

基于金属卤化钙钛矿的 X 射线探测与成像

吴蓉, 刘方泽, 鲍雨春, 李红博

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: X 射线探测技术广泛应用于医疗诊断、安检和质量检测等无损探测领域。金属卤化钙钛矿因具备易于制备、低缺陷密度、高电阻率和高载流子迁移率-寿命乘积等性质而成为理想的 X 射线吸收材料。首先从 X 射线与半导体吸收材料相互作用的物理机制、探测器结构和评价指标出发, 分析了金属卤化钙钛矿作为 X 射线探测吸收材料的优势, 进一步介绍了面向 X 射线探测的金属卤化钙钛矿的合成方法。总结了近年来基于金属卤化钙钛矿的 X 射线探测的重要研究进展, 并围绕如何提升灵敏度和检测限开展了系统的讨论。同时, 还介绍了 X 射线探测器与读出电路的集成方式和近年来 X 射线成像的研究进展。最后, 展望了基于金属卤化钙钛矿的 X 射线探测与成像未来发展面临的挑战和方向。

关键词: X 射线; 探测器; 金属卤化钙钛矿; 辐射; 成像; 灵敏度

中图分类号: TL816+.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)03-0215-13

引用格式: 吴蓉, 刘方泽, 鲍雨春, 等. 基于金属卤化钙钛矿的 X 射线探测与成像[J]. 中国材料进展, 2023, 42(3): 215-227.

WU R, LIU F Z, BAO Y C, *et al.* Metal Halide Perovskites for X-ray Detection and Imaging[J]. Materials China, 2023, 42(3): 215-227.

Metal Halide Perovskites for X-ray Detection and Imaging

WU Rong, LIU Fangze, BAO Yuchun, LI Hongbo

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: X-ray detection technology is a widely used technology in non-destructive inspections, including medical diagnosis, safety inspection and quality inspection. Metal halide perovskites are ideal X-ray absorption materials because of their easy preparation, low defect density, high resistivity and high carrier mobility-lifetime product. Starting from the fundamental interactions between X-ray and absorption material, detector structure and evaluation metrics, this review analyses the advantages of metal halide perovskites as X-ray absorption material and further introduces the synthesis methods of metal halide perovskites. Next, this review summarizes the recent progress of X-ray detectors based on metal halide perovskites in recent years, and systematically discusses how to improve the sensitivity and detection limit. The integration methods of X-ray detector and read out circuit, and the research progress of X-ray imaging detectors in recent years are also overviewed. Finally, the challenges and outlooks of X-ray detection and imaging based on metal halide perovskites are proposed.

Key words: X-ray; detectors; metal halide perovskites; radiation; imaging; sensitivity

1 前言

X 射线探测是医疗成像^[1,2]、安检^[3,4]和工业检测^[5,6]等众多应用领域中的关键技术。X 射线的波长范

围一般为 0.01~10 nm, 穿透能力强, 在无损探测领域有巨大的应用潜力。X 射线探测器的工作原理是半导体受 X 射线照射, 激发出电子-空穴对并转化为电信号。电子-空穴对转换为探测器信号的方式有两种, 一是通过外置偏压收集于电极, 形成电信号; 二是复合发出可见光, 进一步被可见光探测器转化为电信号^[7-9]。这两种转换方式对应于 X 射线探测的两种类型, 即直接探测(direct detection)和间接探测(indirect detection)。相比于间接探测, 直接探测具备高灵敏度、高信噪比、低检测限和高空间分辨率等优势。传统上, X 射线探测器的吸收材料有非晶硒(α -Se)、HgI₂、Ge、CdTe 和 CdZnTe 等, 这些材料存

收稿日期: 2022-01-19 修回日期: 2022-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22105018, 22179009, 22005034)

第一作者: 吴蓉, 女, 1995 年生, 博士研究生

通讯作者: 李红博, 男, 1982 年生, 教授, 博士生导师,

Email: hongbo.li@bit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202201014

在价格昂贵、难以制备低缺陷密度的大晶片和对高能 X 射线的吸收率低等缺点。因此,探索新的 X 射线吸收材料,开发低成本、更高灵敏度的探测器件,对于拓展 X 射线探测技术的应用范围具有重要的研究意义^[10-12]。

近年来,作为一类新兴的半导体材料,金属卤化钙钛矿由于低缺陷密度、可调的带隙和高载流子迁移率等优势,被应用到太阳能电池^[13, 14]、发光二极管^[15, 16]和光电检测^[17, 18]等领域中。其中,单结钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达到破纪录的 25.2%,接近商用的单晶硅太阳能电池^[19]。金属卤化钙钛矿具备易于制备、较大的原子序数、较高的载流子迁移率-寿命乘积($\mu\tau$)和较大的电阻率等特点,是 X 射线探测的理想吸收材料。2015 年, Yakunin 等^[20]首次以 MAPbI₃ 为吸收材料制备了 X 射线探测器,并实现了 $1.5 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度,实现了金属卤化钙钛矿对 X 射线的直接探测。自此,以 MAPbI₃、MAPbBr₃ 和 FAPbI₃ 为代表的有机无机杂化钙钛矿, CsPbBr₃ 和 CsPbI₃ 为代表的无机钙钛矿及其阴阳离子共掺杂的多元离子钙钛矿掀起了研究热潮^[21-24]。此外,为了避免含铅钙钛矿的毒性,研究人员致力于用 Bi, Ag 和 Te 等元素代替 Pb,以期制备出环境友好的低毒无铅钙钛矿^[25-27]。

本文从 X 射线光子与半导体吸收材料相互作用的物理机制、X 射线探测器性能指标、金属卤化钙钛矿材料的优势、制备方法、具体应用等方面介绍了基于金属卤化钙钛矿的 X 射线探测与成像,最后总结 X 射线探测的研究现状、挑战和发展前景。

2 X 射线直接探测器的基础知识

2.1 X 射线与半导体吸收材料相互作用的物理机制

X 射线光子与半导体吸收材料相互作用的物理机制主要有光电效应(photoelectric effect)、康普顿散射(Compton scattering)、瑞利散射(Rayleigh scattering)和正负电子对的产生(pair production)。光电效应是指 X 射线光子完全被半导体原子吸收,然后发射出光电子。在固

态 X 射线探测器中,主要通过光电效应产生的光电子信号,实现对 X 射线的探测。康普顿散射是 X 射线光子被电子散射改变路径,同时转移部分能量给电子,能量大小由散射角决定。瑞利散射是 X 射线光子与吸收材料的原子相互作用,并被原子轻微散射。正负电子对的产生是指当 X 射线光子能量大于 1.022 MeV(正负电子对的静止能量)时,光子在原子核或轨道电子的库仑力作用下转化为电子-正电子对。固态 X 射线探测器主要通过收集光电效应和康普顿散射产生的电子-空穴对实现对 X 射线的探测^[8]。

在光电效应和康普顿散射中, X 射线与半导体原子相互作用产生高能电子。这些高能电子穿透半导体,使半导体电离产生更多的电子。这些从高能电子获得能量的自由电子从价带跃迁到导带,通过碰撞或弛豫释放能量,到达导带底部。而电子离开价带后,留下相应的空穴,这些空穴会迁移到价带顶部,与导带底部的电子形成电子-空穴对。这些电子-空穴对可以通过外置偏压收集转化为电信号(直接探测),也可以通过电子-空穴对的复合而产生光子(间接探测)(图 1)^[8, 28]。由于间接探测中闪烁体发射的光子需要后续光电探测器解读信号强度,因此其空间分辨率和能量分辨率低;同时光子容易被散射,从而影响成像质量^[29]。而基于固态半导体器件的直接探测利用外置偏压收集电子-空穴,直接转化为电信号,因此具有高灵敏度、低检测限、线性响应范围宽、能量分辨率高和空间分辨率高等优点。

2.2 探测器结构

提高光电子的收集效率是 X 射线检测的关键。根据对光电子信号的提取方式, X 射线探测器衍生出光伏型器件(photovoltaic device)和光导型器件(photoconducting device)两类器件结构。如图 2a,光伏型器件在钙钛矿层上下分别构筑电子传输层(electron transport layer, ETL)和空穴传输层(hole transport layer, HTL),辅助以玻璃电极和金属电极。ETL 主要有富勒烯(C₆₀)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP)、苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PCBM),

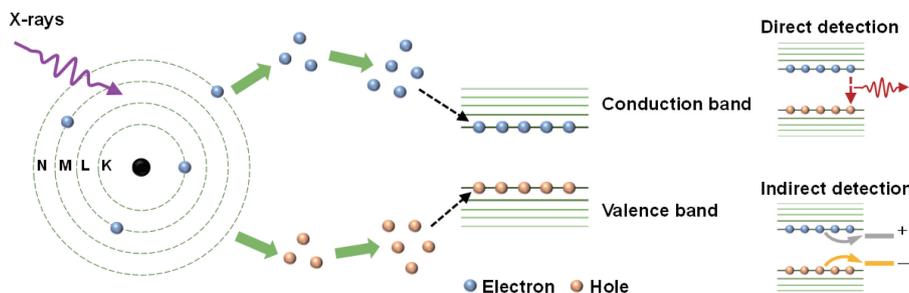


图 1 X 射线照射下半导体中电子-空穴产生的机理,以及直接探测和间接探测的机理

Fig. 1 Sketch of the electron-hole generation in semiconductor under X-ray irradiation and the mechanisms of direct detection and indirect detection

