



## 对钙钛矿 $\text{CsPbX}_3$ 的X光波段外光电效应的研究

黎宇坤 董建军 陈韬 宋仔锋 王强强 邓克立 邓博 曹柱荣 王峰

### External photoelectric effect of $\text{CsPbX}_3$ perovskite in X-ray region

Li Yu-Kun Dong Jian-Jun Chen Tao Song Zai-Feng Wang Qiang-Qiang Deng Ke-Li Deng Bo  
Cao Zhu-Rong Wang Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 197901 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210651

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210651>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

钙钛矿 $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究

First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite  $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and penta-graphene van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(5): 056301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246>

CsI光阴极在10100 keV X射线能区的响应灵敏度计算

Calculation of CsI photocathode spectral response in 10–100 keV X-ray energy region

物理学报. 2018, 67(8): 085203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180029>

金属离子掺杂提高全无机钙钛矿纳米晶发光性质的研究进展

Advances in improved photoluminescence properties of all inorganic perovskite nanocrystals via metal-ion doping

物理学报. 2020, 69(18): 187801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200795>

钙钛矿 $\text{APbI}_3$ 结构稳定性及光电性质的理论研究

Theoretical study on the stability and photoelectric properties of  $\text{APbI}_3$  perovskite

物理学报. 2017, 66(5): 057103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057103>

超薄介质插层调制的氧化铟锡/锗肖特基光电探测器

Indium tin oxid/germanium Schottky photodetectors modulated by ultra-thin dielectric intercalation

物理学报. 2021, 70(17): 178506 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210138>

毫秒脉冲激光致硅光电二极管电学损伤的有限元分析及实验研究

Finite element analysis and experimental study on electrical damage of silicon photodiode induced by millisecond pulse laser

物理学报. 2017, 66(10): 104203 <https://doi.org/10.7498/aps.66.104203>

# 对钙钛矿 $\text{CsPbX}_3$ 的 X 光波段外光电效应的研究\*

黎宇坤<sup>†</sup> 董建军 陈韬 宋仔锋 王强强  
邓克立 邓博 曹柱荣 王峰

(中国工程物理研究院, 激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2021 年 4 月 8 日收到; 2021 年 5 月 17 日收到修改稿)

钙钛矿材料  $\text{CsPbX}_3$  作为新兴半导体材料, 具有 X 光吸收系数高、制备工艺简单等优点, 是一种优秀的 X 光光电探测材料. 为了探索  $\text{CsPbX}_3$  在 X 光真空光电器件领域的应用前景, 对其在 X 光波段的外光电效应进行了研究. 制备了厚度为 230 nm 的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  薄膜样品, 并标定了其在 2000—5500 eV 的响应灵敏度和量子效率, 响应灵敏度达到  $5.1 \times 10^{-5}$  A/W 以上, 量子效率达到 23% 以上. 采用 Monte-Carlo 方法对  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  的外光电效应灵敏度和量子效率进行了计算, 计算数据与标定数据的一致性较好, 表明 Monte-Carlo 方法适用于  $\text{CsPbX}_3$  在 X 光波段外光电效应的模拟. 在此基础上计算了不同  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿材料在 X 光波段的响应灵敏度和量子效率, 其计算值均接近于传统 X 光光电材料 CsI, 表明  $\text{CsPbX}_3$  是很有潜力的 X 光真空光电发射材料. 进一步对  $\text{CsPbX}_3$  材料厚度与灵敏度的关系进行了研究, 其结果显示为获得最佳灵敏度,  $\text{CsPbX}_3$  的厚度应不低于 150 nm.

**关键词:**  $\text{CsPbX}_3$ , X 光, 外光电效应, 响应灵敏度

**PACS:** 79.60.-i, 81.05.Zx, 52.70.La, 85.60.Ha

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210651

## 1 引言

自从 Kojima 等<sup>[1]</sup>首次将金属卤化物钙钛矿材料(简称为钙钛矿)应用于太阳能光伏电池以来, 钙钛矿凭借其优良的光电特性以及简单的制备工艺, 迅速成为光电领域的明星材料, 在太阳能光伏电池、光电探测、发光二极管以及激光等多个领域都取得了令人瞩目的进展<sup>[2–12]</sup>. Constantinos 等<sup>[5]</sup>通过对钙钛矿材料的吸收系数、载流子进行研究, 最早提出钙钛矿材料具有高 X 光吸收系数和高载流子漂移长度, 是潜在的 X 光探测材料. Yakunin 等<sup>[6]</sup>制备了以  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿为吸收层的 X 光探测器, 首次将钙钛矿材料应用于 X 光光电探

