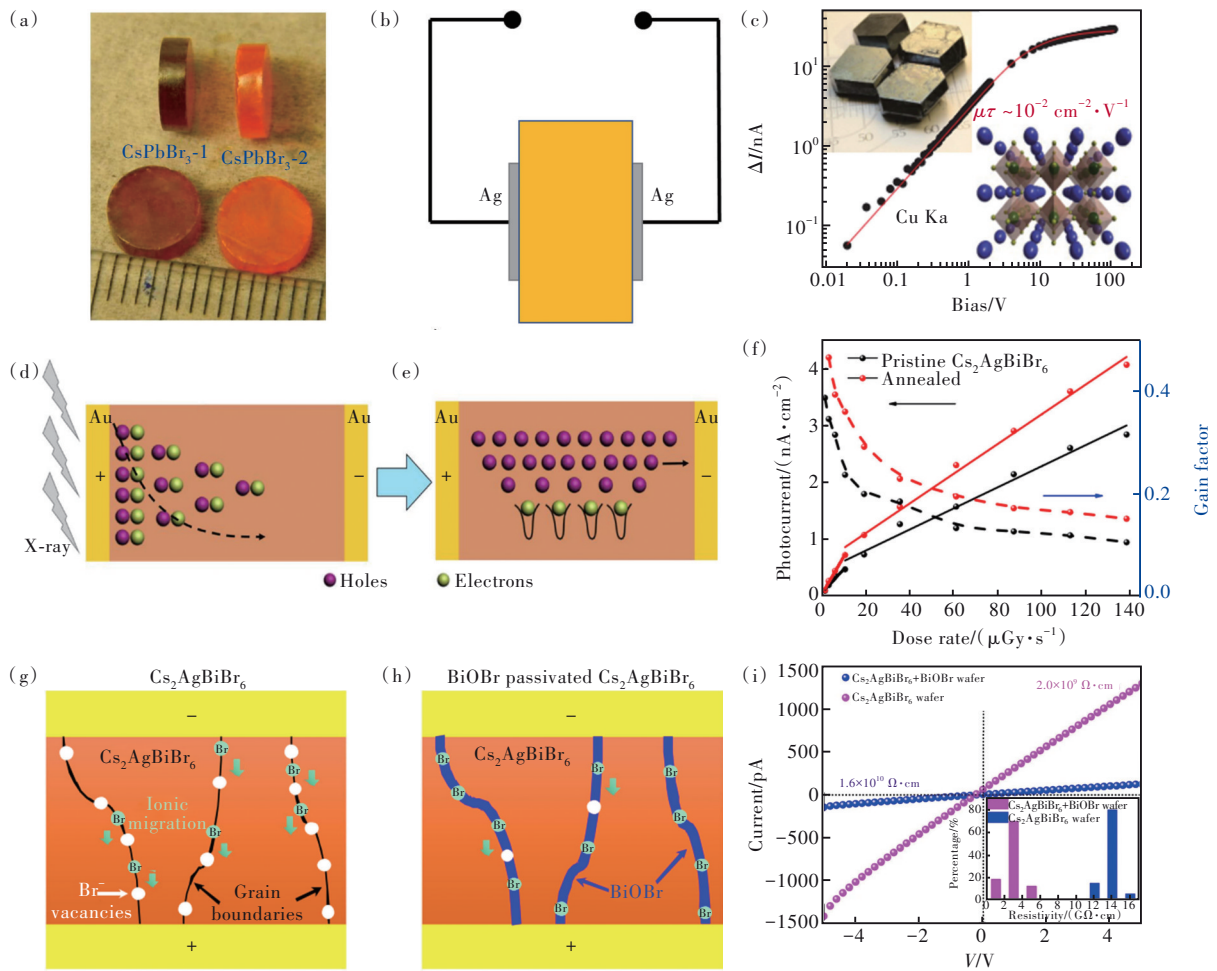


图2 垂直型光电导X射线探测器。(a)CsPbBr₃单晶实物图;(b)探测器器件结构示意图^[13];(c)MAPbI₃单晶的 $\mu\tau$ 积,插图为单晶实物图^[24];(d)X射线照射下器件载流子分布图;(e)光电导增益原理示意图;(f)Cs₂AgBiBr₆退火前后辐射剂量相关的光电流密度和增益系数数据^[28];(g)Cs₂AgBiBr₆晶片离子迁移;(h)BiOBr抑制离子迁移;(i)Cs₂AgBiBr₆晶片与掺入BiOBr的Cs₂AgBiBr₆晶片的*I-V*曲线及电阻率^[29]

Fig.2 Vertical photoconductive X-ray detector. (a) CsPbBr₃ single crystal physical diagram. (b) Detector structure diagram^[13]. (c) MAPbI₃ single crystal $\mu\tau$ product, illustrated single crystal physical diagram^[24]. (d) Device carrier distribution under X-ray irradiation. (e) Schematic diagram of photoconductive gain principle. (f) Photocurrent density and gain coefficient data related to radiation dose of Cs₂AgBiBr₆ before and after annealing^[28]. (g) Ion migration of Cs₂AgBiBr₆ wafer. (h) BiOBr inhibition of ion migration. (i) *I-V* curves and resistivity of Cs₂AgBiBr₆ wafer and Cs₂AgBiBr₆ wafer incorporated with BiOBr^[29]

MA(甲胺)是高性能X射线探测器中最常用的A位阳离子,但是由于其易挥发性,限制了钙钛矿X射线探测器的长期可靠性^[25]。近年来,为了获得更优异的稳定性和灵敏度,FA(甲脒)单晶和混合阳离子单晶被开发出来用于X射线探测。Yao等^[26]通过表面钝化处理生长出高质量的FAPbBr₃单晶,可以用于X射线和可见光的双功能探测,FAPbBr₃单晶表现出在460 K下稳定工作的优异热稳定性,表现出在宇宙空间中应用的潜力。Jiang等^[27]通过协同应变工程,在三元阳离子(CsFAGA)的基础上,在B位掺入Sr以缓解引入

GA而带来的有害应变,使CsFAGA: Sr钙钛矿单晶拥有更好的稳定性和 $(2.5 \pm 0.2) \times 10^6 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度以及 $7.09 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 的超低检测限。

尽管铅基卤化物钙钛矿具有优异的性能,但是它们的毒性和对环境的影响限制了其在一些领域的应用,如医学剂量测定和诊断学中的应用。为了解决这一问题,在过去几年中,已经有研究者报道了基于无铅钙钛矿单晶辐射探测器的研究。2017年,Pan及其同事第一次报道了无铅钙钛矿用于辐射探测器的工作^[28]。该团队报道了一种用

于低检测限的双钙钛矿结构,它使用无毒的一个 Ag^+ 和一个 Bi^{3+} 取代 CsPbBr_3 中两个有毒的 Pb^{2+} , 形成 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的双钙钛矿结构^[9]。这种无铅双钙钛矿有着吸收系数高、电阻率高及离子迁移被抑制等优势,成为辐射探测领域的有力竞争者。 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 射线探测器的器件结构和工作原理如图 2(d)、(e) 所示。在 $\text{Au}/\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{Au}$ 的垂直结构中, Au 电极与有源层之间为欧姆接触。在吸收层暴露在 X 射线之下后, X 射线光子与有源层发生光电相互作用产生光生载流子。这些载流子中的电子被浅缺陷捕获,而空穴则被电极收集。为了保持有源层的电中性,需要注入空穴与浅缺陷中的电子复合,而空穴在复合之前会在电极之间穿越多次,这将导致所谓的光电导增益,图 2(f) 中展示了两个器件在不同剂量率下的光电流和增益系数。这种存在于对称电极结构中的光电导增益现象,可以提高这类器件的信号电流水平,实现高灵敏度。

由于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶难以实现大面积成像, 2019 年, Pan 等^[29] 在前期工作的基础上, 将 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 研磨成粉末, 利用冷等静压的方式压制成大面积多晶晶片, 并在空气中退火以实现晶界的融合。退火过程中过量添加的 BiBr_3 会原位生成 BiOBr , 抑制 Br^- 的离子迁移, 如图 2(g)、(h)。制备的基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 多晶片的 X 射线探测器 I - V (电流-电压) 曲线如图 2(i)。引入 BiOBr 外延层后, 晶圆电阻率从 $2.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 $1.6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 有利于降低由暗电流引起的噪声电流。

垂直型结构是目前最常见的 X 射线探测器结构, 这种结构具有结构简单、界面电阻低和方便制造等优势, 但是由于其增益系数低和反向势垒小, 垂直型器件常常面临电荷收集效率低和暗电流大等问题。

3.1.2 平面型器件

平面型结构与垂直型结构相比制造更为简单, 仅需要在同一平面上制备两个金属电极, 因此在单晶器件中, 这种电极排布形式也有着广泛的应用。

平面型 X 射线探测器工作原理如图 3(a) 所示。平面型器件内部的电场分布是不均匀的——离收集电极较深的部分电场强度较小, 因此对于光电效应产生的深层载流子收集效率较低; 而离收集电极更近的区域电场强度更大, 载流子收集

效率更高。平面型结构淡化了器件光电吸收层厚度对探测性能的影响, 增强了对表面光生载流子的收集能力^[30]。结合图 3(b) 中不同能量 X 射线光子的衰减曲线, 平面结构器件可以制成表面敏感的探测器, 这种结构更适用于低能射线检测或成像。

2020 年, Liu 等^[30] 用低温溶液生长了高质量、大尺寸的无铅 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 单晶, 基于其制造的平面型 X 射线探测器件最终实现了 $31 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 的最低检测限、 $872 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度、 $266 \mu\text{s}$ 的快响应速度。图 3(c) 展示了 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 单晶平面探测器件示意图, 该晶体结构由面共享的 $(\text{BiI}_6)^{3-}$ 八面体层组成, 组成的 $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$ 离子被 MA^+ 离子夹层隔开。当载流子穿越夹层时, 这些缺陷会充当散射中心, 降低载流子在垂直方向上的迁移率。这种晶体结构的各向异性造成了单晶在不同晶向传输性能上的不同。因此作者团队选择了平面型器件结构, 发挥 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 单晶在平行方向的优异性能, 最终获得了表面敏感、快速响应的低能辐射探测器。同样的各向异性光电性能差异, 在先前的 2D 钙钛矿中也有报道。2019 年, Zhuang 等^[31] 报道了一种 $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的 2D 钙钛矿, $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的晶体结构是层状的, 具有在垂直和平行于 (001) 晶面的各向异性差异。作者分别制造了平行于和垂直于 (001) 晶面的器件以研究二者的探测性能差异, 结构示意图如图 3(d)。图 3(e)~(f) 显示, 平行方向器件在高剂量率 X 射线下的光电流密度远大于垂直方向, 这将有助于平行器件获得相较于垂直器件 ($803 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 更高的灵敏度 ($8000 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)。虽然垂直器件拥有较低的灵敏度, 但是其在低剂量率下拥有更大的信噪比, 如图 3(g), 因此垂直器件拥有相较于平行器件 ($210 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$) 更低的检测限 ($55 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$)。这种现象与 2D 钙钛矿的层状结构有关, 在垂直于 (001) 晶面方向上具有更大的电阻率, 使得该器件拥有更低噪声水平和更好的稳定性^[34]。上述结果说明, 对于有各向异性的 2D 钙钛矿, 采用垂直结构的器件可以实现低检测限、可观灵敏度和快速响应探测^[35], 而采用平面结构的器件可实现高灵敏度探测^[36]。研究者需要根据应用目的的不同, 采用相应的器件结构。