HTL主要有2,2',7,7'-四(N,N-对甲氧苯胺基)-9,9-螺二芴(Spiro-OMeTAD)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS),金属电极有Au, Ag^[24, 30, 31]。光伏型器件往往不需要额外施加电压,因此暗电流较低。但是,多个功能层界面的存在可能会使电荷提取受阻,加速器件性能下降。光导型器件仅仅在钙钛矿上沉积两个金属

电极,包含对称电极和不对称电极两种类型(图2b)。Au是最常用的电极,也有将Ag, Al和Cr等作为电极^[31-33]。如图2c,研究者也采用指间交叉型的横向电极以避免界面对电荷传输的阻碍^[20]。光导型器件一般需要施加外部偏压来达到有效提取电荷的目的,但高偏压也可能带来高暗电流的风险^[20]。

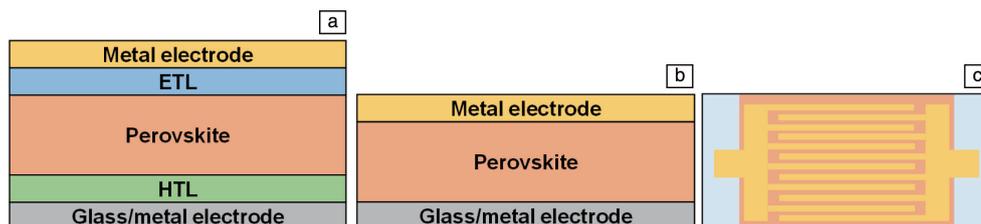


图2 光伏型器件(a)和光导型器件(b, c)示意图

Fig. 2 Schematic of photovoltaic device (a) and photoconducting device (b, c)

2.3 X射线直接探测的评价指标

X射线直接探测主要有3个重要的评价指标,即灵敏度、检测限和暗电流。灵敏度 R_s 是评价X射线探测性能的重要参数,其计算公式如式(1):

$$R_s = \frac{I_p - I_d}{AD} \quad (1)$$

其中 I_p 是光电流, I_d 是暗电流, A 为X射线照射面积, D 为X射线的剂量率($\mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$)^[8, 9], Gy_{air} 表示在空气中单位质量物质吸收X射线的平均能量。由式(1)可知灵敏度单位为 $\mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。灵敏度表示探测器将X射线能量转化为有效电信号的转换效率,灵敏度越大表明转换效率越高,X射线使用剂量越少。同样地,可以通过减小X射线剂量和控制暗电流来提升灵敏度;增加偏压也可以提高灵敏度,但过高的偏压会提升暗电流^[7-9, 34]。高灵敏度意味着探测器能够产生足够大的电信号并以低X射线剂量进行图像采集。人暴露在高剂量的X射线下存在致癌风险,因此X射线探测器的高灵敏度在医疗诊断中具有重大意义^[21, 35]。目前已报道的研究中,灵敏度最高的是Liu等制备的 $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.1}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ (FAMACs)单晶,表现出 $(3.5 \pm 0.2) \times 10^6 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的灵敏度^[24]。对于X射线探测来说,检测限同样重要。检测限定义为信噪比大于3时可探测的X射线最低剂量。除灵敏度和检测限外,暗电流也是需要考虑的重要因素,因为高暗电流容易引起高电压,进而击穿器件。通过选择电导率大的钙钛矿可以有效降低暗电流,提升器件信噪比^[7]。

3 金属卤化钙钛矿用于X射线探测的优势

X射线吸收材料需含有高原子序数(Z)的元素,从而能够有效地吸收X射线光子。此外,吸收材料需要具

备低缺陷密度、高电阻率和高 $\mu\tau$ 乘积,来提升电荷传输能力和降低器件噪声,从而提升器件灵敏度。 $\alpha\text{-Se}$ 和 Ge 的吸收率低,限制了它们在高于50 keV的高能X射线探测中的应用。而具有较高吸收率的 CdTe 和 CdZnTe 存在电子空穴迁移率不平衡、缺陷密度高以及难以制备高质量大晶体等问题^[10-12]。

金属卤化钙钛矿具备高荧光量子效率、大的斯托克斯位移和覆盖可见光区的发射光谱等优点,广泛应用于光电转换^[36-39]、显示器^[40-42]、光电探测^[43, 44]等领域。金属卤化钙钛矿的化学式通常为 ABX_3 ,其中 A 为有机或者无机阳离子(如甲胺(MA^+)、甲脒(FA^+)、 Cs^+ 和 Rb^+ 等), B 为金属阳离子(通常为 Pb^{2+}), X 为卤素阴离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^- ,或其中两种及以上阴离子掺杂)。除此之外,为了降低含铅钙钛矿对环境的影响,研究者尝试开发环保的无铅钙钛矿作为X射线吸收材料。目前研究较多的无铅钙钛矿包含 $\text{ABB}'\text{X}_6$ 和 $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ 两种类型,其中 A 为 Cs , MA 和 Rb 等, B 为 Bi , Sn , Ag 和 Te 等^[25-27]。应用到X射线探测的无铅钙钛矿有 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ^[25]、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ^[45]、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ^[26]和 $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ^[46]等。金属卤化钙钛矿具有高原子序数、可调的带隙、易于制备、低缺陷密度和高 $\mu\tau$ 乘积等优点,其X射线吸收系数与传统 CdZnTe 相近,是一种理想的X射线吸收材料。此外,可根据探测要求,灵活选取钙钛矿材料,调整阴阳离子的种类和含量。

4 面向X射线探测的金属卤化钙钛矿的制备方法

4.1 薄膜

应用到X射线探测器中的钙钛矿材料主要有多晶

薄膜、二维晶片和单晶 3 种形态。钙钛矿薄膜因具有制备简单、面积大、可应用于柔性器件等优势而首先被应用到 X 射线探测中。钙钛矿薄膜的制备方法主要有旋涂^[20, 47]、溶液处理^[22, 48, 49]、真空抽滤^[50]、热压^[21]和喷涂^[30, 51]等。

旋涂法是在器件制备环节直接将前驱体溶液旋涂在其他功能层上的一种方法, 广泛应用于钙钛矿成膜工艺。2015 年, Yakunin 等^[20]直接将 MAPbI₃ 溶液旋涂在其他功能层上并退火处理制备光伏和光导器件, 并首次将该器件应用于 X 射线直接探测。2019 年, Basicicò 等^[47]利用旋涂法成功制备出 Cs_{0.05}FA_{0.79}MA_{0.16}Pb(I_{0.8}Br_{0.2})₃ (CsFAMA) 的多离子钙钛矿薄膜, 并将该薄膜应用于 X 射线探测。如图 3a, 利用反溶剂和两步旋涂法制备的 CsFAMA 具备更好的结晶度和相纯度, 晶粒尺寸约 200 nm, 远大于 MAPbI₃ 薄膜晶粒尺寸。同时, CsFAMA 薄膜具备更高的量子效率 (19.89%)、更高的载流子寿命 (137 ± 23) ns 和更低的缺陷密度。无铅钙钛矿薄膜同样可以采用旋涂法制备。2020 年, Zhang 等^[52]将 Cs₂AgBiBr₆ 前驱体溶液旋涂在硅基板上, 随后在不同时间滴加反溶剂异丙醇, 制备致密、大晶粒的薄膜。

此外, 简单的溶液处理也可以制备高质量的钙钛矿薄膜。2017 年, Kim 等^[22]使用两步溶剂加热法和添加 α-松油醇来制备多晶 MAPbI₃ 溶液。MAI 和 PbI₂ 混合的黏稠溶液可使用刮刀法均匀涂到基板上。制备的多晶 MAPbI₃ 薄膜具有明显的大晶粒, 以及与单晶相当的形貌和光电性能。2018 年, Li 等^[48]将 CsBr、AgBr 和 BiBr₃ 的

溶液与聚乙烯醇 (PVA) 溶液混合, 然后将上述溶液倒在玻璃基板上, 真空加热干燥后, 得到 Cs₂AgBiBr₆/PVA 薄膜。值得一提的是, 该方法加入 PVA 聚合物增加了薄膜的柔性, 使得该薄膜可用于柔性 X 射线探测器中。2019 年, Gou 等^[49]将 ITO 基板放在 CsPbBr₃ 的二甲基亚砜 (DMSO) 溶液中, 逐步滴加反溶剂异丙醇, CsPbBr₃ 薄膜沉降在基板上。在 CsPbBr₃ 薄膜上滴加新的钙钛矿溶液, 通过溶解再结晶过程, 制备出致密的薄膜 (图 3b)。