测领域. 近几年来, 无机钙钛矿材料凭借在制备方法、化学稳定性以及 X 光吸收系数等方面的优势, 在 X 光探测器领域吸引了大量研究者的兴趣. Pan 等<sup>[7]</sup>以  $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$  单晶材料制备了 X 光探测器, 其在 70 keV X 光照射下探测效率达到了商用 CdZnTe 探测器的水平. 该研究组还以  $\text{CsPbBr}_3$  制备了大面积的 X 光光导型探测器, 具有很高的探测效率和器件稳定性<sup>[8]</sup>. Li 等<sup>[9]</sup>也制备了基于  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜的 X 光探测器, 具有极高的探测灵敏度. 然而目前基于无机钙钛矿材料的 X 光探测器的研究都集中于内光电效应的应用<sup>[6–11]</sup>, 包括光伏效应和光导效应. 而在 X 光照射下, 钙钛矿还会产生发射到材料外的光电子, 即外光电效应. 外光电效应是光阴极、光电倍增管等真空光电器件的物理基础, 但

\* 国家自然科学基金(批准号: 11805180)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [lychate@126.com](mailto:lychate@126.com)

是目前对钙钛矿材料的外光电效应还缺乏相应的研究和报道. 因此本文对无机钙钛矿材料  $\text{CsPbX}_3$  在 X 光波段的外光电效应灵敏度进行了研究.  $\text{CsPbX}_3$  ( $X$  为卤族元素 I 或者 Br) 作为全无机钙钛矿材料, 具有和 GaAs 等 III-V 族半导体相似的能带结构 (禁带宽度约 2 eV, 电子亲和势约 3.7 eV), 同时其构成元素中的 Cs, Pb 等为重元素, 对 X 光具有较高的吸收系数 (如图 1 所示), 是一种潜在的光电发射材料. 在本文中, 首先制备  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  薄膜样品, 并测试了其在 X 光波段的外光电效应灵敏度 (responsivity) 和量子效率 (quantum efficiency, QE), 然后采用 Monte-Carlo (MC) 方法计算了  $\text{CsPbX}_3$  在 X 光波段外光电效应响应的响应灵敏度和量子效率, 最后在此基础上探讨了材料厚度对  $\text{CsPbX}_3$  灵敏度的影响.

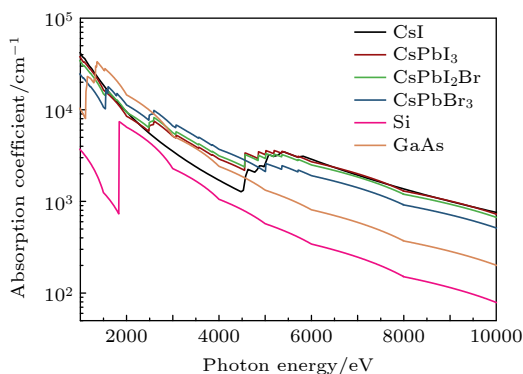


图 1 不同材料在 X 光波段的线性吸收系数

Fig. 1. Absorption coefficient of different materials as a function of photon energy.

## 2 样品的制备表征与外光电效应测试

### 2.1 $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ 的制备与表征

不同  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿材料的晶体均为  $Pm\bar{3}m$  立方结构, 其区别主要在于不同的卤素原子及配比导致的晶胞大小不同, 因此不同  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿材料的能带结构也十分相似, 其光电特性也具有一定的相似性 [11–13]. 不同  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿材料可以通过改变卤族元素的比例配制出相应的前驱液, 然后通过旋涂或者刀刮前驱液的工艺制备成薄膜, 最后进行退火获得相应钙钛矿材料 [13–15]. 而其中的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  为混合阴离子结构, 其晶体结构与能带参数介于  $\text{CsPbI}_3$  和  $\text{CsPbBr}_3$  之间. 同时  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  在大气环境下存放超过 800 h 仍能保持相应的结

构和光电特性 [15–17], 具有很好的化学稳定性和热稳定性, 其在 X 光波段的吸收系数也高于 GaAs, Si 等传统半导体材料. 因此, 本文选择  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  作为制备和测试  $\text{CsPbX}_3$  外光电效应的对象.

采用一次旋涂前驱液后退火的工艺 [14] 制备  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  薄膜样品. 将 0.1 mmol CsBr 和 0.1 mmol  $\text{PbI}_2$  溶解在 1 mL 的二甲基亚砜 (DMSO) 中, 在 70 °C 下搅拌 4 h, 再使用 0.22  $\mu\text{m}$  的针孔过滤器进行过滤, 获得澄清的黄色前驱液; 将前驱液以 1500 r/min 的转速旋涂在金属片基底上, 然后 160 °C 退火 10 min, 最终获得了如图 2(a) 所示的棕红色  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  薄膜样品. 该薄膜样品的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 数据和扫描电镜图像见图 2(b). 样品 XRD 谱图在 14.42°, 20.46° 和 29.30° 有三个衍射峰, 分别对应  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  的 (100), (110) 和 (200) 晶面. 从扫描电子显微镜照片可以看出,  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  薄膜表面比较平整, 由直径百纳米左右的晶粒构成, 晶粒分布较为均匀, 薄膜表面有少量针孔, 但不影响整体的完整性. 通过 Bruker Dektak XT 台阶仪测得样品薄膜的厚度为 230 nm.