除了层状钙钛矿单晶, 平面结构在 1D 钙钛矿中也有应用。2019 年, Zhang 等^[38] 使用 1D 的 CsPbI_3

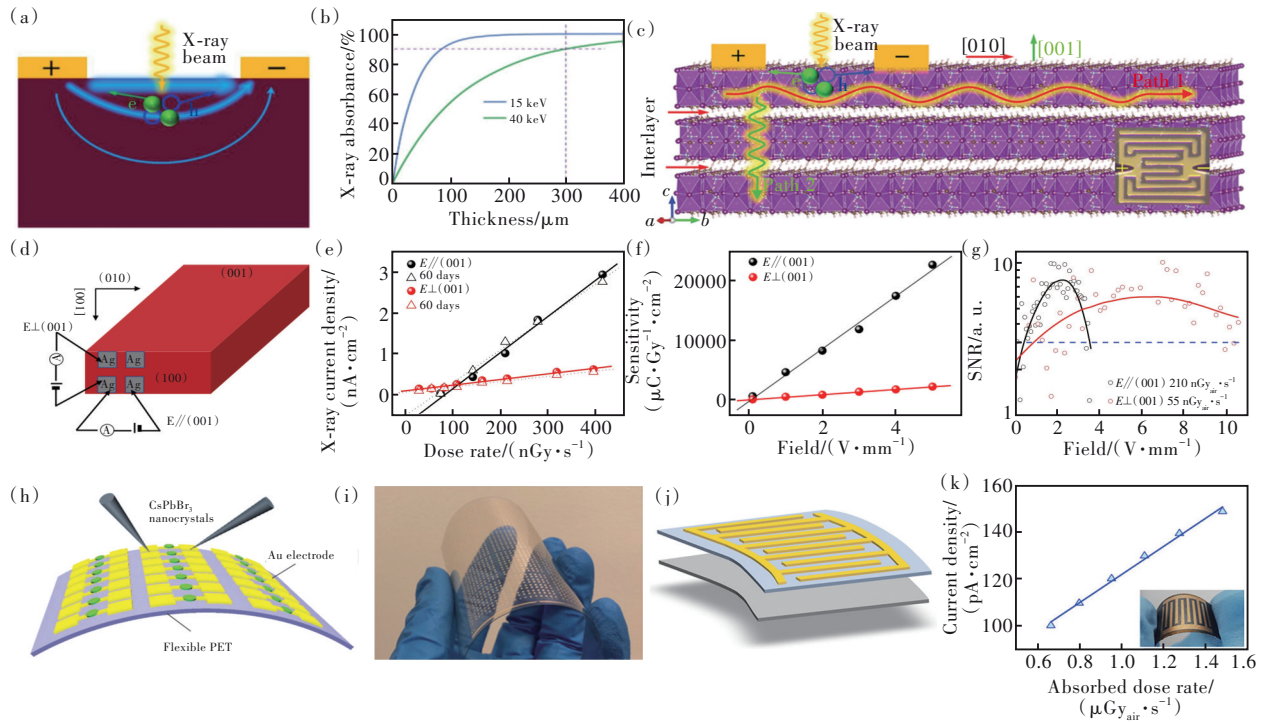


图3 平面型光电导X射线探测器。(a)平面型X射线工作原理示意图;(b)不同能量X射线光子的衰减曲线;(c) $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 单晶平面探测器器件示意图^[30];(d)平行于和垂直于(001)晶向的器件结构示意图;(e)平行于和垂直于(001)晶向的器件在不同剂量X射线下的电流密度;(f)不同电场强度下的灵敏度;(g)在不同电场下的检测限^[31];(h)基于喷涂 CsPbBr_3 量子点的X射线柔性探测器结构示意图;(i)实物图^[32];(j)基于 Cs_2TeI_6 多晶薄膜与聚酰亚胺基底组合的柔性探测器结构示意图;(k)器件剂量率相关的电流密度曲线,插图为器件实物图^[33]

Fig.3 Planar photoconductive X-ray detector. (a) Schematic diagram of the working principle of planar X-ray. (b) Attenuation curves of X-ray photons of different energies. (c) Schematic diagram of the $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ single-crystal planar detector^[30]. (d) Schematic diagram of the device structure parallel to and perpendicular to (001) crystal direction. (e) Current density of devices parallel and perpendicular to the (001) crystal direction under different doses of X-rays. (f) Sensitivity at different electric field strengths. (g) Detection limits under different electric field strengths^[31]. (h) X-ray flexible detector structure diagram based on sprayed CsPbBr_3 quantum dots. (i) Physical diagram^[32]. (j) Flexible detector structure diagram based on Cs_2TeI_6 polycrystalline film and polyimide substrate combination. (k) Device dose rate related current density curve, illustration is a physical image of the device^[33]

单晶制备了平面型探测器件,其电阻率为 $7.4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, $\mu\tau$ 积为 $3.63 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$, 优异的电学性能使该器件取得了 $2370 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度。上述工作说明,对于电学性能存在各向异性的低维钙钛矿,强调表面敏感的平面结构不失为一种取得高灵敏度的更好选择。

值得一提的是,平面型结构表面敏感的特性与低维钙钛矿横向传输能力优异的特点,十分契合柔性X射线探测器的使用需求。迄今为止,已经有多篇低维钙钛矿柔性探测器的报道。2019年, Liu等^[32]通过喷墨打印的方式将 CsPbBr_3 量子点喷涂在Si或者PET衬底上形成大面积成像阵列,开发了第一款X射线柔性探测器,示意图与实物图如图3(h)、(i)所示。该器件在弯折 120° 的情

况下,电流只减小了25%,而弯折200次的情况下,电流仅仅减小了12%,弯折数据说明该柔性器件具有良好的耐久性。

2021年, Guo等^[33]报道了一种无铅钙钛矿 Cs_2TeI_6 与聚酰亚胺(PI)基底组合的柔性探测器^[33],如图3(j)。作者采用低温电喷雾法制备了高质量的 Cs_2TeI_6 多晶薄膜,该器件在弯曲100次的情况下,电阻率仍能保持 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,说明弯折引起的应变得到了充分的释放,没有影响薄膜的质量。如图3(k),该柔性器件X射线的灵敏度为 $76.27 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,检测极限为 $170 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Lédée报道了一种基于2D钙钛矿 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 的X射线柔性探测器^[39]。在这项工作中,作者使用低温溶液法在有叉指电极阵列的柔性衬底PET上直

接旋涂 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 制作成柔性探测器。探测器在 150 kV 的高能 X 射线下进行评估, 柔性探测器灵敏度可达 $(806 \pm 6) \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 最低检测限可达 $(42 \pm 4) \text{nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

综上所述, 平面型的器件结构与低维钙钛矿的组合是柔性器件的一种理想选择。低维钙钛矿相较于 3D 钙钛矿, 拥有更高的电阻率和稳定性, 电荷传输性能具有各向异性。而平面结构可以通过提高表面电荷收集效率, 增强 2D 钙钛矿载流子的横向传输效果, 弥补 2D 钙钛矿传输能力上的不足。这样的材料与结构的合理搭配, 使得低暗电流、低检测限和快速响应的敏感、柔性探测器成为可能。

垂直型和平面型结构是光电导型 X 射线探测器常见的两种电极配置形式, 两者之间并无优劣之分, 需根据应用场景和目的的不同进行合适的选择。例如, 对于高能射线的探测, 需要使用垂直型结构, 高能射线的衰减需要一定厚度的材料; 而平面结构对于光电效应产生的深层电荷不敏感, 因此平面结构不宜用于高能辐射探测。而对于柔性器件, 则常使用平面结构, 因为大厚度的垂直结构会限制器件的机械灵活性, 而表面敏感的平面结构更适合用于柔性探测器。为了更直观地了解两种结构的性能差异, 我们汇总了近年来报道的垂直型和平面型光电导 X 射线探测器的探测参数对比, 如表 1 所示。

表 1 垂直和平面结构光电导型 X 射线探测器参数对比

Tab. 1 Comparison of parameters of vertical and plane structure photoconductive X-ray detectors

材料	$\mu\tau$ 积/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)	电场强度/ ($\text{V} \cdot \text{mm}^{-1}$)	灵敏度/ ($\mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)(kV)	检测限/ ($\text{nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$)	结构 类型	参考 文献
MAPbI ₃ 薄膜	2.0×10^{-7}	—	—	—	垂直	[14]
MAPbI ₃ 单晶	3.3×10^{-3}	1	968.9	—	垂直	[40]
MAPbBr ₃ 单晶	4×10^{-2}	8	259.9(39)	—	垂直	[41]
CsPbBr ₃ 薄膜	1.32×10^{-2}	50	55 684(30)	215	垂直	[15]
RbCsPbBr ₃ 单晶	7.2×10^{-4}	20	8 097(50)	—	垂直	[42]
CsPbBr ₃ 单晶	2.5×10^{-3}	20	1 256(80)	—	垂直	[43]
FAPbBr ₃ 单晶	1.1×10^{-2}	0.5	130(50)	300	垂直	[26]
Cs _{0.1} FA _{0.85} GA _{0.05} Pb(I _{0.9} Br _{0.1}):Sr 单晶	1.29×10^{-2}	10	$(2.6 \pm 0.1) \times 10^4$	7.09	垂直	[27]
Cs ₂ AgBiBr ₆ 单晶	6.3×10^{-3}	2.5	24(30)	59.7	垂直	[28]
Cs ₂ AgBiBr ₆ 晶片	5.5×10^{-3}	500	250(30)	95.3	垂直	[29]
MA ₃ Bi ₂ I ₉ 单晶	2.9×10^{-3}	60	1 947(40)	83	垂直	[44]
(NH ₄) ₃ Bi ₂ I ₉ 单晶	1.1×10^{-2}	6.5	803	55	垂直	[31]
(NH ₄) ₃ Bi ₂ I ₉ 单晶	4.0×10^{-3}	2.2	8 000	210	平面	[31]
MA ₃ Bi ₂ I ₉ 单晶	—	28 600	872	31	平面	[30]
CsPbI ₃ 单晶	3.63×10^{-3}	4.17	2 370(50)	219	平面	[38]
CsPbBr ₃ 薄膜	—	—	1 450	17 200	平面	[32]
Cs ₂ TeI ₆ 薄膜	—	10	76.27(20)	170	平面	[33]
Rb ₃ Bi ₂ I ₉ 单晶	2.51×10^{-3}	2 000	159.7(50)	8.3	平面	[36]