除以上旋涂法和溶液处理法, 真空抽滤、热压和喷涂法也常应用于制备钙钛矿薄膜。2020 年, Zhao 等^[50]制备 MAPb(I_{0.9}Cl_{0.1})₃ 钙钛矿填充的尼龙膜 (PFM), 用于高灵敏度、柔性和大面积的 X 射线探测。首先将钙钛矿前驱体溶液滴加在尼龙膜上, 利用真空抽滤使钙钛矿均匀渗透进尼龙膜中, 然后通过退火和层压形成钙钛矿晶体, 得到的 PFM 面积为 400 cm²。PFM 中钙钛矿良好的结晶性和连接网络使样品具备较高的 μ-τ 乘积 (1.5 × 10⁻³ cm²·V⁻¹)。2019 年, Pan 等^[21]设计了四步热压工艺来制备 CsPbBr₃ 膜, 如图 3d 所示, 将 CsPbBr₃ 粉末放在 FTO 上, 盖上石英片后加热熔融, 形成均匀的 CsPbBr₃ 膜。另外, 喷涂法可用于大规模制备钙钛矿柔性薄膜, 方法简单且重复性好。2019 年, Liu 等^[51]喷墨打印出 CsPbBr₃ 量子点的阵列, 制备柔性 X 射线探测器 (图 3c)。该阵列可以在需要的衬底上形成光滑的图案, 重复率高, 制备成本低。2020 年, Mescher 等^[30]采用喷墨打印制备了三元阳离子钙钛矿 Cs_{0.1}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.9}Pb(Br_{0.17}I_{0.83})₃ (TCP) 薄膜, 并将该薄膜用于柔性 X 射线探测器。

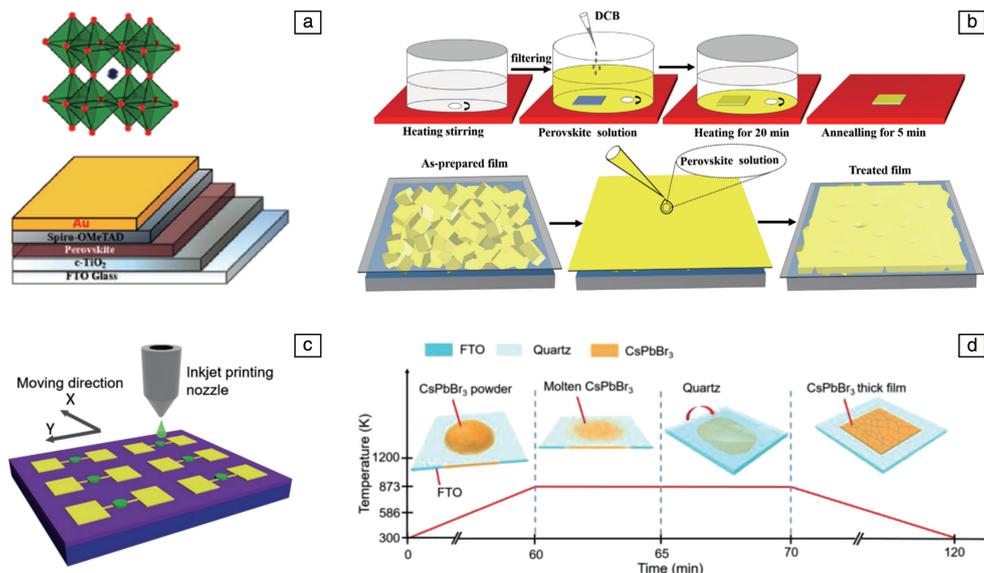


图 3 旋涂法制备 CsFAMA 光伏型器件的示意图 (a)^[47], CsPbBr₃ 薄膜制备和再结晶过程 (b)^[49], 喷墨打印 CsPbBr₃ 量子点阵列 (c)^[51], 四步热压法制备 CsPbBr₃ 薄膜 (d)^[21]

Fig. 3 Schematic of CsFAMA photovoltaic device prepared by spin coating (a)^[47], preparation and the recrystallization of CsPbBr₃ films (b)^[49], CsPbBr₃ quantum dots array prepared by inkjet printing (c)^[51], the CsPbBr₃ film is prepared by a four-step hot-pressing method (d)^[21]

4.2 晶片

钙钛矿薄膜虽然已经得到了深入的研究,但是难以形成厚度为几百微米的均一薄膜来有效吸收高能的X射线。而粉末热压法制备的钙钛矿晶片,不仅实现了近乎100%的原料利用率,而且可以获得均匀、致密的厚层钙钛矿^[31, 33, 53]。2017年,Shrestha等^[31]采用机械烧结工艺制备了MAPbI₃晶片,该晶片具有毫米级的厚度和良好的结晶度。首先利用沉淀反应合成MAPbI₃微晶,并将微晶粉末倒入不锈钢圆筒,然后以0.3 GPa施压5 min并烧结,形成致密的MAPbI₃晶圆。该独立的晶圆具有镜面般光滑的表面,粗糙度仅为75 nm,且晶片内部均匀致密,密度为3.76 g·cm⁻³,接近单晶MAPbI₃的密度(4.15 g·cm⁻³)。2020年,Hu等^[53]采用相似的一步热辅助压力法,压制

大尺寸和厚度可控的MAPbI₃晶片,制备过程如图4a所示。晶片的 $\mu\text{-}\tau$ 乘积高达 $3.84\times 10^{-4}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}$,可用于高灵敏度的X射线探测器。2021年,Deumel等^[33]利用机械软烧结方法制备了MAPbI₃晶片,并将该晶片集成在像素化背板上,提升了X射线成像能力。

压力法在无铅钙钛矿晶片的合成中同样适用。2019年,Yang等^[54]利用静压法和BiOBr异质外延钝化法合成Cs₂AgBiBr₆,可抑制材料中的离子迁移。球磨的Cs₂AgBiBr₆粉末在压制过程中与BiOBr的晶格匹配良好,表现出无孔洞的致密晶片状态。2020年,Tie等^[45]将MA₃Bi₂I₉粉末压制成晶片(图4b),图4c显示MA₃Bi₂I₉致密晶片表面存在10 μm左右的颗粒,显示出 $2.28\times 10^{11}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 的高电阻率和 10^7 cm^{-3} 低暗载流子浓度。

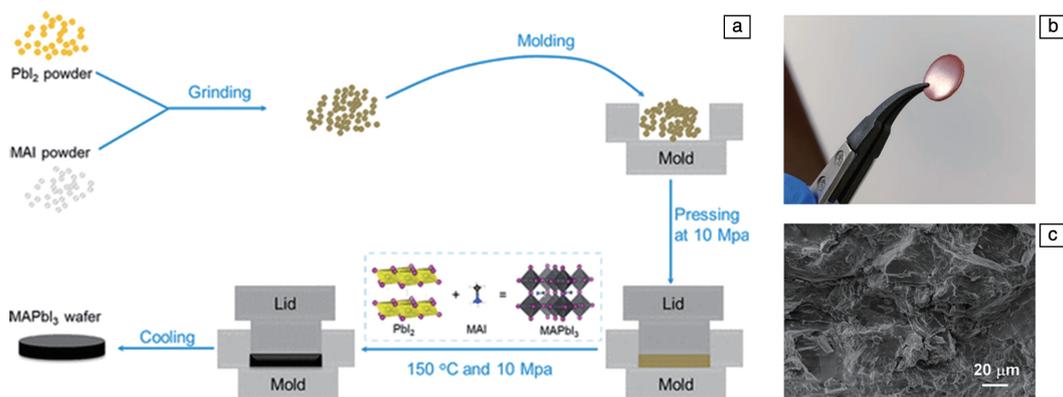


图4 热辅助压力法制备MAPbI₃晶片(a)^[53];室温下压制的MA₃Bi₂I₉晶片(b),MA₃Bi₂I₉晶片的SEM照片(c)^[45]
Fig. 4 Schematic of the heat-assisted press method for preparing MAPbI₃ wafers (a)^[53]; the MA₃Bi₂I₉ wafer pressed at room temperature (b), SEM image of a MA₃Bi₂I₉ wafer (c)^[45]

4.3 单晶

钙钛矿单晶(single crystal, SC)是一种理想的吸收材料,能够最大限度地提高电离电荷的收集效率。钙钛矿单晶的制备方法主要有溶液法和布里奇曼法。2017年,Wei等^[23]开发了溴化的(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷分子(APTES)连接MAPbBr₃和Si的生长方法。将PbBr₂与MABr溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF),形成前驱体溶液,然后在室温下蒸发DMF得到MAPbBr₃种子,接着将该种子放在溴化APTES处理过的硅片上,在前驱体溶液中进一步长大单晶。在此过程中,APTES与Si形成O—Si—O键,同时与PbBr₂反应,参与MAPbBr₃的形成。溴化的APTES在MAPbBr₃与Si之间形成强有力的化学键合,提供牢固的机械连接和电信号传输。2017年,Saidaminov等^[55]利用反温度结晶的方法合成了CsPbBr₃单晶,如图5a显示CsBr和PbBr₂不同化学计量比对应的产物,CsBr和PbBr₂的物质的量比为1:2时的产物为CsPbBr₃。该反应前驱体溶液在100 °C开始结晶,