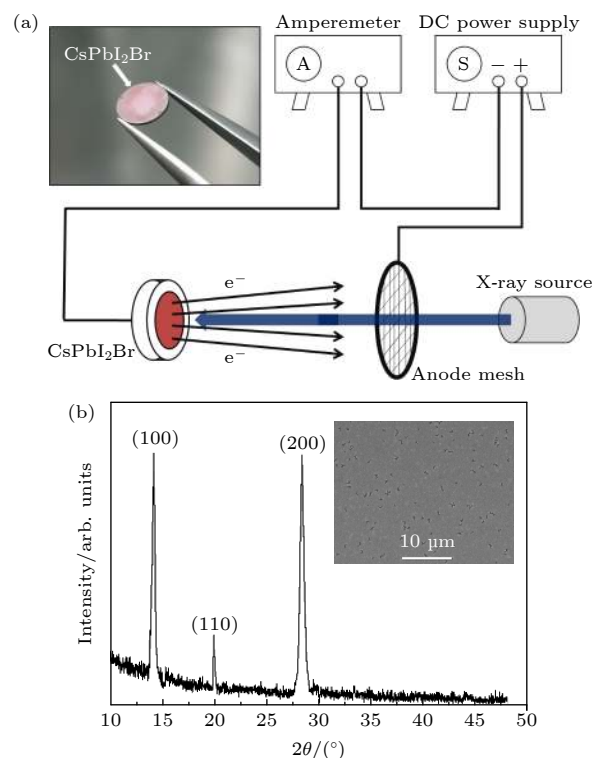


图 2 (a)  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  薄膜样品照片以及响应灵敏度测试排布示意图; (b)  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  薄膜 X 射线衍射分析数据及扫描电镜照片

Fig. 2. (a) Photo of a  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  membrane sample and the layout of spectral responsivity calibration; (b) XRD data and SEM photo of  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  membrane sample.

## 2.2 CsPbI<sub>2</sub>Br 的外光电效应测试

在北京同步辐射装置的中能 X 射线束线站上, 对 CsPbI<sub>2</sub>Br 薄膜样品在 2000—5500 eV 范围的谱响应灵敏度进行了标定. 标定实验排布如图 2(a) 所示, 薄膜样品垂直放置于 X 光光路上, 并与直流电源相连. 为了保证将样品外光电效应产生的电子全部被阳极接受, 阳极栅网与样品之间加上了 100 V/mm 的电压. 样品表面发射的光电子在电场作用下被栅网接收形成光电流. 由于空气分子会吸收光电子, 导致光电流偏小, 影响标定数据, 同时为了防止栅网与样品间发生打火, 实验是在真空度 <math>10^{-2}</math> Pa 的真空环境下进行的, 标定的详细过程参考文献 [18]. 测量得到的光电流强度与入射 X 光光强之比即为材料外光电效应的响应灵敏度, 而外光电效应量子效率等于响应灵敏度 (A/W) 与光子能量 (eV) 的乘积 [12,19], 其变化趋势与谱响应灵敏度基本一致. 为了与传统 X 射线光电发射材料进行对比, 对 CsI(厚度 200 nm) 和 Au(厚度 100 nm) 也进行了标定.

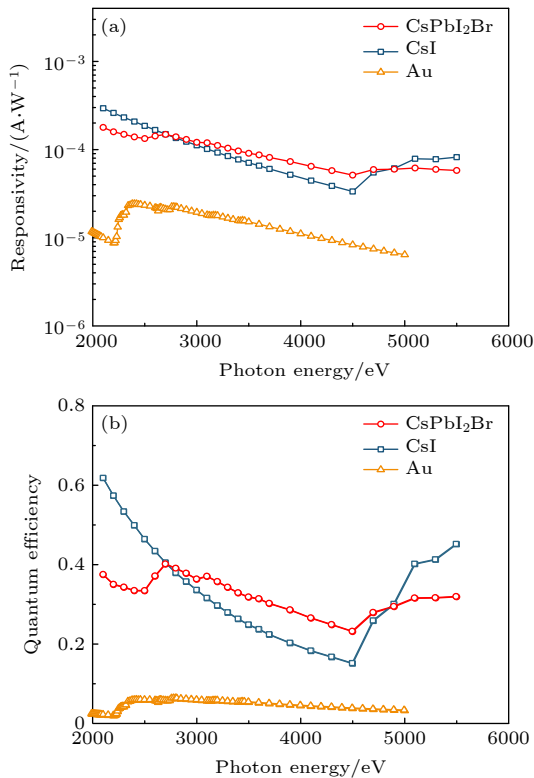


图 3 (a) CsPbI<sub>2</sub>Br, CsI 和 Au 样品的谱响应灵敏度标定数据; (b) 相应的量子效率数据

Fig. 3. (a) Spectral response sensitivity calibration data of CsPbI<sub>2</sub>Br, CsI and Au; (b) quantum efficiency data of CsPbI<sub>2</sub>Br, CsI and Au.