3.2 光电二极管型 X 射线探测器

为了解决光电导型器件漏电流大和工作电压低等问题, 有研究者提出, 通过在电极一侧使用低功函数的金属, 如 Ag、Al 等, 不同电极功函数如图 4 所示^[37], 构成非对称的电极结构, 提高反向偏置下的肖特基势垒, 抑制反向的载流子注入, 实现暗电流的降低。用电荷传输层替代金属, 构成 PIN

结也能实现相同的效果。上述的两种非对称器件结构都具有整流效果, 因此它们被称为光电二极管型器件。在本节中, 我们只介绍仅使用非对称电极的光电二极管型器件。

2018 年, He 等^[45]对比了对称电极和非对称电极在 CsPbBr₃ 单晶探测器上的工作效果。其器件结构和能带示意图如图 5(a) 所示。其中 I 型为

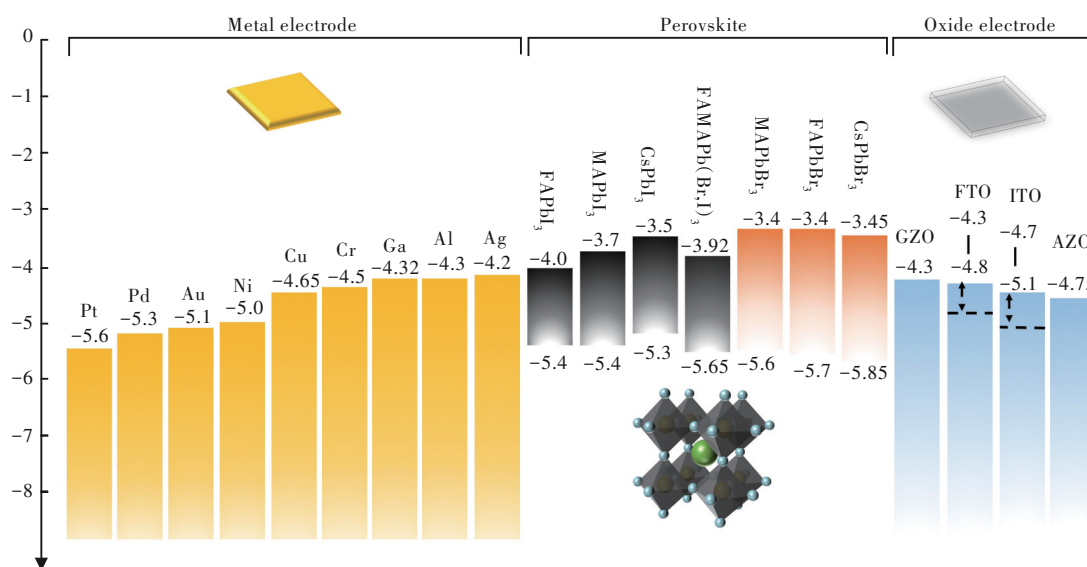
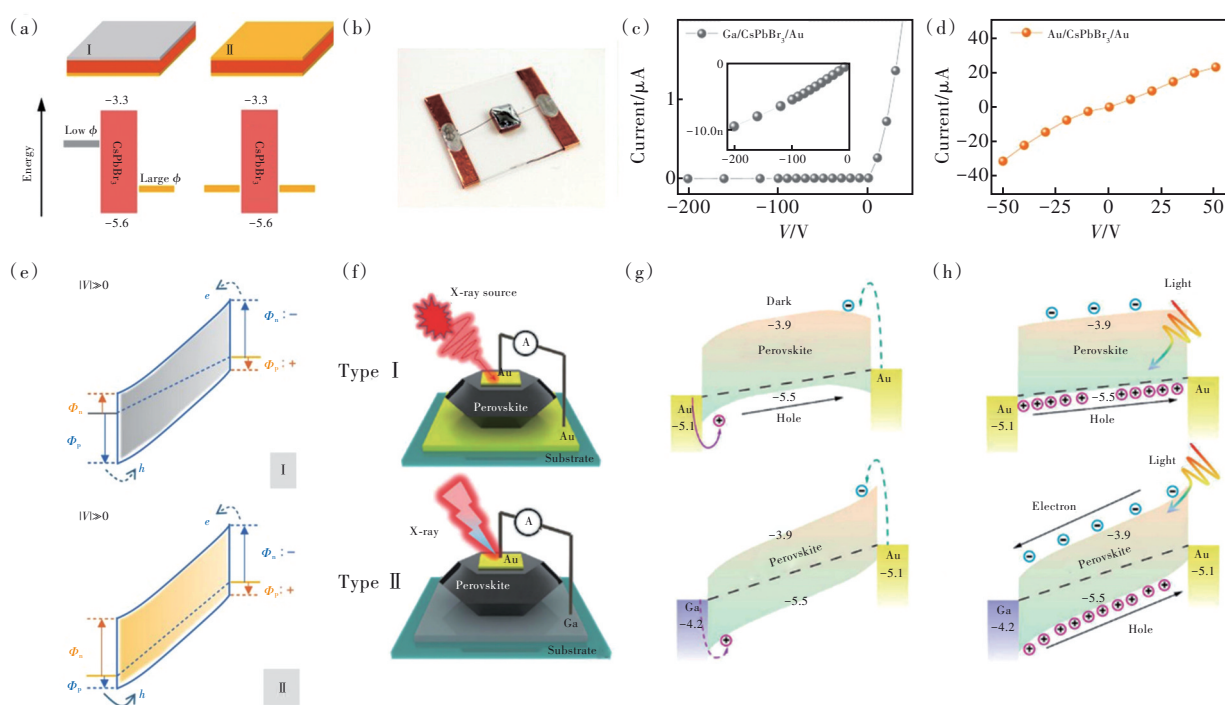
图 4 金属电极、钙钛矿、金属氧化物电极的功函数^[37]Fig.4 Work function of metal electrode, perovskite, metal oxide electrode^[37]

图 5 使用肖特基接触的光电二极管探测器。(a)对称与非对称器件结构与能带结构示意图;(b)器件实物图;(c)非对称器件 I - V 曲线,插图内是暗电流放大图;(d)对称器件 I - V 曲线;(e) I 型和 II 型器件能带示意图^[45];(f) Type I 和 Type II 器件结构示意图;(g) Type I 和 Type II 器件在黑暗下电荷反向注入示意图;(h) Type I 和 Type II 器件在光照下电荷载流子示意图^[46]

Fig.5 Photodiode detector using Schottky contact. (a) Schematic diagram of symmetrical and asymmetric device structure and band structure. (b) Schematic diagram of the device. (c) Asymmetric device I - V curve with dark current amplification in illustration. (d) Symmetric device I - V curve. (e) Schematic diagram of Type I and Type II device energy band^[45]. (f) Structure diagram of Type I and Type II devices. (g) Charge reverse injection band diagram of Type I and Type II devices in the dark. (h) Charge flow band diagram of Type I and Type II devices in the light^[46]

非对称电极结构,其中一个电极选择具有相对小的功函数($\phi_{\text{Ga}}=-4.3$ eV)的金属 Ga(实物图如图 5(b))。II 型为常规的对称电极结构,两个电极都

是高功函数($\phi_{\text{Au}}=-5.1$ eV)的 Au。图 5(c)、(d)显示 I 型探测器的 I - V 曲线展现出明显的二极管整流特征,而 II 型探测器则不具备这种特点。II 型

器件在高偏置电压下(200 V),暗电流达到了 100 μA ,比 I 型器件的暗电流高 10^4 倍以上。图 5(e) 为 I 型和 II 型电极结构的能带图。图中显示,低功函数金属 Ga 形成了更大的肖特基势垒(ϕ_n 和 ϕ_p),而对于 p 型半导体 CsPbBr_3 ,更大的肖特基势垒 ϕ_p 可以阻止空穴从电极反向注入,从而减小漏电流。

2019 年, Huang 等^[46]在 MAPbI_3 单晶探测器的研究中报道了同样的肖特基二极管结构。作者同样使用了 Au 和 Ga 两种金属用作非对称电极,器件结构如图 5(f) 所示。金属 Ga 的功函数非常接近 MAPbI_3 单晶的 CBM,当器件反向偏置时,会在半导体-金属界面形成电子(ϕ_n)和空穴(ϕ_p)的更高肖特基势垒,阻挡了反向的载流子注入,如图 5(g) Type II 中的虚线箭头。由于反向载流子注入被势垒阻挡,漏电流被显著抑制。当器件在工作状态下,非对称电极器件的光生载流子更容易被分离和收集,如图 5(h) 所示。

其他低功函数的金属,如 Ag、In、Al 等,同样可以与高功函数金属 Au 组合,形成非对称金属电极的结构,抑制暗电流^[47]。但是,Ag、In、Al 等金属会与钙钛矿中的卤素离子反应产生金属卤化物^[48],这些反应会导致电极腐蚀^[49],在界面形成空洞和裂纹致使电极接触不良,不良的接触会加重非辐射复合,甚至使器件失效^[49]。

Au 通常被认为是稳定的金属材料。然而,据报道,在阳极侧外加偏置下,Au 同样能与 MAPbI_3 中的卤素发生电化学反应^[50]。Song 等^[51]通过对阴极、阳极界面处的 XPS 测试发现,在阳极侧出现了代表 Au 氧化态的卫星峰,而阴极侧却没有,这证明 Au 与钙钛矿中的卤素离子发生了反应。通过这些反应促使 Au 会扩散进钙钛矿晶格内,并形成深缺陷态,作为非辐射复合中心影响器件性能^[54]。因此在使用非对称金属电极时,应特别注意电极反应带来的有害影响。为了抑制这种有害的界面反应,研究者们通常会在电极和钙钛矿之间插入界面层,以避免二者的直接接触^[51]。

3.3 光电晶体管型 X 射线探测器

目前,多数基于钙钛矿的直接探测器的报道依然采用传统的光电导型或光电二极管型结构,如图 6(a) 所示。这两种结构的增益系数较小或者没有增益,X 射线产生的空穴电子对常常在传输过程中因复合和缺陷捕获而消失,因此它们以

较低的转化效率运行,并且需要非常厚、均匀和高纯度的光电导体层(大约 0.1 ~ 1 mm)来衰减射线,以产生足够的空穴电子对^[55]。厚度的增加又会受到材料传输性能的制约,过大的厚度会降低器件的电荷收集效率,并阻碍其在柔性器件上的应用。因此,传统器件探测性能的提升只能通过制备更高质量的活性层材料来实现,这种方案增加了器件制造的成本和难度,限制了 X 射线探测器的商业化进程。