120 °C长大,最终得到3 mm×2 mm×1 mm的单晶(图5b)。Peng等^[56]将CsBr和PbBr₂以物质的量比1:2溶解于HBr的水溶液中,加热至100 °C,然后冷却至室温得到CsPbBr₃单晶。对比DMSO中合成的CsPbBr₃单晶,水溶液中合成的CsPbBr₃单晶具备更窄的光致发光光谱(photoluminescence, PL)半高宽,表明其载流子散射较低。在水溶液中生长的CsPbBr₃单晶空穴和电子的迁移率分别为128和160 cm²·V⁻¹·s⁻¹,远大于DMSO中生长的CsPbBr₃单晶。2021年,Liu等^[24]开发了三元阳离子的钙钛矿单晶FA_{0.85}MA_{0.1}Cs_{0.05}PbI_{2.55}Br_{0.45}(FAMACs),将FAI、MABr、CsBr、PbBr₂和PbI₂溶解于γ-丁内酯(GBL),滴入甲酸分散,110 °C得到种子,再将种子放入新的溶液中使它进一步长大。如图5c所示,相比FAPbI₃单晶在空气环境下放置7 d后出现明显不稳定的变色,FAMACs单晶在空气环境下60 d无变色情况。MA和Cs阳离子的加入有效减缓了FA基钙钛矿中的相变和相偏析,大大提升了单晶的稳定性。FAMACs单晶表现

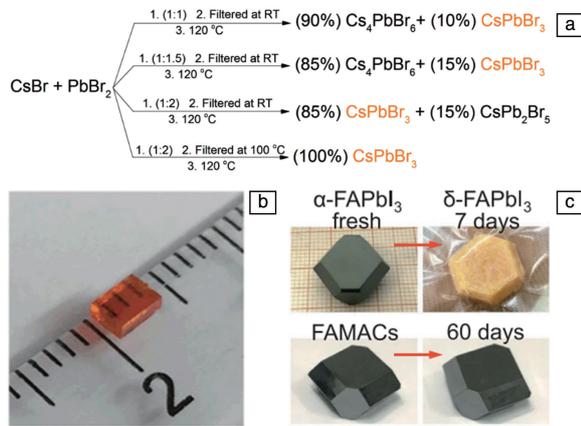


图 5 CsBr 和 PbBr₂ 不同化学计量比对应的的产物 (a), CsPbBr₃ 单晶的照片 (b)^[55]; 环境条件下, 7 d 前后的 FAPbI₃ 和 60 d 前后的 FAMACs 单晶的照片 (c)^[24]

Fig. 5 The products correspond to the different stoichiometric ratios of CsBr and PbBr₂(a), the photograph of a CsPbBr₃ single crystal before and after exposing in ambient condition for 7 days and 60 days, respectively (c)^[24]

出 288.4 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 的大空穴迁移率、6.4 μs 的长载流子寿命和 (4.6±2.4) × 10⁹ cm⁻³ 的超低缺陷密度。

2018 年, He 等^[57] 利用垂直布里奇曼方法生长出直径 11 mm、长度超过 6 cm 的大块 CsPbBr₃ 单晶。将原料 CsBr 和 PbBr₂ 粉末加入到石英管中, 真空密封, 然后将石英管放置在垂直的双温区管式炉中, 在 0.5 mm·h⁻¹ 的平移速度下缓慢通过 590 °C 的加热区, 此过程用时 12 h。晶体生长完成后, 将晶体以 5 K·h⁻¹ 左右的冷却速度缓慢降至室温, 得到高纯度、大尺寸的单晶块体。CsPbBr₃ 单晶具备总杂质低于 10ppm 的纯度和低缺陷密度。无铅钙钛矿如 Cs₃Bi₂I₉ 钙钛矿^[26] 和 Cs₂TeI₆ 钙钛矿^[58] 也使用垂直布里奇曼的方法合成了高纯度的单晶。

5 基于金属卤化钙钛矿的 X 射线探测器

2015 年, Yakunin 等^[20] 将 MAPbI₃ 作为吸收材料, 分别构筑光伏和光导型器件用于检测 X 射线光子, 首次将金属卤化钙钛矿光电探测器的探测波段从可见光和红外扩展到 X 射线。自此, 基于金属卤化钙钛矿的 X 射线直接探测成为了研究热点。研究材料包含有机无机杂化钙钛矿、无机钙钛矿和无铅钙钛矿等, X 射线探测器从单像素发展到了高集成度的成像探测器。基于金属卤化钙钛矿的 X 射线探测器主要性能指标如表 1 所示。

表 1 基于金属卤化钙钛矿的 X 射线探测器的性能

Table 1 Performance of X-ray detectors based on metal halide perovskite (PVK)

Perovskite	Thickness/ μm	Device structure	Source/ keV	Electric field/ (V·cm ⁻¹)	Sensitivity/ (μC·Gy _{air} ⁻¹ ·cm ⁻²)	Detection limit/ (μGy _{air} ·s ⁻¹)	Ref.
MAPbI ₃ film	0.60±0.12	ITO/PEDOT : PSS/PVK/PCBM/ZnO/Ag	37	—	1.5	—	[20]
MAPbI ₃ film	830	ITO/PI-MAPbBr ₃ /PVK/PI-MAPbI ₃ /ITO	100	—	1.1×10 ⁴	—	[22]
MAPbI ₃ wafer	200~1000	ITO/PEDOT : PSS/PVK/PCBM/ZnO/Ag	70	2000	2527	—	[31]
MAPbI ₃ wafer	800	Au/PCBM/PVK/Au	40	125	1.22×10 ⁵	—	[53]
MAPbI ₃ wafer	230	Cr : Au/PVK/In : Ga : ZNO TFT/Mo : Cr	—	—	9300	—	[33]
MAPbBr ₃ SC	150	Si/PVK/C ₆₀ /BCP/Au	8	—	2.1×10 ⁴	11.8	[23]
MAPbBr ₃ wafer	2000	AZO/PVK/Au	80	50	529	—	[59]
CsPbBr ₃ film	0.02	Au/PVK/Au	45	0.1 V	1450	17.2	[51]
CsPbBr ₃ film	180	Au/PVK/ITO	35	0	470	0.053	[49]
CsPbBr ₃ film	240	FTO/PVK/Au	50	50	55 684	0.215	[21]
CsPbBr ₃ film	250	Ga/PVK/Au	70	1200	1450	0.5	[60]
CsPbBr ₃ SC	2000	Al/PVK/Au	80	200	1256	—	[32]
CsPbBr ₃ SC	—	Cu/BCP/C ₇₀ /PVK/Poly-TPD/NiO _x /ITO	—	—	4086	—	[56]
CsPbI ₃ SC	250	Au/PVK/Au	80 50	312.5 41.7	2990 2370	0.219	[61]
CsFAMA film	0.45	Cr/PVK/Au	35	—	97±1	—	[47]
PFM film	240	Cr/BCP/C ₆₀ /PVK/Cr	50	500	8696±228	—	[50]
TCP film	3.7	PEN/NiOX/PVK/C ₆₀ /BCP/Au	70	0.1 V	59.9	12	[30]

续表

Perovskite	Thickness/ μm	Device structure	Source/ keV	Electric field/ ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Sensitivity/ ($\mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Detection limit/ ($\mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$)	Ref.
FAMACs SC	1000	Au/BCP/C ₆₀ /PVK/Spiro TTB/Au	40	60 V	$(3.5 \pm 0.2) \times 10^6$	0.042	[24]
Cs ₂ AgBiBr ₆ SC	2000	Au/PVK/Au	50	250	105	0.0597	[25]
Cs ₃ Bi ₂ I ₉ SC	2000	Au/PVK/Au	80	450	111.9	—	[26]
Cs ₂ AgBiBr ₆ film	100	Au/PVK/Au	45	400 V	40	—	[48]
Cs ₂ AgBiBr ₆ wafer	1000	Au/PVK-BiOBr/Au	50	5000	250	0.0936	[54]
MA ₃ Bi ₂ I ₉ wafer	1000	Au/PVK/Au	45	2100	563	0.0093	[45]
Cs ₂ TeI ₆ SC	2000	Au/PVK/Au	40	27.6	27.8	0.0725	[58]
Rb ₃ Bi ₂ I ₉ SC	—	Au/PVK/Au	50	3000	159.7	0.00832	[46]

5.1 有机无机杂化钙钛矿

有机无机杂化钙钛矿由于优异的光电性能, 易采取简单、廉价的方法制备高质量薄膜和晶片, 而广泛应用于包括X射线探测在内的众多光电应用领域。MAPbI₃中重原子的Pb和I可以为X射线探测提供快速的光响应和吸收截面。Yakunin等^[20]制备了厚度为(600±120) nm的MAPbI₃光伏型器件, 该器件表现出 $1.5 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度。该研究采用约微米级厚的MAPbI₃层旋涂在指状电极上, 构造横向光导器件, 同时施加外部偏压来有效分离电荷。在厚膜(60 μm)光导器件中, X射线光电流密度比光伏型器件高100倍。更厚的活性层增强了对X射线的吸收, 进而实现了更高的光电流响应度, 这主要归因于光导增益。