图 3(a) 即为上述材料在 2000—5500 eV 的谱响应灵敏度标定数据, 图 3(b) 则为相应的量子效率. 在测试能量范围内, CsPbI<sub>2</sub>Br 薄膜样品的谱响应灵敏度达到了  $5.1 \times 10^{-5}$  A/W 以上, 与 CsI 处于同一水平, 比 Au 高出约 1 个量级, 在 2700—4800 eV 的响应灵敏度甚至略高于 CsI. 而 CsPbI<sub>2</sub>Br 的量子效率则保持在 23%—40% 左右, 整体优于 Au 的量子效率, 同样在 2700—4800 eV 范围略优于 CsI. 该标定数据验证了 CsPbI<sub>2</sub>Br 在 X 光波段具有良好的外光电效应.

## 3 CsPbX<sub>3</sub> 外光电效应的 MC 模拟

根据 Spicer 和 Herrera-Gomez<sup>[20]</sup> 的光电发射三步模型, 当 X 光光子入射到半导体材料上时, 位于价带上的电子吸收了光子能量, 被激发到导带成为初级电子; 然后初级电子在浓度梯度作用下向材料表面输运, 在此过程中会通过各类弹性和非弹性碰撞生成大量次级电子; 次级电子继续向材料表面运动, 到达材料表面的电子最后隧穿表面势垒发射到真空中. Akkerman 等<sup>[21]</sup> 建立了一套 MC 模型, 根据 X 光照射下材料内光子-电子、电子-核子以及电子-电子相互作用的截面数据, 模拟了 CsI 从光子吸收到次级电子发射的整个外光电效应过程, 并计算了 CsI 在 X 光波段的外光电效应量子效率, 计算结果与实验数据有很好的—致性. Li 等<sup>[22, 23]</sup> 进一步优化了该模型, 并推算了 CsI 作为条纹相机光阴极能达到的时间分辨极限.

CsPbX<sub>3</sub> 属于半导体材料, 其外光电效应的物理过程与 CsI 类似, 符合 Spicer 光电发射三步模型, 因此, 采用 Akkerman 的 MC 模型对 CsPbX<sub>3</sub> 外光电效应进行模拟, 由于响应灵敏度和量子效率是衡量外光电效应的重要指标, 故将 CsPbX<sub>3</sub> 在 X 光波段的响应灵敏度和量子效率作为计算对象. 根据材料吸收系数和光电反应截面计算出初级电子的分布, 再根据电子弹性散射截面和非弹性散射截面, 计算出次级电子达到材料表面时的分布, 最后根据电子能量和逸出概率计算出材料前表面逸出的光电子数目. 由此即可计算出材料的外光电效应响应灵敏度和量子效率. 元素的光电截面、电子弹性散射截面以及非弹性散射截面数据均来自于劳伦斯·利弗摩尔国家实验室的 evaluated atomic data library (EADL).



首先为了验证该 MC 方法的准确性, 通过 MC 模型计算了 CsPbI<sub>2</sub>Br 在 2000—5500 eV 的范围内的响应灵敏度. 材料设定为直径 1 cm, 厚度 200 nm 的薄膜样品; X 光源设定为点光源, 位于薄膜样品正前方 0.1 cm 处; 入射光子能量范围为 2000—10000 eV; 光子入射方向为正入射方向, 每个能点入射的光子数为 100000 个. 统计从材料前表面逸出的光电子数目, 其与入射光子数的比值即为量子效率, 再计算出材料的外光电效应响应灵敏度, 并与标定数据进行对比, 结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出 CsPbI<sub>2</sub>Br 的计算数据与标定数据相比基本一致, 表明该 MC 模型在模拟 CsPbX<sub>3</sub> 无机钙钛矿的外光电效应时具有较高的准确性.