为了解决这一困境,研究者们提出了具有高增益系数的新型 X 射线探测器结构,即 X 射线光电晶体管,如图 6(b) 所示^[22]。光电晶体管已经在光电探测器中实现了很好的应用,高增益效应使其对超弱光的探测能力相较于其他探测器结构拥有较大的优势,因此将这一结构引入 X 射线探测,有望实现对低剂量率下 X 射线的高灵敏度探测。在器件工作状态下,光生空穴电子在光电导体层和导电沟道之间多次循环放大,使得器件的外部量子效率可以超过 100%,从而在光电导体层较薄的情况下,也能实现高灵敏度的探测。更重要的是,光电晶体管通过光电导增益放大信号,而不会增加噪声信号,这一特性使之可能拥有更低的检测限。

Gao 等^[52]制造了一种基于光电导体/导电沟道异质结的场效应晶体管 X 射线探测器,其结构如图 6(c) 所示。这种探测器仅用 50 nm 的超薄光电导体层,就可以实现超过 $10^5 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的超高灵敏度和 $1 \text{ nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 的超低检测限。如图 6(d) 所示,该探测器的响应时间为 36 ms,证明其有潜力实现动态成像。2022 年, Yang 团队^[53]报道了一种钙钛矿/金属氧化物异质结的 X 射线探测器,结构如图 6(e)。作者将钙钛矿用溶液法直接沉积在具有横向传输能力的 In_2O_3 上。钙钛矿作为光电导体层产生空穴电子对,电信号在金属氧化物层而非钙钛矿层上传导并收集,这就实现了器件电子传导路径与离子传导路径的分离。由于金属氧化物没有明显的离子迁移,因此该结构器件避免了传统光电导钙钛矿 X 射线探测器(图 6(f))常见的离子迁移效应。图 6(g) 显示晶体管探测器比光电导探测器的基线更为稳定且平坦,而光电导探测器出现了明显的基线漂移现象。得益于高增益系数和离子迁移现象的抑制,晶体管探测器的漏电流更低且 X 射线光电流更高,如图 6(h) 所

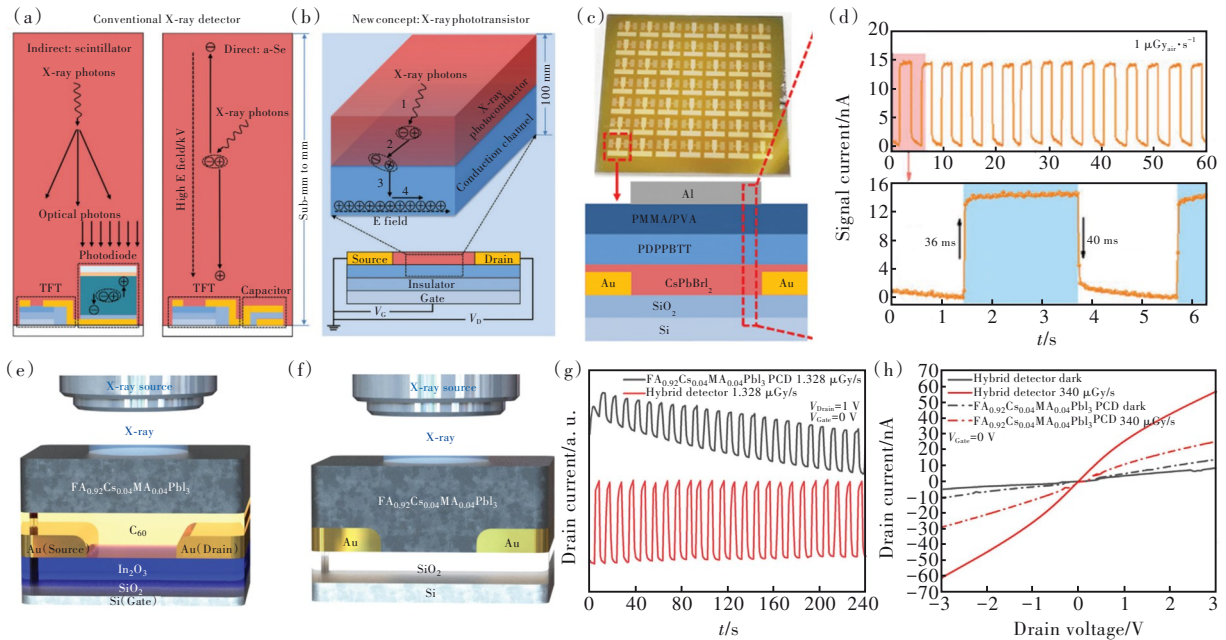


图6 光电晶体管型X射线探测器。(a)传统器件结构示意图;(b)光电晶体管型器件结构示意图;(c)异质结晶体管型X射线探测器结构示意图;(d)异质结晶体管型X射线探测器时间响应曲线^[52];(e)钙钛矿与金属氧化物混合晶体管型X射线探测器;(f)钙钛矿光电导型X射线探测器;(g)光电晶体管型探测器与光电导型探测器时间响应曲线;(h)光电晶体管型探测器与光电导型探测器 $I-V$ 曲线^[53]

Fig.6 Phototransistor X-ray detector. (a)Traditional device structure diagram. (b)Phototransistor device structure diagram. (c) Heterojunction transistor X-ray detector structure diagram. (d)Time response curve of heterojunction transistor X-ray detector^[52]. (e)Perovskite and metal oxide mixed transistor X-ray detector. (f)Perovskite photoconductive X-ray detector. (g)Phototransistor detector and photoconductive detector time response curve. (h)Phototransistor detector and photoconductive detector $I-V$ curve^[53]

示。在相对较低的 $10 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 电场下,晶体管探测器的灵敏度为 $7127 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,比相同外加电场下的 $\text{FA}_{0.92}\text{Cs}_{0.04}\text{MA}_{0.04}\text{PbI}_3$ 光电导探测器 ($1604 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 高四倍以上。

光电晶体管型器件结构拥有大增益系数和低噪声水平,仅使用与太阳能电池厚度相当的光电导体层就能够实现高灵敏度探测。它为研究者提供了一种不通过提高材料质量,而是通过优化器件结构,就能实现更好探测性能的新思路。不过钙钛矿X射线晶体管探测器在应用中存在一些局限性和挑战,更为复杂的工艺会增加制造的成本和难度。且晶体管器件通常钙钛矿层厚度较小,对X射线的衰减效果有限,可能限制其对于高能射线的探测效果。这些问题需要进一步的研究来解决。

3.4 电极几何形状

除了使用非对称的不同金属电极组成光电二极管来抑制暗电流,提高收集效率外,电极的形状也是影响器件电学性能的一项重要因素^[58]。对于

理想的X射线探测器,所有的电荷应被立即收集,电荷收集不受检测器或电极的几何形状的影响。然而,在实际应用中,由于钙钛矿材料 $\mu\tau$ 积有限,载流子的收集效率往往会成为限制器件灵敏度的一项重要因素。当载流子的传输距离($\mu\tau E$)达到器件尺度时,X射线产生的载流子可以被完全收集;而当载流子传输距离($\mu\tau E$)小于器件尺度时,载流子就不会被完全收集^[59]。为了克服这一问题,CZT探测器和钙钛矿 γ 射线探测器通过设计电极结构来提高收集效率^[60],而在钙钛矿X射线探测器中却鲜有这样的报道,对于钙钛矿X射线探测器电极几何形状的设计亟待研究者的进一步探索。

Ruan等^[56]通过设计面积不同的两个电极构成的非对称结构降低 CsPbBr_3 单晶探测器的暗电流。图7(a)、(b)显示,使用对称电极的探测器,在50V偏压的情况下,不同剂量率对X射线的响应随着X射线剂量率的降低,响应电流逐渐降低,而漏电流却显著升高,也就是所谓的基线漂移现

象。而当探测器使用不对称电极时,漏电流大小没有明显变化,基线漂移现象被抑制。如图 7(c) 所示,在对拥有不同面积大小的非对称电极探测器的 I - V 测试中,随着电极面积比从 1:4 增加到 4:4,器件的暗电流逐渐增大,这说明面积不对称的电极结构对器件的暗电流水平有着显著的影响。图 7(d)展示了不对称电极的结构示意图和内部电场分布。在施加偏置电压时,标准电极和偏小电极之间形成了锥形电场,当在标准电极上施加正向偏压时,较小电极上为反向偏压,从负极发射的电子可以被正极有效地收集。当在标准电极上施加反向偏压时,较小的电极变成正向偏压,由于正区的面积相对较小,因此从负极发射的电子不能被较小的电极有效地收集,导致漏电流减小,这种现象被称为电荷收集效应。拥有电荷收集效应的器件表现出与异质结器件相似的整流特性,但是这种电极结构也阻碍了光生载流子的提取,抑制了光电流。

通过设计电极几何形状改善器件性能的策略在 He 等关于 CsPbBr₃ 高分辨率 γ 射线探测器的工作中也有报道^[57]。如图 7(e)所示,作者分别设计制造了平面、准半球形和像素化的单极传感

探测器,以求在结构上影响空穴和电子的收集。最终得到的准半球型和像素化探测器的探测能力较于平面探测器分别提高了 3 倍和 4 倍,实现了更好的探测效果。作者使用加权电势的概念解释了准半球型和像素化器件探测性能提高的原因,如图 7(f)所示。在半导体探测器中,光电导层吸收 γ 光子产生空穴电子对,其数量与沉积能量成正比。在电场作用下,电子和空穴在电极上产生感应电荷 Q ,输出信号与电极上产生的感应电荷成正比。感应电荷 Q 由关于位置 x 的加权势函数 $Q=-q\varphi(x)$ 决定, $\varphi(x)$ 函数分布只取决于电极的形状。例如,平面电极中的 $\varphi(x)$ 是线性的,输出信号由空穴电子产生的感应电荷同等贡献,加权势与相互作用深度呈线性关系。在准半球形探测器中, $\varphi(x)$ 是非线性的,在靠近半球边缘的大部分体积中, $\varphi(x)$ 曲线平坦且保持在较低水平。只有在靠近阴极的区域, $\varphi(x)$ 才会急剧增大,在阴极处趋于一致, $\varphi(x)$ 的增大表明空穴对感应电荷的权重提高。而在 CsPbBr₃ 钙钛矿中,材料对空穴的载流子传输能力明显强于对电子的,因此空穴信号权重增加,有助于提高器件的整体探测水平。