2017年, Kim等^[22]报道了刀刮成膜的830 μm 多晶MAPbI₃活性层, 首次将钙钛矿薄膜应用到薄膜晶体管阵列上, 用于X射线探测与成像。MAPbI₃多晶薄膜具备单晶的致密形态和大晶粒, 表现出高达 $1.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$

的 $\mu\text{-}\tau$ 值, 产生了 $1.1 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度。PI-MAPbBr₃和PI-MAPbI₃分别作为HTL和ETL, 创新地调整了电荷传输层, 减少了暗电流。2017年, Shrestha等^[31]通过机械烧结工艺制备了毫米厚、结晶度良好的MAPbI₃晶片, 将1 mm厚的晶片压在器件功能层上, 制备的光伏型器件表现出高达 $2.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ 的 $\mu\text{-}\tau$ 值和 $2527 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的超高灵敏度, 电荷提取量 Q 与CdTe探测器相当。2020年, Hu等^[53]采用MAPbI₃晶片作为活性层, 应用到X射线探测器中(图6a)。在40 keV的X射线源和10 V偏压下, 器件表现出 $1.22 \times 10^5 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度(图6b)。

碘基的有机无机杂化钙钛矿较早应用到X射线探测中, 并表现出高灵敏度、低检测限和良好的响应度。这些优异的光电性能促使人们进一步探索应用于X射线探测的其他种类的钙钛矿。2017年, Wei等^[23]将MAPbBr₃单晶生长到Si上, 直接集成Si/MAPbBr₃/C₆₀/BCP/Au器件。使用溴化APTES作为Si和MAPbBr₃的连接, 强有

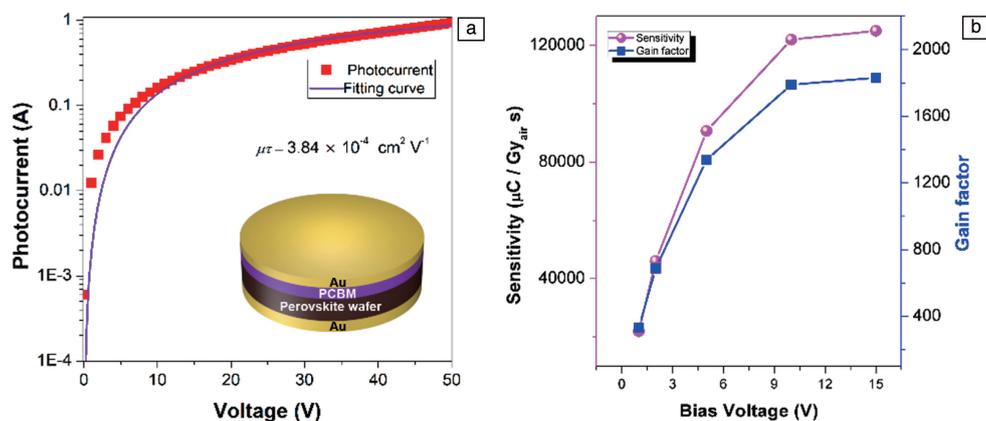


图6 光照下X射线探测器的 I - V 响应(内嵌图为探测器结构示意图)(a), 不同偏压下器件的增益因子和灵敏度(b)^[53]
Fig. 6 The I - V response of the X-ray detector under light illumination (the embedded image shows the structure diagram of the detector) (a), gain factors and sensitivities of the devices under different bias voltages (b)^[53]

力的化学键合提供了牢固的机械附着和电学连接,有利于提升电信号,降低暗电流。在 8 keV 的 X 射线辐射下,灵敏度达 $2.1 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 是 $\alpha\text{-Se}$ 探测器的 1000 倍以上。2019 年, Li 等^[59] 报道了以铝锌氧化物 (AZO) 为阳极、Au 为阴极构造 MAPbBr_3 的 X 射线探测器。施加 $500 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的偏压, 探测器暗电流仅为约 9 nA。在 80 keV 的 X 射线源和 $50 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电场下, 器件表现出 $529 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度。

5.2 离子掺杂的钙钛矿

MAPbI_3 作为首个被应用到 X 射线探测中的钙钛矿材料, 已得到广泛的研究。但是该材料单极性运输的特性使得空穴和电子迁移不平衡, 严重影响了探测器性能^[47]。此外, 钙钛矿材料中严重的离子迁移导致器件暗电流过高, 降低了材料和器件的稳定性。因此, 可以采取掺杂阴离子或阳离子的方式, 提升钙钛矿材料的迁移率, 降低离子迁移, 从而达到降低暗电流和提升材料稳定性的目的^[24]。

2019 年, Basiricò 等^[47] 报道了基于 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.79}\text{MA}_{0.16}\text{-Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ 薄膜的 X 射线探测器件, 短路时的灵敏度为 $(3.7 \pm 0.1) \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 反向偏压 0.4 V 时的灵敏度为 $(97 \pm 1) \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 性能超过了 $\alpha\text{-Se}$ 和 CdZnTe 的探测器。优异的性能源于材料无序程度低, 导致较高的 $\mu\text{-}\tau$ 值; 另一方面, n 型碘基和 p 型溴基钙钛矿掺杂, 双极性电荷运输提供了有效的空穴和电子迁移。2021 年, Liu 等^[24] 将 MA^+ 、 Cs^+ 阳离子和 Br^- 阴离子掺杂到 FAPbI_3 中, 制备出一英寸的 $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.1}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ (FAMACs) 单晶。更小的阴阳离子在 FAPbI_3 中有利于应力释放, 从而降低离子迁移率和缺陷密度, 提升 $\mu\text{-}\tau$ 值和热稳定性。Au/BCP/C₆₀/FAMACs/Spiro TTB/Au 探测器表现出破纪录的 $(3.5 \pm 0.2) \times 10^6 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 超高灵敏度, 检测限为 $0.042 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$, 暗电流稳定, 光电流响应良好(图 7a 和 7b)。Liu 等还进一步测试了探测器的稳定性, 结果显示, 在环境中保存 45 d 后, 未封装的 FAMACs 单晶探测器仍保持了 91% 的初始响应^[24]。

5.3 无机钙钛矿

相比有机无机杂化钙钛矿, 无机钙钛矿具备更好的热稳定性、更高的载流子迁移率和更低的离子迁移^[9]。2019 年, Pan 等^[21] 采用热压法制备 CsPbBr_3 薄膜, 构造 Au/ CsPbBr_3 /FTO 器件, 表现出 $55\ 684 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的超高灵敏度。大晶粒的 CsPbBr_3 薄膜具有良好的取向, 其浅层 Br 的空位有利于提升 $\mu\text{-}\tau$ 值, 进而增强光导增益并提高灵敏度。2019 年, Liu 等^[51] 报道了将 CsPbBr_3 量子点同时应用到 X 射线刚性和柔性器件(图 8a)。刚性器件中, 在 0.1 V 偏压下和 $17.2 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 的低剂量下,

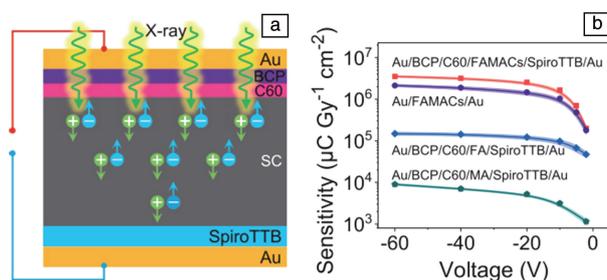


图 7 FAMACs 单晶 X 射线探测器的结构示意图(a), 不同偏压下 4 种探测器灵敏度(b)^[24]

Fig. 7 Schematic of X-ray detector based on FAMACs single crystals (a), the sensitivities of four different detectors at different bias voltages (b)^[24]

器件表现出 $1450 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度。如图 8b 所示, 柔性器件在 200 次弯曲后, 电流仅降低 12%, 灵敏度为 $17.7 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。该工作为大规模柔性 X 射线探测技术提供了灵感。

2020 年, Zhang^[32] 等报道了溶液法制备高透光的 CsPbBr_3 单晶用于 X 射线探测。Au/ CsPbBr_3 /Al 结构的器件在 $200 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场下, 表现出 $1256 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度。除 CsPbBr_3 外, CsPbI_3 作为吸收材料也可应用到 X 射线探测中。2020 年, Zhang 等^[61] 将一维 CsPbI_3 晶体用作 X 射线探测的活性层, 器件示意图如图 8c 所示。探测器表现出 $2370 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的灵敏度, 性能可与三维钙钛矿媲美(图 8d)。