然后通过 MC 模型对 CsPbX<sub>3</sub> 的灵敏度和量子效率进行了模拟, 模拟结果如图 5 所示. 在图 5(a)、图 5(b) 和图 5(c) 中, CsPbI<sub>3</sub>, CsPbI<sub>2</sub>Br 和 CsPbBr<sub>3</sub> 在 4000 eV 处的谱响应灵敏度分别达到了  $7.2 \times 10^{-5}$  A/W,  $7.2 \times 10^{-5}$  A/W 和  $7.0 \times 10^{-5}$  A/W, 在 8000 eV 处的谱响应灵敏度分别达到了  $3.2 \times$

$10^{-5}$  A/W,  $2.8 \times 10^{-5}$  A/W 和  $1.8 \times 10^{-5}$  A/W. 从数据曲线上看出, 在光子能量处于 4500 eV 以下范围时, 三种材料的响应灵敏度相差很小; 而在 4500 eV 以上 CsPbI<sub>3</sub> 的响应灵敏度要明显高于 CsPbI<sub>2</sub>Br 和 CsPbBr<sub>3</sub>. 这是由于 I 元素在 4557, 4852 和 5188 eV 处存在 3 个 L 吸收峰, 当材料的 I 元素占比增加时, 吸收的 X 光能量大幅增加,

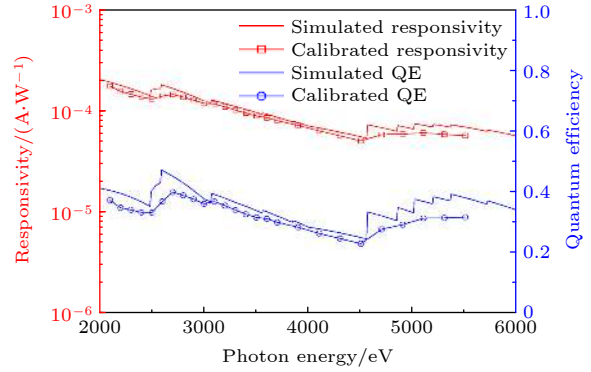


图 4 CsPbI<sub>2</sub>Br 的 MC 模拟数据与实验数据对比  
Fig. 4. Comparison of MC simulation and calibration data of CsPbI<sub>2</sub>Br.

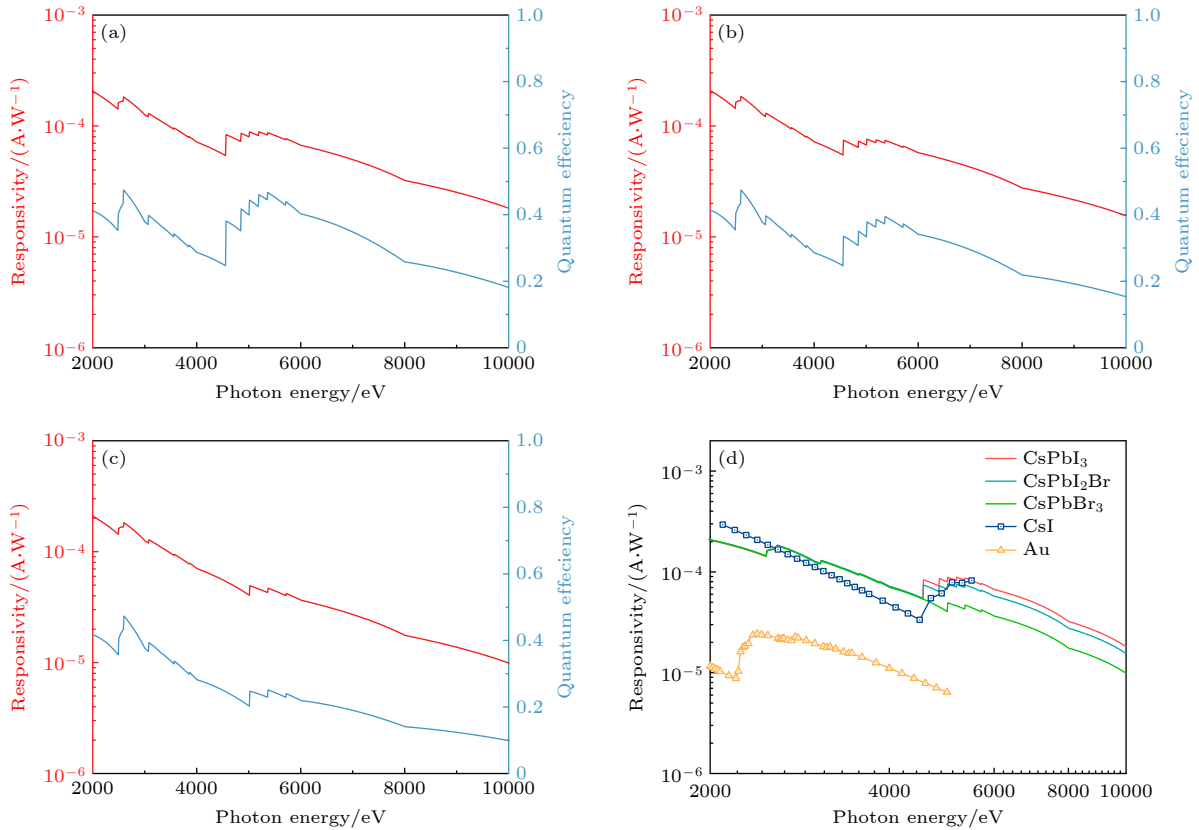


图 5 采用 MC 方法计算的 CsPbX<sub>3</sub> 响应灵敏度和量子效率 (a) CsPbI<sub>3</sub>; (b) CsPbI<sub>2</sub>Br; (c) CsPbBr<sub>3</sub>; (d) CsPbX<sub>3</sub> 灵敏度模拟数据与 CsI 和 Au 测试数据的对比