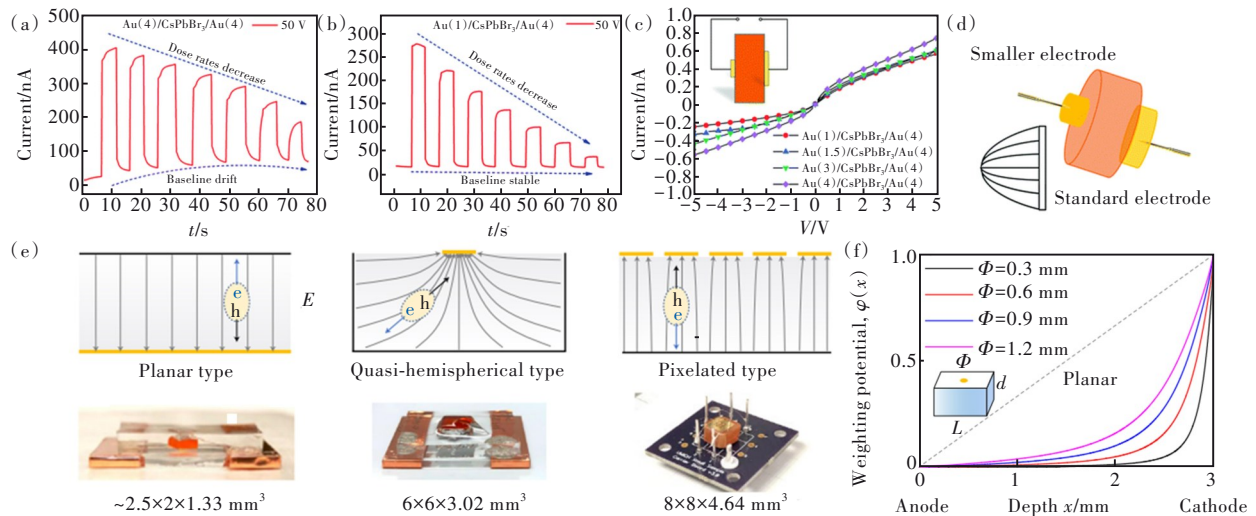


图 7 电极几何形状对探测器性能的影响。(a)电极面积对称器件时间响应曲线;(b)电极面积非对称器件响应曲线;(c)不同电极面积大小非对称器件 I - V 曲线;(d)电极面积非对称器件结构及电场分布示意图;(e)平面型、准半球形和像素化的单极传感探测器器件实物和器件原理示意图;(f)相同几何尺寸的平面和准半球形探测器的加权电势 $\varphi(x)$ 分布^[57]

Fig.7 Effect of electrode geometry on detector performance. (a) Time response curve of electrode area symmetrical device. (b) Response curve of electrode area asymmetric device. (c) I - V curve of asymmetric device with different electrode area sizes. (d) Structure and electric field distribution diagram of electrode area asymmetric device^[56]. (e) Schematic diagram of planar, quasi-hemispherical and pixelated unipolar sensing detector devices and device principles. (f) Weighted potential $\varphi(x)$ distribution for planar and quasi-hemispherical detectors of the same geometric size^[57]

4 X射线探测器能带工程

在上文中我们介绍了光电导型、光电二极管型、光电晶体管型的器件结构以及关于电极种类与几何形状的研究,这些仅由金属电极和半导体材料组成的器件可以被称为 MSM (Metal-semiconductor-metal) 型器件^[61]。这种器件结构具有结构简单、方便制造等优势。但是其存在电荷收集效率低、离子迁移现象严重、电极界面反应和噪声信号过大等固有缺陷,严重限制了 MSM 器件的探测性能^[51]。为了解决这些问题,研究者通常采用引

入传输层、阻挡层或异质结的方式来优化器件能带排布结构,提高探测器的电荷收集效率、灵敏度和稳定性,进而提高探测性能^[61]。

4.1 PIN 型 X 射线探测器

PIN 型器件是光电二极管型器件的一种,这种结构类似于常见的光伏器件。与 MSM 型结构不同的是,它在半导体材料和电极之间分别插入一层 p 型和 n 型传输层,以减少界面反应并促进载流子的有效分离。同时,传输层的存在可以阻挡电荷的反向注入,抑制离子迁移现象,降低暗电流。这为设计高响应度和高信噪比的器件提供了

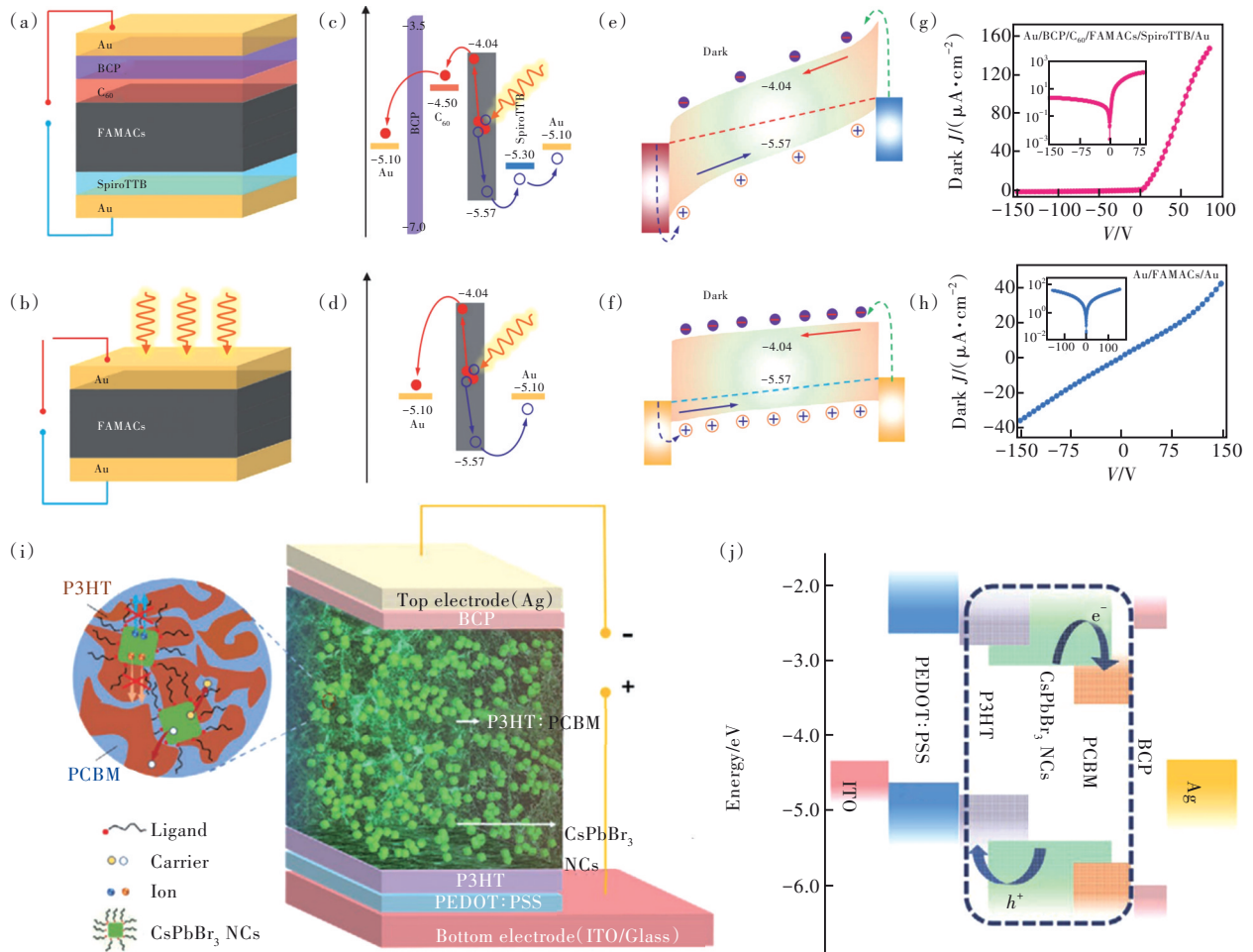


图 8 PIN 型 X 射线探测器。(a)基于三阳离子混合卤素钙钛矿单晶的 PIN 型器件结构示意图;(b)基于三阳离子混合卤素钙钛矿单晶的 MSM 型器件结构示意图;(c)PIN 型器件能带示意图;(d)MSM 型器件能带示意图;(e)PIN 型器件偏置下能带和电荷注入示意图;(f)MSM 型器件偏置下能带和电荷注入示意图;(g)PIN 型器件 $I-V$ 曲线;(h)MSM 型器件 $I-V$ 曲线^[62];(i)体异质结 PIN 型 X 射线探测器;(j)体异质结 PIN 型器件能带图^[64]

Fig.8 PIN type X-ray detector. (a)PIN type device structure diagram based on tri-cations mixed halogen perovskite single crystal. (b)MSM type device structure diagram based on tri-cations mixed halogen perovskite single crystal. (c)PIN type device energy band diagram. (d)MSM type device energy band diagram. (e)Schematic diagram of energy band and charge injection under PIN device bias. (f)Schematic diagram of energy band and charge injection under MSM device bias. (g) PIN device $I-V$ curve. (h)MSM device $I-V$ curve^[62]. (i)Bulk heterojunction PIN X-ray detector. (j)Bulk heterojunction PIN device energy band diagram^[64]

一种实用的方法。

Liu等^[62]在三阳离子混合卤素钙钛矿单晶上设计并制造了两种垂直结构的X射线探测器,分别是PIN结构的Au/BCP/C₆₀/FAMACs/SpiroTTB/Au和MSM结构的Au/FAMACs/Au,结构分别如图8(a)、(b)所示。PIN结构是在原有MSM结构的一侧蒸发BCP和C₆₀作为电子传输层、另一侧蒸发SpiroTTB作为空穴传输层制成的,这两种结构的相应能带图如图8(c)、(d)所示。由于PIN结构电子/空穴传输层的存在,使得器件在反向偏置的情况下,存在更高的势垒阻碍载流子的反向注入,形成正向导通、反向截止的整流效果,如图8(e)所示。而MSM结构由于反向势垒较小,因而不存在反向注入的抑制效果,使得其暗电流水平较大,如图8(f)。图8(g)显示,PIN型探测器在75V反向偏置下,显示出极低的暗电流密度(1.44 μA·cm⁻²)。即使在150V的较高反向偏置下,其暗电流密度仍然仅有2.03 μA·cm⁻²。相比之下,在150V偏置下,MSM型器件测得的暗电流密度则为36.06 μA·cm⁻²,约为PIN型检测器的17倍,如图8(h)所示。最终在60V偏压下,PIN型FAMACs单晶X射线探测器的灵敏度约为(3.5±0.2)×10⁶ μC·Gy_{air}⁻¹·cm⁻²,比MSM器件的灵敏度高1.7倍。