5.4 无铅钙钛矿

尽管铅基钙钛矿在 X 射线探测器方面显示出巨大的应用前景, 但含铅材料对人类健康和环境的毒性不容忽视。为了解决这个问题, 研究者们致力于寻求其他元素代替有毒的 Pb。其中, 与 Pb 原子序数相近的 Bi 元素引起研究者的关注, Bi 基钙钛矿显示出更好的稳定性。在 X 射线探测方面, 人们探索的 Bi 基钙钛矿有 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 等。这些钙钛矿具有与铅基钙钛矿相似的 X 射线吸收能力、合适的带隙和较长的载流子寿命, 因此这些 Bi 基钙钛矿可能是铅基钙钛矿的替代品。2017 年, Pan 等^[25] 首次报道了无铅钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶的 X 射线探测器, 该器件具有 $105 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的灵敏度, 检测限低至 $0.0597 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$, 可与 MAPbI_3 的低检测限相媲美。该无铅钙钛矿的优异性能归因于较高的原子序数、高 $\mu\text{-}\tau$ 值、较低的电离能和较高的电阻。此外, 该团队还研究了器件在未封装状态下, 近 20 h 连续 X 射线照射下的运行稳定性。结果表明, 当 X 射线照射的总剂量为 $9.257 \times 10^6 \mu\text{Gy}_{\text{air}}$ 时, 探测器的检测限仍保持为 $0.0597 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

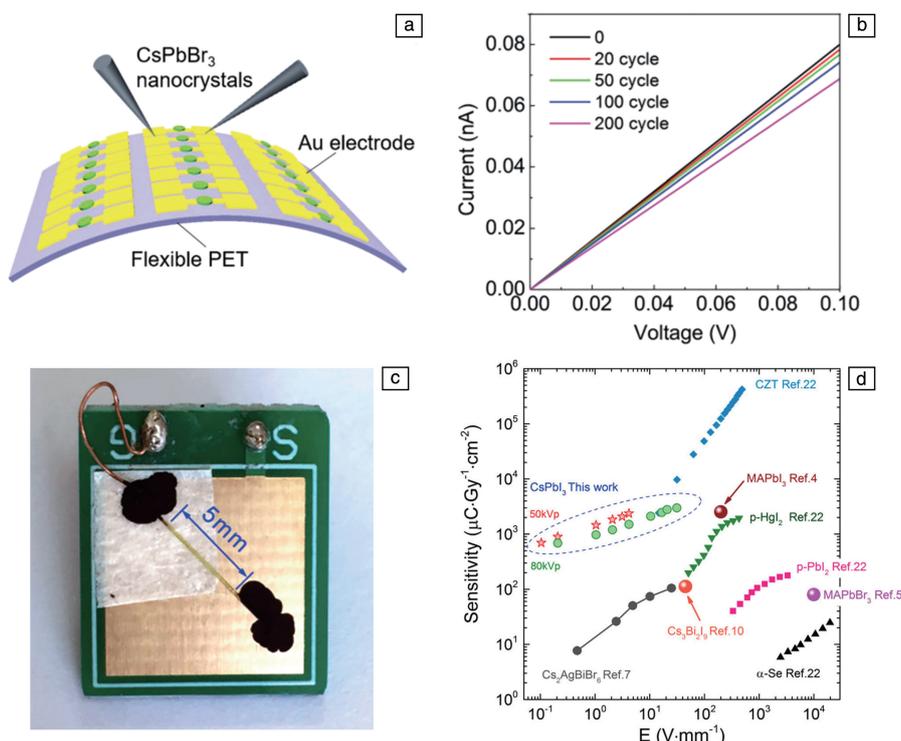


图8 PET衬底上的CsPbBr₃量子点阵列柔性探测器示意图(a), 在7330 $\mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 的X射线剂量下, 弯曲不同次数后柔性器件的I-V曲线(b)^[51]; 一维CsPbI₃晶体的X射线器件的照片(c), 不同电压下的X射线吸收材料的灵敏度(d)^[61]

Fig. 8 Schematic of the flexible detector array based on CsPbBr₃ quantum dot on PET substrate (a), I-V curves of flexible devices after bending for different times under an X-ray dose of 7330 $\mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ (b)^[51]; photograph of X-ray device based on one-dimensional CsPbI₃ crystal (c), the sensitivities of X-ray absorbing materials under different electric fields (d)^[61]

2020年, Tie等^[45]将MA₃Bi₂I₉多晶颗粒用于制备低检测限的X射线探测。MA₃Bi₂I₉多晶颗粒具备 $2.28 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 的高电阻率、约 10^7cm^{-3} 的低暗载流子浓度和约为 $2 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电子-空穴平衡迁移率。这些优异的物理特性使得器件具备 $563 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的灵敏度、 $9.3 \times 10^{-3} \mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 的超低检测限和28.8%的检测效率。另一方面, 探测器的环境稳定性和工作稳定性对其实际应用至关重要。在相对湿度为60%的环境中存放74 d后, MA₃Bi₂I₉粉体的XRD谱无明显变化, 表明该粉体在潮湿空气中具有较高的稳定性。MA₃Bi₂I₉探测器在 $2000 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 高电场和 $1.72 \times 10^8 \mu\text{Gy}_{\text{air}}$ 的X射线总剂量下, 能够维持近2500 s的光电流平稳, 实现器件稳定地工作。

2018年, Sun等^[26]探究了Cs₃Bi₂I₉在不同晶面下的光电特性, 结果表明, 在 $450 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的偏压和80 keV的X射线下, 其灵敏度达到 $111.9 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。二维的无铅钙钛矿在X射线探测方面同样存在巨大的应用前景。2020年, Xia等^[46]首次报道无机二维卤化铋钙钛矿应用到X射线探测并系统解析了二维A₃B₂X₉钙钛矿的

结构。同时指出, Rb₃Bi₂I₉单晶具有良好的稳定性和X射线衰减系数。探测器表现出 $159.7 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的灵敏度和 $8.32 \times 10^{-3} \mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 低检测限^[25]。除采用Bi代替Pb以外, 也有用Ag和Te元素代替Pb以降低钙钛矿毒性^[25-27]。

6 基于金属卤化钙钛矿的X射线成像传感器

金属卤化钙钛矿由于具有容易合成、高原子序数、高 $\mu\tau$ 乘积以及高效的载流子传输特性等特点, 故可应用于X射线探测并表现出优越的灵敏度和低检测限。近年来, 关于X射线探测与成像的研究大多集中在提升探测器性能和实现单像素成像上, 但是如何制备高性能的X射线成像设备的问题还没有解决, 其中的关键因素在于拓宽探测器种类以及实现探测器与读出电路的有效耦合^[8]。本节将从基于直接探测器的X射线成像的性能指标、探测器与读出电路(ROIC)连接方式和一些突出的成像研究进行综述。

6.1 集成电路的部件

X射线成像的集成电路包括X射线探测器、薄膜晶

体管 (TFT) 或互补金属氧化物半导体 (CMOS)、放大器、存储电容器 (C_{st})、ROIC 等部件^[8, 9, 34]。当 X 射线照射在探测器上, 钙钛矿活性层中产生电子-空穴对; 在外加偏压的作用下, 电子-空穴分离, 空穴由 C_{st} 收集, 在 TFT 或 CMOS 上读出; 最后, 由放大器输出为电信号, ROIC 快速处理。将电信号转化为图像的关键是将探测器与 ROIC 耦合在一起, 形成集成电路。

6.2 探测器与 ROIC 的连接方式

X 射线直接探测器与 ROIC 之间的电路连接主要有 3 种方法, 分别为丝焊、倒装芯片绑定和异方性导电胶膜连接^[62-64]。丝焊是利用热压或超声熔化金属线 (如 Au, Al 或合金) 来连接探测器电极与 TFT^[62]。倒装芯片绑定的集成过程是: 首先, 在钙钛矿活性层上沉积金属电极, 每一个电极的位置为一个像素; 接着, 在 ROIC 板上对应位置焊锡, 使用倒装芯片键合器对齐钙钛矿与 ROIC 板上的锡点; 最后, 通过熔化锡来连接像素点与 ROIC 板电路^[63]。异方性导电胶膜包含绝缘层和被 Ni/Au 包裹的导电颗粒, 将胶膜放在钙钛矿和衬底间, 通过加热或压力破坏绝缘层露出导电颗粒, 达到电路连接的效果^[64]。

以上 3 种方法都需要加热或者加压, 有可能会破坏钙钛矿层。相比之下, 在 TFT 或 CMOS 阵列上直接制备钙钛矿层是一种很好的集成方法, 能够较好地保护钙钛矿, 也可以使得电路连接更牢靠。制备方法有刮涂、喷涂、压制和直接生长等。2017 年, Wei 等^[23]将 MAPbBr₃ 直接生长在 Si 衬底上, Si 与沉积在 MAPbBr₃ 上的像素电极组成正负极, 像素电极通过单独的铜线连接到电流放大器。2020 年, Xu 等分别在 4×4 的 CsPbBr₃ 单晶阵列 (图 9a) 上集成 ITO 和 Ag 电极, 形成欧姆接触 (Ohmic contact) 和肖特基接触 (Schottky contact)^[65]。2017 年, Kim 等^[22]在 TFT 背板上分别以 PI-MAPbI₃ 和 PI-MAPbBr₃ 作为 HTL 和 ETL, 用手术刀片将 MAPbI₃ 刮涂在 PI-MAPbI₃ 上, 直接集成 X 射线探测器 (图 9b)。2021 年, Deumel