Fig. 5. Spectral responsivity and quantum efficiency calculated via MC simulation: (a) CsPbI<sub>3</sub>; (b) CsPbI<sub>2</sub>Br; (c) CsPbBr<sub>3</sub>; (d) comparison of CsPbX<sub>3</sub> response simulation with experimental data of CsI and Au.

从而能产生更多的光电子, 因此提高了材料的响应灵敏度. 三种材料的量子效率变化趋势与灵敏度基本一致, 同样由于 I 元素的 3 个 *L* 吸收峰, 使得 CsPbI<sub>3</sub> 在 4500—5200 eV 的量子效率出现了一个峰值, 明显高于 CsPbI<sub>2</sub>Br 和 CsPbBr<sub>3</sub>. 同时从图 5 的曲线中也能看出, 当材料厚度一定时, 响应灵敏度和量子效率均随着 X 光光子能量的提高, 总体呈逐渐下降的趋势. 这是由于光子能量越大, 对应的吸收深度也越大, 意味着光子在距表面更深的位置才被吸收转化为电子, 导致电子运输到材料表面的距离变大, 逸出概率减小, 因此响应灵敏度与量

子效率均随着光子能量提高而呈下降趋势. 图 5(d) 为 CsPbX<sub>3</sub> 材料的灵敏度计算数据与 CsI 和 Au 的标定数据的比较, 可以看出三种 CsPbX<sub>3</sub> 材料在 X 光波段的响应灵敏度均与 CsI 接近, 比 Au 高近 1 个量级, 这表明 CsPbX<sub>3</sub> 材料均在 X 光波段具有较好的外光电效应, 在光阴极和光电倍增管等真空光电器件中有较大的应用潜力.

光电材料的厚度是影响真空光电器件性能的重要技术参数, 对器件的探测效率和灵敏度有着重要的影响, 因此对三种 CsPbX<sub>3</sub> 钙钛矿的材料厚度与灵敏度的关系进行了计算, 结果如图 6 所示.

从图 6 可以看出, 三种材料的响应灵敏度随厚度变化的趋势基本一致, 均为随着材料厚度的增加, 灵敏度先迅速上升, 到达 75 nm 后, 上升速率逐渐减缓, 并在 150 nm 之后趋近于饱和, 而光子能量的大小对这个趋势基本没有影响. 这是由于当材料厚度小于 150 nm 时, 随着材料厚度的增加, 吸收的光子数量也就越多, 从而能产生更多的光电子, 因此响应灵敏度持续上升; 同时光电子运输到材料表面的距离也越大, 从材料表面逸出的概率逐渐减小, 因此响应灵敏度上升速率逐渐减缓; 当厚度大于 150 nm 时, 该位置所产生的光电子已经无法从材料表面发射出来, 所以材料的灵敏度在 150 nm 之后达到最大值. 根据上述分析, 为了获得最佳的外光电效应灵敏度, CsPbX<sub>3</sub> 的厚度应不低于 150 nm.

## 4 结 论

本文对钙钛矿材料 CsPbX<sub>3</sub> 在 X 光波段的外光电效应灵敏度进行了研究. 制备了 CsPbI<sub>2</sub>Br 薄膜样品, 并对其在 2000—5500 eV 的响应灵敏度进行了标定, 结果显示灵敏度达到了  $5.1 \times 10^{-5}$  A/W 以上. 通过 MC 方法模拟了 CsPbI<sub>2</sub>Br 外光电效应物理过程, 计算的谱响应灵敏度数据与实验数据相符, 验证了 MC 方法模拟计算 CsPbX<sub>3</sub> 外光电效应灵敏度和量子效率的可行性. 在此基础上计算了 CsPbX<sub>3</sub> 在 2000—10000 eV 范围外光电效应的响应灵敏度和量子效率, 并分析了材料厚度对灵敏度的影响. 计算结果表明, CsPbX<sub>3</sub> 在 X 光波段具有较高的外光电效应量子效率, 其响应灵敏度可以媲美传统光电发射材料 CsI, 比 Au 高出近 1 个量级. 为了获得最佳的响应灵敏度, CsPbX<sub>3</sub> 厚度应不低