除了上述典型的PIN型探测器外,研究者还报道了一种体异质结探测器。这种结构的器件使用p型传输材料、n型传输材料和钙钛矿共同作为吸收层。区别于普通异质结的是,这种结构的两种传输层材料分子相互交织混合在一起,在混合材料整体内部的每一处都可以组成一个小型的PIN结,因此其被称为体异质结^[63]。在钙钛矿中产生的光生载流子可以迅速地被交织的相应的传输材料分离并收集,从而导致快速响应。Wei等^[64]提出了一种独特的体异质结探测器结构,如图8(i)所示。该器件结构为ITO/PEDOT:PSS/P3HT/CsPbBr₃/PCBM/BCP/Ag,有机体异质结P3HT:PCBM作为电荷传输路径,而钙钛矿纳米晶充当吸收体以增强活性层对X射线的衰减能力。由于有机体异质结中的两种电荷传输材料相互交织,在CsPbBr₃上产生的光生电子空穴所需传输距离被大大缩短,因此载流子被快速分离并传输到P3HT和PCBM上,然后通过体异质结两侧的相应传输层材料被电极收集,其能级分布图如图8(j)

所示。此外,有机网络不仅可以充当电荷传输路径,而且可以充当阻挡物来抑制离子迁移。因此,探测器能在超高电场(5 100 V·cm⁻¹)下工作时保持相对较小的暗电流漂移(3.57×10⁻⁹ nA·cm⁻¹·s⁻¹·V⁻¹)。得益于高能量转换效率和出色的稳定性,该体异质结探测器表现出出色的X射线检测性能,灵敏度为5 696 μC·Gy_{air}⁻¹·cm⁻²,检测限低至72 nGy_{air}·s⁻¹。虽然体异质结X射线探测器性能优异,但是由于传输层材料造价高昂,导致其成本居高不下,限制了其商业化前景。

4.2 基于异质结的探测器

钙钛矿异质结通常由两种钙钛矿组成,由于二者性质的不同,在它们之间会形成内建电场,内建电场的存在可促进电荷分离并抑制器件中的噪声,进而提高器件的探测性能^[65]。

不同尺寸的钙钛矿都表现出高性能探测的巨大潜力,但是它们存在各自的缺陷。2D钙钛矿的激子结合能大,层与层之间的有机阳离子阻碍了电荷的传输,使其电荷的产生和传输能力有限。而3D钙钛矿中的离子迁移导致基线漂移问题,并且它们的稳定性问题也没有得到有效解决。为了有效地利用2D和3D钙钛矿的优势,提高材料的性能,研究者们将二者结合,形成2D/3D钙钛矿异质结。在这种新的设计结构中,3D层可以确保载流子的快速传输,而2D层可以抑制离子迁移,从而提高器件的效率和稳定性。同时,2D钙钛矿拥有较大的带隙和电阻率,可以降低暗电流,实现高灵敏度探测。

Xu等^[66]采用喷涂工艺开发了一种基于2D/3D双层钙钛矿的X射线探测器。平行于衬底的2D(PEA)₂MA₃Pb₄I₁₃层与垂直生长的3D MAPbI₃层级联,器件结构如图9(a)所示。2D钙钛矿的存在抑制了双层钙钛矿膜中的离子迁移,显著减轻了基线漂移问题。此外,在不影响电荷提取效果的情况下,2D层通过更大的势垒抑制了来自电极的空穴注入,能带图如图9(b)所示。根据双层钙钛矿与对照组的SCLC测试显示,如图9(c),3D钙钛矿对照组拥有更高的迁移率(4.0 cm²·V⁻¹·s⁻¹),2D/3D双层钙钛矿的迁移率稍低(1.7 cm²·V⁻¹·s⁻¹),这跟2D钙钛矿较差的载流子传输能力有关。但是,2D/3D钙钛矿有着更高的电阻(3.0×10⁹ Ω)和更低的缺陷密度(2.3×10¹³ cm⁻³),这有助于器件获得更低的暗电流。这些出色的特性使得2D/3D

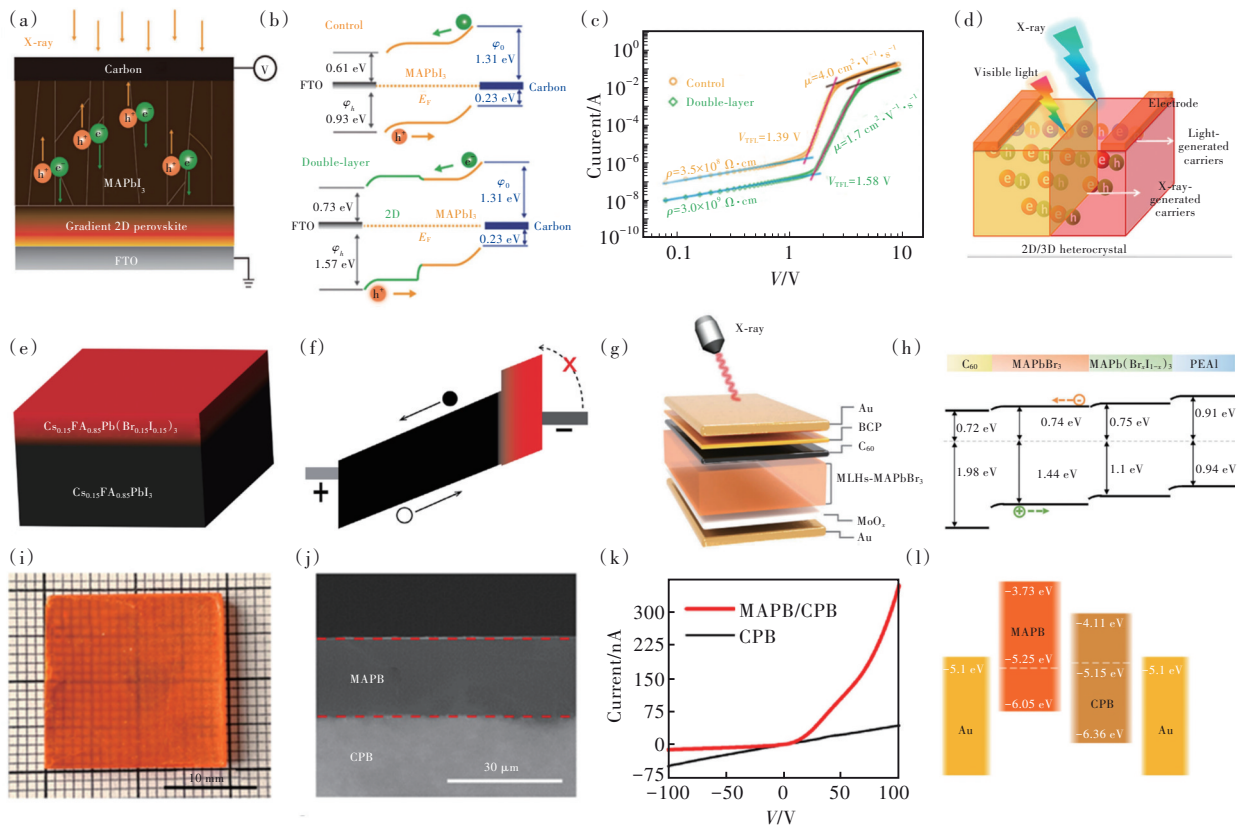


图9 异质结探测器。(a) $(\text{PEA})_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}/\text{MAPbI}_3$ 异质结器件结构; (b) MAPbI_3 和 $(\text{PEA})_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}/\text{MAPbI}_3$ 在器件中的能带排列图; (c) 两种器件的 SCLC 测试曲线及拟合结果^[66]; (d) $(\text{BA})_2\text{CsAgBiBr}_7/\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 异质结 X 射线探测器结构示意图^[67]; (e) $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3/\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.15}\text{Br}_{0.85})_3$ 异质结探测器结构示意图; (f) 异质结钙钛矿薄膜的能带分布图^[68]; (g) 多层级联异质结探测器结构示意图; (h) 多层级联异质结能带分布图^[69]; (i) 外延生长在 CsPbBr_3 单晶衬底上的 MAPbBr_3 薄膜的照片; (j) 截面形貌的 SEM 图片; (k) $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ 异质结与 CsPbBr_3 单晶的 I - V 曲线对比; (l) $\text{Au}/\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3/\text{Au}$ 异质结器件能带示意图^[70]

Fig.9 Heterojunction detector. (a) $(\text{PEA})_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}/\text{MAPbI}_3$ heterojunction device structure. (b) Band arrangement diagram of MAPbI_3 and $(\text{PEA})_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}/\text{MAPbI}_3$ in the device. (c) SCLC test curves and fitting results of the two devices^[66]. (d) $(\text{BA})_2\text{CsAgBiBr}_7/\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ heterojunction X-ray detector structure diagram^[67]. (e) $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3/\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.15}\text{Br}_{0.85})_3$ heterojunction detector structure diagram. (f) Heterojunction perovskite membrane band distribution^[68]. (g) A multi-level heterojunction detector structure diagram. (h) Multi-level heterojunction band distribution^[69]. (i) Photograph of as-grown MAPbBr_3 films epitaxially grown on the CsPbBr_3 substrate. (j) SEM images of cross-section morphologies. (k) Comparison of I - V curves between the $\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ heterojunction and CsPbBr_3 single crystals. (l) Energy band schematic diagram of the $\text{Au}/\text{MAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3/\text{Au}$ heterojunction device^[70]

双层钙钛矿具有出色的灵敏度 ($1.95 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{G}_{\text{y,air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和低检测限 ($480 \text{ nG}_{\text{y,air}} \cdot \text{s}^{-1}$)。

Zhang 等^[67]报道了一种基于在无铅卤化物钙钛矿 ($\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$) 上原位外延生长无铅二维钙钛矿 ($(\text{BA})_2\text{CsAgBiBr}_7$) 的 2D/3D 异质结 X 射线探测器, 如图 9(d)。凭借其界面处的内建电场, 该器件能够自发地进行电荷分离和传输。在无需供电的情况下, 该器件有着出色的灵敏度 ($206 \mu\text{C} \cdot \text{G}_{\text{y,air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和优异的工作稳定性。

除了不同尺寸的 2D、3D 钙钛矿组成异质结外, 两种 3D 钙钛矿组成的异质结也是近年来的研

究热点。2021 年, Zhou 等^[68]通过将填充有不同带隙钙钛矿的尼龙膜层压在一起制成多晶异质结探测器, 如图 9(e) 所示。由于内建电场的存在和宽禁带钙钛矿的引入提高了电子注入势垒, 能带分布如图 9(f)。该器件在不降低探测器灵敏度的情况下, 将暗电流密度显著降低了 200 倍以上, 仅有 $(0.73 \pm 0.05) \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。除了典型的由两种钙钛矿组成的异质结, Han 等^[69]还报道了多层异质结的应用, 作者在 MAPbBr_3 单晶上使用 PEAI 进行处理, 获得了多层异质结结构, 并以此为基础制造了 X 射线探测器, 结构如图 9(g) 所示。多层异质结