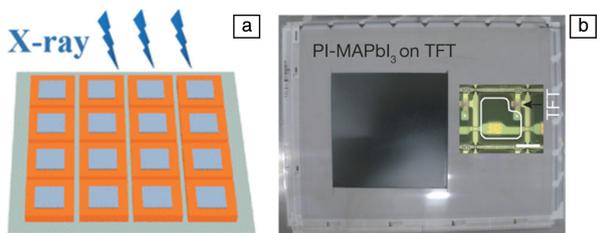


图 9 CsPbBr₃ 单晶阵列探测器示意图 (a)^[65], 在 TFT 背板上旋涂 PI-MAPbI₃ 的照片 (b)^[22]

Fig. 9 Schematic of the detector on a CsPbBr₃ single crystal array (a)^[65], the photograph of spin-cast PI-MAPbI₃ on a TFT backplane (b)^[22]

等^[33]在 TFT 上沉积铟镓锌氧化物阵列, 然后将 MAPbI₃ 粉末填充到网格中制备晶片, 从而达到直接集成成像器件的目的。

6.3 X 射线成像的研究进展

评价 X 射线成像质量的两个重要指标是调制传递函数 (modulation transfer function, MTF) 和探测量子效率 (detective quantum efficiency, DQE)。MTF 是输出信号和输入信号的对比值, 是空间频率 f 的函数, 用来表示成像的空间分辨率^[9]。MTF 为 0.2 时, 空间分辨率越大, 探测器图像越清晰, 因为这是观察者不能分辨差异的空间频率^[34]。不同于 MTF 忽略噪声, DQE 集中体现了信号和噪声两方面的特点。DQE 计算如式 (2):

$$DQE = qG^2 \frac{MTF^2(f)}{NPS(f)} \quad (2)$$

其中, q 是探测器单位面积的平均量子数, G 是增益因子, $NPS(f)$ 是输出噪声的功率谱^[9]。高的 DQE 表明, 较少的辐射剂量可以获得相同的图像质量。

X 射线成像仪包括线性探测器阵列 (linear detector array, LDA) 和平面平板探测器 (flat panel detector, FPD)。基于金属卤化钙钛矿的 X 射线成像的性能如表 2 所示。LDA 通常包含一排或几排沉积在钙钛矿活性层上的像素点。为了收集二维成像, 通常需要在检测过程中移动物体或者成像仪。LDA 的优势在于结构简单、易于集成, 在安检、医疗成像和工业检测等方面有广泛应用^[8]。2017 年, Wei 等在 Si 片上直接生长 MAPbBr₃, 并在上面沉积了一排 10 个像素电极, 尺寸为 200 μm 、间距为 400 μm , 提供了 4 mm 的扫描宽度。在 0.247 $\mu\text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$ 极低的 X 射线剂量下, LDA 检测到明显的“N”型铜柱标志。与先进的 X 成像仪相比, MAPbBr₃ 探测器的受照射剂量减少 15~120 倍。其单像素探测器具备 10 $\text{lp} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的高空间分辨率, 高于先进的闪烁体探测器的空间分辨率 (4.75 $\text{lp} \cdot \text{mm}^{-1}$)^[23, 66]。2019 年, Yang 等制备了 BiOBr 作为钝化层的 Cs₂AgBiBr₆ 多晶晶片用作 X 射线成像。该器件表现出高信噪比、250 $\mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度和 4.9 $\text{lp} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的空间分辨率^[54]。这里使用的无铅钙钛矿材料 Cs₂AgBiBr₆ 不仅无毒、环境友好, 而且很大程度上消除了离子迁移, 提升了器件的灵敏度和信噪比。2020 年, Xu 等利用 CsPbBr₃ 单晶阵列检测 L 型铜丝, X 射线探测的图像显示在图 10a 中。由于直接将 4×4 mm² 的单晶作为一个像素点, 因此图像的分辨率不高^[65]。依赖较大的电极阵列作为像素的 LDA 成像模糊, 那么缩小像素点是提升成像分辨率的关键。

FPD 是钙钛矿活性层直接与 TFT 或 CMOS 集成一体, 可以直接成像。2017 年, Kim 等^[22]将多晶 MAPbI₃ 刀刮在

表 2 基于金属卤化钙钛矿的 X 射线成像的性能
Table 2 Performance of X-ray imaging based on metal halide perovskite (PVK)

Perovskite	Pixel size/ μm	Pixel number	Sensitivity/ $(\mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	Resolution/ $(\text{lp} \cdot \text{mm}^{-1})$	Ref.
MAPbI ₃ film	—	1428×1428	1.1×10^4	3.1	[22]
MAPbI ₃ wafer	—	640×480	9300	6.0	[33]
MAPbBr ₃ SC	200	1	2.1×10^4	10	[23]
CsPbBr ₃ SC	4000	4×4	770	—	[65]
CsPbBr _{2.9} I _{0.1}	400	6×5	62748	—	[67]
FAMACs SC	1000	14×14	$(3.5 \pm 0.2) \times 10^6$	—	[24]
Cs ₂ AgBiBr ₆ film	—	6×6	40	—	[48]
Cs ₂ AgBiBr ₆ wafer	200	1	250	4.9	[54]

TFT 背板上, 成像区域为 1428×1428 像素 (面积 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$), 像素间距为 $70 \mu\text{m}$ 。在 100 keV 的辐射下, 该探测器表现出 $1.1 \times 10^4 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度, 同时采集到高分辨率的手掌图像 (图 10b), 空间分辨率为 $3.1 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$, 而 $\alpha\text{-Se}$ 探测器的分辨率为 $7.1 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。2021 年, Deumel 等^[33] 通过将烧结而成的 MAPbI₃ 微晶薄膜整合到 TFT 像素背板上, 集成高分辨率 X 射线成像器件。首先, 三明治型的 Cr/MAPbI₃/Pt 器件 (电极面积 1 cm^2 , 厚度 100 nm) 表现出 $9300 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高灵敏度和 $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ 的 $\mu\text{-}\tau$ 值。基于上述器件良好的 X 射线探测性能, 研究者进一步设计了 FPD。其结构如下: 将镉镓氧化锌阵列沉积到 TFT 上, TFT 顶部有 $10 \mu\text{m}$ 厚的光刻胶用于机械连接 MAPbI₃, 器件顶电极和底电极分别为铬 (Cr) 和铅铬合金, 制备的 FPD 像素密度为每英寸 508 像素, 表现出 $6.0 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的高空间分辨率。

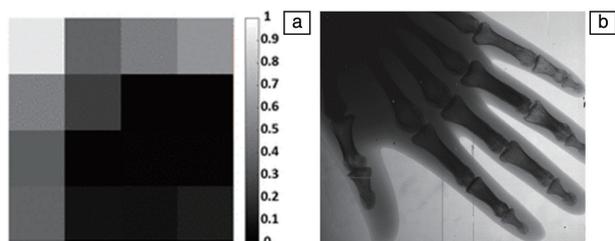


图 10 由阵列探测器获得的 L 形物体图像 (a)^[65], 从多晶 MAPbI₃ 探测器获得的手掌 X 射线图像 (b)^[22]

Fig. 10 Image of L-shaped object obtained by array detector (a)^[65], X-ray image of hand obtained from a polycrystalline MAPbI₃ detector (b)^[22]

7 结 语

金属卤化钙钛矿 X 射线探测器在过去几年飞速发展, 吸收材料包括有机无机杂化钙钛矿、无机钙钛矿和无铅钙

钛矿。在钙钛矿制备方面, 已报道的文献主要以旋涂法制备薄膜, 以热压法制备晶片, 以溶液法和布里奇曼法制备单晶。在探测器方面, 灵敏度从 MAPbI₃ 薄膜探测器的 $1.5 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升到 FA_{0.85}MA_{0.1}Cs_{0.05}PbI_{2.55}Br_{0.45} 单晶探测器的 $(3.5 \pm 0.2) \times 10^6 \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远超过商用的 CdZnTe 探测器。探测器的检测限低至 Rb₃Bi₂I₉ 单晶的 $8.32 \times 10^{-3} \mu\text{C} \cdot \text{Gy}_{\text{air}} \cdot \text{s}^{-1}$, MAPbI₃ 微晶平面平板探测器 (FPD) 表现出每帧 $0.22 \text{ nGy}_{\text{air}}$ 的低检测限。在成像方面, 线性探测器阵列 (LDA) 和 FPD 表现出良好的空间分辨率和灵敏度。尽管钙钛矿已经在 X 射线探测和成像的研究方面取得了极大的进展, 但是其稳定性、功能层界面和成像器件集成等问题尚未研究成熟, 从而限制了钙钛矿 X 射线探测与成像的商业应用。基于钙钛矿的 X 射线探测的进一步发展需要解决以下问题:

(1) 制备大尺寸、低缺陷密度的钙钛矿。尽管钙钛矿薄膜和晶片已经较多应用于 X 射线探测, 但是薄膜和晶片中存在太多孔洞, 导致材料本身不均匀。另一方面, 基于未来对柔性 X 射线探测的需求, 需要制备大面积的薄膜。因此, 寻求有效的合成方法来提升薄膜的尺寸和质量显得尤为重要。此外, 高质量的单晶不仅合成困难, 而且难以进一步延展尺寸。总的来说, 需要提升钙钛矿薄膜和晶片的致密度, 降低缺陷密度; 解决高结晶度单晶合成困难的问题, 生长出大尺寸、高质量单晶。