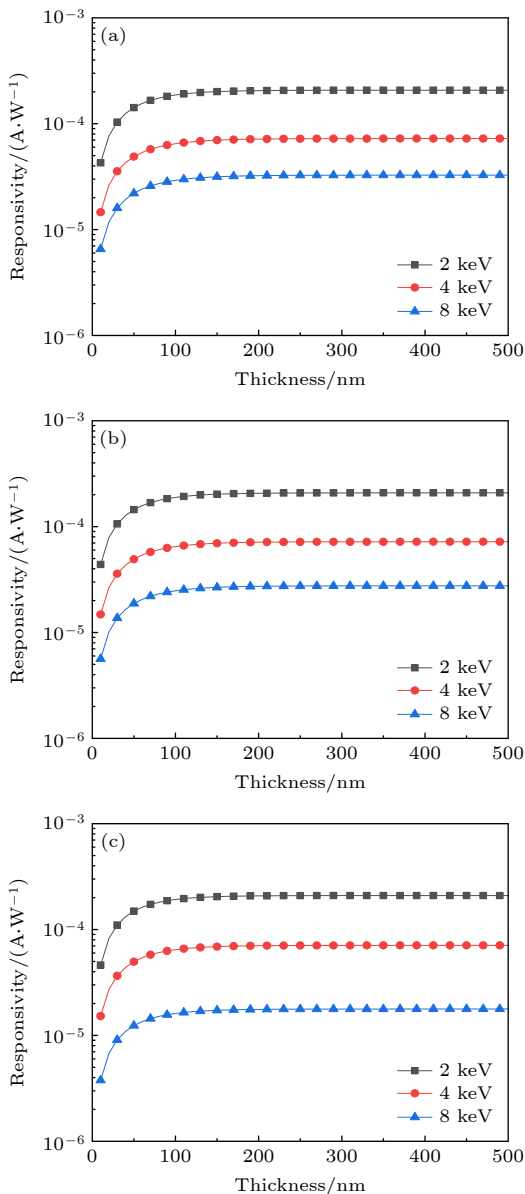


图 6 材料厚度对 CsPbX<sub>3</sub> 的 X 光响应灵敏度的影响 (a) CsPbI<sub>3</sub>; (b) CsPbI<sub>2</sub>Br; (c) CsPbBr<sub>3</sub>

Fig. 6. Influence of thickness on CsPbX<sub>3</sub> X-ray responsivity: (a) CsPbI<sub>3</sub>; (b) CsPbI<sub>2</sub>Br; (c) CsPbBr<sub>3</sub>.

于 150 nm. 通过实验测试与 MC 模拟, 本文表明钙钛矿材料  $\text{CsPbX}_3$  在 X 光波段具有良好的外光电效应, 是很有潜力的 X 光光电发射材料, 为  $\text{CsPbX}_3$  在真空光电器件领域的研究与应用提供了参考.

## 参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Chen Y N, He M H, Peng J J, Sun Y, Liang Z Q 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500392
- [3] Quinten A A, Gabriele R, Maksym V K, Liberato M 2018 *Nat. Mater.* **17** 394
- [4] Dong Y H, Zou Y S, Song J Z, Song X F, Zeng H B 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 11369
- [5] Constantinos C S, Christos D M, John A P, Liu Z F, Maria S, Jino I, Thomas C C, Arief C W, Duck Y C, Arthur J F, Bruce W W, Mercuri G K 2013 *Cryst. Growth Des.* **13** 2722
- [6] Sergii Y, Mykhailo S, Dominik K, Shreetu S, Moses R, Gebhard J M, Hamed A, Christoph J B, Julian S, Maksym V K, Wolfgang H 2015 *Nat. Photonics* **9** 444
- [7] Pan W C, Wu H D, Luo J J, Deng Z Z, Ge C, Chen C, Jiang X W, Yin W, Niu G D, Zhu L J, Yin L X, Zhou Y, Xie Q G, Ke X X, Sui M L, Tang J 2017 *Nat. Photonics* **11** 726
- [8] Pan W C, Yang B, Niu G D, Xue K, Du X Y, Yin L X, Zhang M Y, Wu H D, Miao X, Tang J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1904405
- [9] Li X M, Meng C F, Huang B, Yang D D, Xu X B, Zeng H B 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2000273
- [10] Gao L, Yan Q F 2020 *Sol. RRL* **4** 1900210
- [11] Loredana P, Sergii Y, Maryna I B, Franziska K, Riccarda C, Christopher H H, Yang R X, Aron W, Maksym V K 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [12] Wang H, Kim D H 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 5204
- [13] Chen W J, Li X Q, Li Y W, Li Y F 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1971
- [14] Jiang Y Z, Yuan J, Ni Y X, Yang J E, Wang Y, Jiu T G, Yuan M H, Chen J 2018 *Joule* **2** 1
- [15] Chen W J, Chen H Y, Xu G Y, Xue R M, Wang S H, Li Y W, Li Y F 2019 *Joule* **3** 191
- [16] Fan Y Y, Fang J J, Chang X M, Tang M C, Dounya B, Xu Z, Jiang Z W, Wen J L, Zhao H, Niu T Q, Detlerf-M S, Jin S Y, Liu Z K, Li E Q, Aram A, Liu S Z, Zhao K 2019 *Joule* **3** 2485
- [17] Duan C Y, Cui J, Zhang M M, Han Y, Yang S M, Zho H, Bian H T, Yao J X, Zhao K, Liu Z K, Liu S Z 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000691
- [18] Yi R Q, Song T M, Zhao Y D, Zheng L, Ma C Y 2013 *Nucl. Fusion Plasma Phys.* **4** 320 (in Chinese) [易荣清, 宋天明, 赵屹东, 郑雷, 马陈燕 2013 *核聚变与等离子体物理* **4** 320]
- [19] Zeng P, Yuan Z, Deng B, Yuan Y T, Li Z C, Liu S Y, Zhao Y D, Hong C H, Zheng L, Cui M Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 155209 (in Chinese) [曾鹏, 袁铮, 邓博, 袁永腾, 李志超, 刘慎业, 赵屹东, 洪才浩, 郑雷, 崔明启 2012 *物理学报* **61** 155209]