的能带排布如图 9(h), 阶梯排列的能带结构促进了能带对齐, 有利于载流子的传输; PEAI 处理后薄膜表面 CBM 更高, 抑制反向偏置下的电子注入, 从而获得了更低的暗电流和更高的信噪比。

如果异质结中的两种材料分别为 p 型和 n 型, 那么就构成了一个 PN 结。Cui 等^[70]报道了一种在熔融法生长的 CsPbBr₃ 上原位外延生长 MAPbBr₃ 的异质结晶体, 如图 9(i)。从截面的 SEM 图像(图 9(j))中可以看到, 研究者在 CsPbBr₃ 衬底上成功实现了 MAPbBr₃ 薄膜外延生长, 二者之间有一条清晰平坦的界面。如图 9(k) 所示, MAPbBr₃/

CsPbBr₃ 异质结的 *I-V* 曲线相较于 CsPbBr₃ 单晶显示出明显的整流特性。这是因为溶液生长的 MAPbBr₃ 是 p 型半导体, 而熔融生长的 CsPbBr₃ 是弱 n 型半导体, 异质结器件能带图如图 9(1), 两个半导体之间形成了一个 PN 结, PN 结的整流效应大幅降低了反向偏置下的暗电流。

能带工程通过优化器件的能带结构设计, 可以实现促进载流子分离、提高载流子收集效率和降低暗电流水平的效果。为了更直观地展示能带工程在 X 射线探测器中的应用, 我们总结了近年来利用不同能带工程设计的探测性能参数, 如表 2 所示。

表 2 利用不同能带工程的直接型 X 射线探测器参数总结

Tab. 2 Summary of parameters of direct X-ray detectors with different energy band engineering

结构类型	器件结构	$\mu\tau$ 积/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)	电场强度/ ($\text{V} \cdot \text{mm}^{-1}$)	灵敏度/ ($\mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) (kV)	检测限/ ($\text{nGy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$)	参考文献
	Ag/ZnO/PCBM/MAPbI ₃ /PEDOT:PSS/ITO	—	0	1.5(37)	—	[14]
	Ag/BCP/C ₆₀ /MAPbBr ₃ /Au	1.4×10^{-2}	5×10^{-2}	80(22)	500	[71]
	Ag/ZnO/PCBM/MAPbI ₃ /PEDOT:PSS/ITO	2×10^{-4}	200	2 527(38)	—	[72]
	ITO/TFT/PI-MAPbI ₃ /MAPbI ₃ /PI-MAPbBr ₃ /ITO	1.0×10^{-4}	2 400	11 000(100)	—	[16]
	ITO/TiO ₂ /Cs _{0.05} FA _{0.79} MA _{0.16} PbI _{2.4} Br _{0.6} /Spiro-OMeTAD/Au	2×10^{-5}	889	39.5(17.5)	—	[73]
PIN 型	PEN/NiO _x /Cs _{0.1} FA _{0.75} MA _{0.15} PbBr _{0.5} I _{2.5} /PCBM/BCP/Au	2×10^{-6}	27	33.5(70)	12 000	[74]
	ITO/TiO ₂ /Cs ₂ TeI ₆ /PTAA/Au	5.2×10^{-5}	40	19.2(40)	—	[75]
	Au/MAPbBr ₃ /C ₆₀ /BCP/Cr	2.6×10^{-2}	6.1	3 928	—	[76]
	Au/BCP/C ₆₀ /FA _{0.85} MA _{0.1} Cs _{0.05} PbI _{2.55} Br _{0.45} /SpiroTTB/Au	—	60	$(3.5 \pm 0.2) \times 10^6(40)$	42	[62]
	Cu/BCP/C ₆₀ /FA _{0.5} Cs _{0.5} PbI _{2.55} Br _{0.45} /PEDOT:PSS/ITO	1.1×10^{-3}	0	$6.1 \times 10^4(50)$	1.5	[77]
	ITO/SnO ₂ /Cs _{0.1} FA _{0.9} PbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	5×10^{-5}	~10	~60 000(30)	30	[21]
	ITO/PEDOT:PSS/P3HT/CsPbBr ₃ /PCBM/BCP/Ag	—	510	5 696	72	[64]
	ITO/PTAA/BA ₂ MA ₂ Pb ₃ I ₁₀ /C ₆₀ /Au	—	2 000	13(11)	400	[78]
	ITO/PEA ₂ MA ₈ Pb ₉ I ₂₈ /Au	—	600	10 860(50)	69	[79]
	Cr/BCP/C ₆₀ /(FPEA) ₂ PbBr ₄ /FAPbBr ₃ /(FPEA) ₂ PbBr ₄ /Au	2.42×10^{-3}	40	—	55	[80]
异质结型	FTO/(PEA) ₂ MA ₃ Pb ₄ I ₁₃ /MAPbI ₃ /Carbon	5.6×10^{-5}	33.3	$1.95 \times 10^4(70)$	480	[66]
	Au/(BA) ₂ CsAgBiBr ₇ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Au	2.8×10^{-3}	0	206(40)	—	[67]
	Cr/BCP/C ₆₀ /Cs _{0.15} FA _{0.85} PbI ₃ /Cs _{0.15} FA _{0.85} Pb(I _{0.15} Br _{0.85}) ₃ /Carbon	8.47×10^{-3}	~50	$1 985 \pm 72(40)$	13.8 ± 0.29	[68]
	Au/BCP/C ₆₀ /MAPbBr ₃ -MLHs/MoO _x /Au	1.6×10^{-2}	10	19 370(50)	42.3	[69]
	Au/MAPbBr ₃ /CsPbBr ₃ /Au	9.62×10^{-3}	125	$2.0 \times 10^5(120)$	96	[70]

5 总结与展望

尽管直接型钙钛矿 X 射线探测器领域取得了不错的进展, 但是多数研究者将工作的重心放在了材料制备的调控与优化上, 而很少有人注意到合理的结构设计也能为器件探测性能带来较大的提升。本文从器件结构的角度出发, 系统介绍了电极结构配置、电极材料选择和电极几何形状对

探测性能的影响, 同时还介绍了有关电荷传输层的使用以及异质结 X 射线探测器的研究进展。

按电极结构可以将器件分为光电导型、光电二极管型和光电晶体管型。光电导型结构界面电阻小, 可以充分地发挥钙钛矿单晶的优异性能。表面敏感的平面型的光电导结构适合与二维钙钛矿搭配制成灵敏的柔性探测器。光电二极管型器

件通过使用低功函数金属,与高功函数金属组合构成不对称电极,形成肖特基势垒,抑制电子和空穴的反向注入。这种结构的器件即使在高偏压的工作条件下,仍能获得很好的探测效果。光电晶体管型器件有着不俗的增益系数,使其能在吸收层厚度有限的情况下,也能实现高灵敏度探测。跳出了器件探测性能的提高主要依赖于提高材料质量的传统思路,应该受到研究者的更多关注。

已有的报道表明,电极的几何形状对探测器性能有着重要的影响。使用面积或几何形状不同的两侧电极,例如使用不对称电极、准半球型电极等策略,可以降低暗电流,提高器件的信噪比。因此,除去优化材料光电性能外,优化电极几何形状设计也是提高器件探测性能的一种重要方式。

在探测器中引入能级匹配的传输层或阻挡层,可以有效地提高器件的电荷收集效率,降低暗电流

水平。插入的界面层将电极与钙钛矿隔离,可以缓解电极上的界面反应,钝化钙钛矿表面,抑制离子迁移,提高器件的稳定性。此外,两层钙钛矿的结合可以获得异质结结构,通过设计两者的能带排列情况,能够实现促进载流子分离和收集、降低暗电流和提高稳定性的效果。另一方面,基于钙钛矿本身电学性能的器件结构优化,如插层结构、垂直叠层等结构,将进一步提高器件的灵敏度。

总之,进一步关于器件结构的研究有望在无需高质量钙钛矿厚膜的情况下,实现器件的高灵敏度和低检测限。我们希望这篇综述能为钙钛矿 X 射线探测器领域提供指导和发展思路。

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.20230239>.

参 考 文 献:

- [1] AKCAY S, BRECKON T. Towards automatic threat detection: A survey of advances of deep learning within X-ray security imaging [J]. *Patt. Recognit.*, 2022, 122: 108245.
- [2] DU Z, HU Y G, BUTTAR NALI, *et al.* X-ray computed tomography for quality inspection of agricultural products: A review [J]. *Food Sci. Nutr.*, 2019, 7(10): 3146-3160.
- [3] OVERDICK M, BAUMER C, ENGEL K J, *et al.* Status of direct conversion detectors for medical imaging with X-rays [J]. *IEEE Trans. Nuclear Sci.*, 2009, 56(4): 1800-1809.
- [4] BASIRICÒ L, CIAVATTI A, FRABONI B. Solution-grown organic and perovskite X-ray detectors: a new paradigm for the direct detection of ionizing radiation [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2021, 6(1): 2000475.
- [5] JANA A, CHO S, PATIL S A, *et al.* Perovskite: Scintillators, direct detectors, and X-ray imagers [J]. *Mater. Today*, 2022, 55: 110-136.
- [6] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, *et al.* Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(2): 739-768.
- [7] LIU J Q, ZHAO X D, XU Y S, *et al.* All-inorganic glass scintillators: scintillation mechanism, materials, and applications [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2023, 17(7): 2300006.
- [8] XU X W, QIAN W, XIAO S, *et al.* Halide perovskites: A dark horse for direct X-ray imaging [J]. *EcoMat*, 2020, 2(4): 12064.
- [9] 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.
- [10] KASAP S O. X-ray sensitivity of photoconductors: application to stabilized a-Se [J]. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2000, 33(21): 2853-2865.
- [11] HERMON H, SCHIEBER M M, ZUCK A, *et al.* Deposition of thick films of polycrystalline mercuric iodide X-ray detectors [C]. *Proceedings of the 4320, Medical Imaging 2001: Physics of Medical Imaging, San Diego: SPIE, San Diego*, 2001: 133-139.
- [12] SCHLESINGER T E, TONEY J E, YOON H, *et al.* Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material [J]. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2001, 32(4-5): 103-189.
- [13] 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.

- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] SUN L, LI W, ZHU W, *et al.* Single-crystal perovskite detectors: development and perspectives [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(34): 11664-11674.
- [18] LI Y M, LEI Y T, WANG H X, *et al.* Two-dimensional metal halides for X-ray detection applications [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2023, 15(1): 128.
- [19] CHAI Y J, JIANG C Y, HU X D, *et al.* Homogeneous bridging induces compact and scalable perovskite thick films for X-ray flat-panel detectors [J]. *Small*, 2023: 2305357.
- [20] WU Y, FENG J S, YANG Z, *et al.* Halide perovskite: a promising candidate for next-generation X-ray detectors [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2023, 10(1): 2205536.
- [21] SHABBIR B, YU J C, WARNAKULA T, *et al.* Printable perovskite diodes for broad-spectrum multienergy X-ray detection [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(20): 2210068.
- [22] XIE C, LIU C K, LOI H L, *et al.* Perovskite-based phototransistors and hybrid photodetectors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 30(20): 1903907.
- [23] LI L D, YE S, QU J L, *et al.* Recent advances in perovskite photodetectors for image sensing [J]. *Small*, 2021, 17(18): 2005606.
- [24] YAKUNIN S, DIRIN D N, SHYNKARENKO Y, *et al.* Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites [J]. *Nat. Photonics*, 2016, 10(9): 585-589.
- [25] CONINGS B, DRIJKONINGEN J, GAUQUELIN N, *et al.* Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(15): 1500477.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] PAN W C, WU H D, LUO J J, *et al.* Cs₂AgBiBr₆ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(11): 726-732.
- [29] YANG B, PAN W C, WU H D, *et al.* Heteroepitaxial passivation of Cs₂AgBiBr₆ wafers with suppressed ionic migration for X-ray imaging [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10: 1989.
- [30] LIU Y C, ZHANG Y X, YANG Z, *et al.* Large lead-free perovskite single crystal for high-performance coplanar X-ray imaging applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(19): 2000814.
- [31] ZHUANG R Z, WANG X J, MA W B, *et al.* Highly sensitive X-ray detector made of layered perovskite-like (NH₄)₃Bi₂I₉ single crystal with anisotropic response [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(9): 602-608.
- [32] 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.
- [33] GUO J, XU Y D, YANG W H, *et al.* High-stability flexible X-ray detectors based on lead-free halide perovskite C₂TeI₆ films [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(20): 23928-23935.
- [34] YANG M M, LI A F, HAO X, *et al.* Highly sensitive X-ray detector made of large lead-free perovskite Cs₃Bi₂I₉ single crystals with anisotropic response [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(15): 2203066.
- [35] WEI S Y, TIE S, SHEN K, *et al.* High-performance X-ray detector based on liquid diffused separation induced Cs₃Bi₂I₉ single crystal [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(22): 2101351.
- [36] XIA M L, YUAN J H, NIU G D, *et al.* Unveiling the structural descriptor of A₃B₂X₉ perovskite derivatives toward X-ray detectors with low detection limit and high stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(24): 1910648.
- [37] LIN C H, HU L, GUAN X W, *et al.* Electrode engineering in halide perovskite electronics: plenty of room at the interfaces [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(18): 2108616.

- [38] ZHANG B B, LIU X, XIAO B, *et al.* High-performance X-ray detection based on one-dimensional inorganic halide perovskite CsPbI₃ [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(2): 432-437.
- [39] LÉDÉE F, CIAVATTI A, VERDI M, *et al.* Ultra-stable and robust response to X-rays in 2D layered perovskite microcrystalline films directly deposited on flexible substrate [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(1): 2101145.
- [40] YE F, LIN H, WU H D, *et al.* High-quality cuboid CH₃NH₃PbI₃ single crystals for high performance X-ray and photon detectors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(6): 1806984.
- [41] GENG X S, FENG Q X, ZHAO R, *et al.* High-quality single crystal perovskite for highly sensitive X-ray detector [J]. *IEEE Electron Dev. Lett.*, 2020, 41(2): 256-259.
- [42] LI J C, DU X Y, NIU G D, *et al.* Rubidium doping to enhance carrier transport in CsPbBr₃ single crystals for high-performance X-ray detection [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(1): 989-996.
- [43] ZHANG H J, WANG F B, LU Y F, *et al.* High-sensitivity X-ray detectors based on solution-grown caesium lead bromide single crystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(4): 1248-1256.
- [44] 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.
- [45] HE Y H, MATEI L, JUNG H, *et al.* High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr₃ single crystals [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 1609.
- [46] HUANG Y M, QIAO L, JIANG Y Z, *et al.* A-site cation engineering for highly efficient MAPbI₃ single-crystal X-ray detector [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(49): 17834-17842.
- [47] PAN L, FENG Y X, HUANG J S, *et al.* Comparison of Zr, Bi, Ti, and Ga as metal contacts in inorganic perovskite CsPbBr₃ gamma-ray detector [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2020, 67(10): 2255-2262.
- [48] CARRILLO J, GUERRERO A, RAHIMNEJAD S, *et al.* Ionic reactivity at contacts and aging of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6(9): 1502246.
- [49] KATO Y, ONO L K, LEE M V, *et al.* Silver iodide formation in methyl ammonium lead iodide perovskite solar cells with silver top electrodes [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2015, 2(13): 1500195.
- [50] WANG J Z, SENANAYAK S P, LIU J, *et al.* Investigation of electrode electrochemical reactions in CH₃NH₃PbBr₃ perovskite single-crystal field-effect transistors [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(35): 1902618.
- [51] SONG Y L, LI L Q, HAO M W, *et al.* Elimination of interfacial-electrochemical-reaction-induced polarization in perovskite single crystals for ultrasensitive and stable X-ray detector arrays [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(52): 2103078.
- [52] GAO Y H, GE Y S, WANG X W, *et al.* Ultrathin and ultrasensitive direct X-ray detector based on heterojunction phototransistors [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(32): 2101717.
- [53] JIN P, TANG Y J, XU X H, *et al.* Solution-processed perovskite/metal-oxide hybrid X-ray detector and array with decoupled electronic and ionic transport pathways [J]. *Small Methods*, 2022, 6(8): 2200500.
- [54] MING W M, YANG D W, LI T S, *et al.* Formation and diffusion of metal impurities in perovskite solar cell material CH₃NH₃PbI₃: implications on solar cell degradation and choice of electrode [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2017, 5(2): 1700662.
- [55] CHAI Y J, JUAN Z, WU Y, *et al.* Suppressing the ion migration in halide perovskite wafers for current-drift free X-ray detectors [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2023, 5(1): 544-551.
- [56] RUAN Y F, GUO P J, ZHENG Z P, *et al.* Reducing the leakage current for a CsPbBr₃ detector *via* asymmetric area electrodes and heterostructures [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(39): 13869-13875.
- [57] HE Y H, PETRYK M, LIU Z F, *et al.* CsPbBr₃ perovskite detectors with 1.4% energy resolution for high-energy γ -rays [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 15(1): 36-42.
- [58] 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.
- [59] WU H D, CHEN X, SONG Z H, *et al.* Mechanochemical synthesis of high-entropy perovskite toward highly sensitive and stable X-ray flat-panel detectors [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(29): 2301406.
- [60] ZHANG Q S, ZHANG C Z, LU Y Y, *et al.* Progress in the development of CdZnTe unipolar detectors for different anode geometries and data corrections [J]. *Sensors (Basel)*, 2013, 13(2): 2447-2474.
- [61] HE Y C, WANG Z S, WANG Z, *et al.* Perovskite band engineering for high-performance X-ray detection [J]. *Front.*

- Phys.*, 2023, 11: 1114242.
- [62] 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.
- [63] NANAYAKKARA M P A, MASTEGHIN M G, BASIRICÒ L, *et al.* Molecular weight tuning of organic semiconductors for curved organic-inorganic hybrid X-ray detectors [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2022, 9(2): 2101746.
- [64] WEI J W, TAO L T, LI L Q, *et al.* Tuning the photon sensitization mechanism in metal-halide-perovskite-based nano-composite films toward highly efficient and stable X-ray detection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(7): 2102320.
- [65] JI R, ZHANG Z B, HOFSTETTER Y J, *et al.* Perovskite phase heterojunction solar cells [J]. *Nat. Energy*, 2022, 7(12): 1170-1179.
- [66] XU X W, QIAN W, WANG J, *et al.* Sequential growth of 2D/3D double-layer perovskite films with superior X-ray detection performance [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2021, 8(21): 2102730.
- [67] ZHANG X Y, ZHU T T, JI C M, *et al.* *In situ* epitaxial growth of centimeter-sized lead-free (BA)₂CsAgBiBr₇/Cs₂AgBiBr₆ heterocrystals for self-driven X-ray detection [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(49): 20802-20810.
- [68] ZHOU Y, ZHAO L, NI Z Y, *et al.* Heterojunction structures for reduced noise in large-area and sensitive perovskite X-ray detectors [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(36): eabg6716.
- [69] HAN M Y, XIAO Y R, ZHOU C, *et al.* Suppression of ionic and electronic conductivity by multilayer heterojunctions passivation toward sensitive and stable perovskite X-ray detectors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(35): 2303376.
- [70] CUI F C, ZHANG P, ZHANG L Z, *et al.* Liquid-phase epitaxial growth of large-area MAPbBr_{3-n}Cl_n/CsPbBr₃ perovskite single-crystal heterojunction for enhancing sensitivity and stability of X-ray detector [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(21): 9601-9612.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] BASIRICÒ L, SENANAYAK S P, CIAVATTI A, *et al.* Detection of X-rays by solution-processed cesium-containing mixed triple cation perovskite thin films [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(34): 1902346.
- [74] MESCHER H, SCHACKMAR F, EGGERS H, *et al.* Flexible inkjet-printed triple cation perovskite X-ray detectors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(13): 15774-15784.
- [75] XU Y D, JIAO B, SONG T B, *et al.* Zero-dimensional Cs₂TeI₆ perovskite: solution-processed thick films with high X-ray sensitivity [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(1): 196-203.
- [76] SONG J M, FENG X P, LI H Y, *et al.* Facile strategy for facet competition management to improve the performance of perovskite single-crystal X-ray detectors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(9): 3529-3535.
- [77] LI N, LI Y, XIE S, *et al.* High-performance and self-powered X-ray detectors made of smooth perovskite microcrystalline films with 100 μm grains [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(19): e202302435.
- [78] TSAI H, LIU F Z, SHRESTHA S, *et al.* A sensitive and robust thin-film X-ray detector using 2D layered perovskite diodes [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(15): eaay0815.
- [79] HE X, XIA M L, WU H D, *et al.* Quasi-2D perovskite thick film for X-ray detection with low detection limit [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(7): 2109458.
- [80] HE Y H, PAN W T, GUO C J, *et al.* 3D/2D perovskite single crystals heterojunction for suppressed ions migration in hard X-ray detection [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(49): 2104880.



韩继光(1999-),男,山东潍坊人,硕士研究生,2021年于南京理工大学获得学士学位,主要从事钙钛矿 X 射线探测方向的研究。

E-mail: hanjiguang@njjust.edu.cn



李晓明(1991-),男,江苏江阴人,博士,教授,博士生导师,2017年于南京航空航天大学获得博士学位,主要从事金属卤化物材料发光及 X 射线探测方向的研究。

E-mail: lixiaoming@njjust.edu.cn