(2) 提升钙钛矿的稳定性。掺杂原子可以消除本体原子之间的应力, 起到提升稳定性的作用。例如, 将 MA⁺ 和 Cs⁺ 掺杂到 FAPbI₃ 中, 可提升材料的稳定性, 降低离子迁移和缺陷密度。此外, 调节或者修饰钙钛矿与其他功能层之间的界面也可以辅助提升钙钛矿稳定性。

(3) 增强探测器与读出电路 (ROIC) 的耦合, 集成高质量的 X 射线成像仪。目前, 大部分研究仍然集中于单像素或 LDA 性能, 对 FPD 与 ROIC 的集成化研究有待加

强。而钙钛矿 X 射线成像的进一步发展, 不可避免地需要迎合现实需求, 走向器件尺寸规模化、集成电路成熟化的发展道路。因此, 增加探测器面积, 提升探测器和 ROIC 更高集成化势在必行。

参考文献 References

- [1] HOHEISEL M. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment[J], 2006, 563(1): 215–224.
- [2] LEWIN J M, ISAACS P K, VANCE V, *et al.* Radiology [J], 2003, 229(1): 261–268.
- [3] HÄTTENSCHWILER N, STERCHI Y, MENDES M, *et al.* Applied Ergonomics[J], 2018, 72(1): 58–68.
- [4] AKCAY S, BRECKON T. Pattern Recognition[J], 2022, 122(1): 108245–108256.
- [5] CHO H, LEE Y. Results in Physics[J], 2018, 10(1): 348–352.
- [6] LI X, WANG S, CHEN P, *et al.* IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement[J], 2021, 70(1): 1–14.
- [7] WEI H, HUANG J. Nature Communications [J], 2019, 10(1): 1066–1077.
- [8] WU H, GE Y, NIU G, *et al.* Matter[J], 2021, 4(1): 144–163.
- [9] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2021, 6(2): 739–768.
- [10] KASAP S, FREY J B, BELEV G, *et al.* Sensors[J], 2011, 11(5): 5112–5157.
- [11] KASAP S O. Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2000, 33(21): 2853–2865.
- [12] OWENS A, PEACOCK A. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment[J], 2004, 531(1): 18–37.
- [13] GARCIA de ARQUER F P, TALAPIN D V, KLIMOV V I, *et al.* Science[J], 2021, 373(6555): 8541–8554.
- [14] YANG G, REN Z, LIU K, *et al.* Nature Photonics[J], 2021, 15(9): 681–689.
- [15] LIN K, XING J, QUAN L N, *et al.* Nature [J], 2018, 562(7726): 245–248.
- [16] TSAI H, NIE W, BLANCON J C, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(6): 1704217.
- [17] SAIDAMINOV M I, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Nature Communications[J], 2015, 6(1): 8724–8730.
- [18] DOU L, YANG Y, YOU J, *et al.* Nature Communications [J], 2014, 5(1): 5404–5409.
- [19] LI N, NIU X, CHEN Q, *et al.* Chemical Society Reviews [J], 2020, 49(22): 8235–8286.
- [20] YAKUNIN S, SYTNYK M, KRIEGNER D, *et al.* Nature Photonics [J], 2015, 9(7): 444–449.
- [21] PAN W, YANG B, NIU G, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(44): 1904405–1904412.
- [22] KIM Y C, KIM K H, SON D Y, *et al.* Nature [J], 2017, 550(7674): 87–91.
- [23] WEI W, ZHANG Y, XU Q, *et al.* Nature Photonics[J], 2017, 11(5): 315–321.
- [24] LIU Y, ZHANG Y, ZHU X, *et al.* Advanced Materials[J], 2021, 33(8): 2006010–2006019.
- [25] PAN W, WU H, LUO J, *et al.* Nature Photonics[J], 2017, 11(11): 726–732.
- [26] SUN Q, XU Y, ZHANG H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2018, 6(46): 23388–23395.
- [27] GUO J, XU Y, YANG W, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2019, 7(28): 8712–8719.
- [28] ZHANG Y, SUN R, OU X, *et al.* ACS Nano[J], 2019, 13(2): 2520–2525.
- [29] HEO J H, SHIN D H, PARK J K, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(40): 1801743–1801748.
- [30] MESCHER H, SCHACKMAR F, EGGERS H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2020, 12(13): 15774–15784.
- [31] SHRESTHA S, FISCHER R, MATT G J, *et al.* Nature Photonics [J], 2017, 11(7): 436–440.
- [32] ZHANG H, WANG F, LU Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2020, 8(4): 1248–1256.
- [33] DEUMEL S, van BREEMEN A, GELINCK G, *et al.* Nature Electronics[J], 2021, 4(9): 681–688.
- [34] LI Z, ZHOU F, YAO H, *et al.* Materials Today [J], 2021, 48(48): 155–175.
- [35] WEI H, FANG Y, MULLIGAN P, *et al.* Nature Photonics [J], 2016, 10(5): 333–339.
- [36] WEI J, WANG Q, HUO J, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2020, 11(3): 2002326–2002356.
- [37] SUN X, WANG Q, WEI J, *et al.* ACS Applied Energy Materials [J], 2021, 4(8): 7481–7486.
- [38] SUN G, LIU X, LIU Z, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(50): 2106691–2106699.
- [39] LIU F, SIDHIK S, HOFFBAUER M A, *et al.* Nature Communications[J], 2021, 12(1): 673–680.
- [40] LU M, ZHANG Y, WANG S, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2019, 29(30): 1902008–1902042.
- [41] LI J, XU L, WANG T, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(5): 1603885–1603893.
- [42] LING Y, TIAN Y, WANG X, *et al.* Advanced Materials [J], 2016, 28(40): 8983–8989.
- [43] YAKUNIN S, DIRIN D N, SHYNKARENKO Y, *et al.* Nature Photonics[J], 2016, 10(9): 585–589.
- [44] WANG W, MENG H, QI H, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(33): 2001540–2001549.
- [45] TIE S, ZHAO W, XIN D, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(31): 2001981–2001987.
- [46] XIA M, YUAN J H, NIU G, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2020, 30(24): 1910648–1910655.

- [47] BASIRICÒ L, SENANAYAK S P, CIAVATTI A, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(34): 1902346–1902354.
- [48] LI H, SHAN X, NEU J N, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2018, 6(44): 11961–11967.
- [49] GOU Z, HUANGLONG S, KE W, *et al.* *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters* [J], 2019, 13(8): 1900094–1900100.
- [50] ZHAO J, ZHAO L, DENG Y, *et al.* *Nature Photonics*[J], 2020, 14(10): 612–617.
- [51] LIU J, SHABBIR B, WANG C, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2019, 31(30): 1901644–1901651.
- [52] ZHANG H, DUN G, FENG Q, *et al.* *IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 2020, 67(8): 3191–3198.
- [53] HU M, JIA S, LIU Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2020, 12(14): 16592–16600.
- [54] YANG B, PAN W, WU H, *et al.* *Nature Communications* [J], 2019, 10(1): 1989–1998.
- [55] SAIDAMINOV M I, HAQUE M A, ALMUTLAQ J, *et al.* *Advanced Optical Materials*[J], 2017, 5(2): 1600704–1600710.
- [56] PENG J, XIA C Q, XU Y, *et al.* *Nature Communications* [J], 2021, 12(1): 1531–1540.
- [57] HE Y, MATEI L, JUNG H J, *et al.* *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 1609–1616.
- [58] XIAO B, WANG F, XU M, *et al.* *CrystEngComm*[J], 2020, 22(31): 5130–5136.
- [59] LI L, LIU X, ZHANG H, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(7): 7522–7528.
- [60] MATT G J, LEVCHUK I, KNÜTTEL J, *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2020, 7(4): 1901575–1901582.
- [61] ZHANG B B, LIU X, XIAO B, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2020, 11(2): 432–437.
- [62] YUK S, PARK S, YI Y. *Polycrystalline CdZnTe Thick Films for Low Energy X-ray: System Evaluation*[C]. New York: Proceedings of the 2006 International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 2006: 1900–1993.
- [63] SCHUETTLER M, STIEGLITZ T. *4-Microassembly and Micropackaging of Implantable Systems* [M]. London: Woodhead Publishing, 2013: 108–149.
- [64] ZHANG Z Q, WONG C P. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*[J], 2004, 27(3): 515–524.
- [65] XU Q, WANG X, ZHANG H, *et al.* *ACS Applied Electronic Materials*[J], 2020, 2(4): 879–884.
- [66] BÜCHELE P, RICHTER M, TEDDE S F, *et al.* *Nature Photonics* [J], 2015, 9(12): 843–848.
- [67] ZHANG P, HUA Y, XU Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2022, 34(12): 2106562.

(本文为本刊约稿, 编辑 吴 锐)