- [1] Spicer W E, Herrera-Gomez A 1993 *Proc. SPIE.* **2022** 18 *Phys.* **118** 083105  
[2] Akkerman A, Gibrekhterman A, Breskin A, Chechik R 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 5429  
[3] Li X, Gu L, Zong F K, Zhang J J, Yang Q L 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 083105  
[4] Li M, Ni Q L, Chen B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6894 (in Chinese) [李敏, 尼启良, 陈波 2009 物理学报 **58** 6894]

## External photoelectric effect of CsPbX<sub>3</sub> perovskite in X-ray region\*

Li Yu-Kun<sup>†</sup> Dong Jian-Jun Chen Tao Song Zai-Feng Wang Qiang-Qiang  
Deng Ke-Li Deng Bo Cao Zhu-Rong Wang Feng

(Laser Fusion Research Center, CAEP, Mianyang 621900, China)

( Received 8 April 2021; revised manuscript received 17 May 2021 )

### Abstract

As a novel low-cost semiconductor with extraordinary photoelectric property, the inorganic CsPbX<sub>3</sub> perovskites have become emerging materials for the next generation of X-ray detectors in the past decade. However, most of recent studies of CsPbX<sub>3</sub> perovskite X-ray detectors are based on their internal photoelectric effect. Though it is also important and widely used in vacuum X-ray detectors, the external photoelectric effect of CsPbX<sub>3</sub> perovskite has been rarely studied by now. Thus, the response sensitivity of the CsPbX<sub>3</sub> perovskite's external photoelectric effect in the X-ray region is studied in the present paper. First, a 230-nm-thick CsPbI<sub>2</sub>Br membrane is prepared on a metal substrate by a conventional one-step deposition method, with a precursor solution used. Then the external photoelectric responsivity and quantum efficiency of the CsPbI<sub>2</sub>Br membrane are calibrated in a range from 2000 to 5500 eV at Beijing Synchrotron Radiation Facility. The responsivity is over  $5.1 \times 10^{-5}$  A/W in the range and the quantum efficiency is over 23%. These calibration data are close to those of a traditional X-ray photoelectric material CsI. The Monte-Carlo method is utilized to simulate the external photoelectric effect of CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite, and the external photoelectric responsivity is calculated. The calculated data match well with the calibration, proving the Monte-Carlo method feasible for the external photoelectric effect simulation of CsPbX<sub>3</sub> perovskite. Then the external photoelectric responsivities and quantum efficiencies of CsPbX<sub>3</sub> perovskites are calculated via the Monte-Carlo method in the X-ray range from 2000 to 10000 eV. The calculated responsivities of different CsPbX<sub>3</sub> perovskites are all close to the responsivity of CsI, and an order of magnitude higher than that of Au, and the CsPbX<sub>3</sub> quantum efficiencies also follow a similar scenario. This indicates that CsPbX<sub>3</sub> perovskites have good external photoelectric properties and potential applications in X-ray vacuum detectors such as photocathode and photomultiplier. The influence of thickness on CsPbX<sub>3</sub> photoelectric response is also studied in this paper via Monte-Carlo simulation. The results show that the responsivity increases with the material thickness increasing, which is due to the increased X-ray absorption. The responsivities all reach their upper limits at a material thickness of about 150 nm, which means that the electrons generated at 150 nm can hardly escape from the material surface. It is indicated that the thickness of CsPbX<sub>3</sub> should be no less than 150 nm to obtain the optimal photoelectric response.

**Keywords:** CsPbX<sub>3</sub>, X-ray, external photoelectric effect, responsivity

**PACS:** 79.60.-i, 81.05.Zx, 52.70.La, 85.60.Ha

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210651

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11805180).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [lychate@126.com](mailto:lychate@126.com)