

329 型全无机铋基卤化物钙钛矿厚膜的气动喷涂制备及其 X 射线探测性能研究

何丹敏^{1#} 喻霄榕^{1#} 唐锦原¹⁾ 李昊泽¹⁾ 王明吉¹⁾ 徐吴广业¹⁾ 洪峰¹⁾ 蒋最敏²⁾ 徐闰³⁾ 王应民⁴⁾ 马忠权¹⁾ 徐飞^{1†} 宋宏伟^{1††}

1) (上海大学物理系, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

2) (复旦大学物理系, 应用表面物理全国重点实验室, 上海 200433)

3) (上海大学电子信息材料系, 上海 200444)

4) (南昌航空大学仪器科学与光电工程学院, 南昌 330063)

摘 要

329 型全无机铋基卤化物钙钛矿兼具较高原子序数、可溶液加工性、环境友好性及低毒性等特点, 是一种有潜力的 X 射线探测材料。我们采用一种适用于大面积制备、厚度可控且工艺简单的气动喷涂技术, 制备出高结晶质量的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ 厚膜。同时, 为了有效缓解厚膜开裂与界面脱粘问题, 在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ 前驱体中引入聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, PVP), 从而改善厚膜和衬底的界面状态。与未添加 PVP 的厚膜相比, 添加 PVP 的厚膜具有更高的结晶度 (衍射强度提升到 1.9 倍), 更高的电阻率 ($4.55 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$), 更长的荧光寿命 (9.20 ns)。基于添加 PVP 厚膜的直接型 X 射线探测器件展示出低暗电流 (0.03 nA), 大迁移率寿命积 ($7.62 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$), 高 X 射线探测灵敏度 ($1250 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), 低检出限 ($30 \text{ nGy}_{\text{air}} \text{ S}^{-1}$); 在 90 天暴露于大气环境中, 器件的探测灵敏度仍保持原来的 93%。

关键词: 铋基卤化物钙钛矿, 气动喷涂, X 射线探测灵敏度, 检出限

PACS: 07.85.Fv, 29.40.Wk, 73.50.Pz, 72.80.Jc

基金: 国家自然科学基金 (批准号: 62350054, 12175131, 12374379), 国家科技重大专项 (2024YFA1209501, 2024YFA1209502) 资助的课题, 上饶科技计划 (批准号: 2022A004) 和江西省重点研发计划 (批准号: 20223BBE51026, 20232BBE50035) 资助的课题

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: feixu@shu.edu.cn.

†† 通信作者. E-mail: songhw@shu.edu.cn.

1 引言

X 射线探测技术在医学成像、工业无损检测以及安检等领域具有广泛应用^[1]。金属卤化物钙钛矿由于具有优异的辐射吸收能力、可调带隙以及低温溶液加工特性，被认为是极具潜力的下一代直接型 X 射线探测材料^[2-4]。其中，含铅钙钛矿在探测灵敏度方面表现突出，但铅毒性及长期环境稳定性问题限制了商业化应用。目前，可代替 Pb 元素的主要有 Sb、Sn、Bi 元素，其中 Bi 元素与铅具有相近的电子构型，且毒性更低，稳定性更强^[5, 6]。特别地，329 型全无机铋基卤化物钙钛矿材料，已被证明具备较强的 X 射线吸收能力、较高电阻率、良好环境稳定性和可忽略的离子迁移，在直接型 X 射线探测器中展现出良好的应用潜力^[7-9]。如 Li 等人^[10]提出了一种混卤素策略以调节 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ 的结构维度和光电性能：当向零维 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 单晶体中掺入一定量 Br 时可转变为二维结构；在一系列 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ 单晶器件中， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 单晶器件展示出较强的载流子输运能力 ($8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$) 和较高的灵敏度 ($1.33 \times 10^4 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) 和低的检出限 ($28.6 \text{ nGy}_{\text{air}} \text{ S}^{-1}$)。

由于单晶的制备困难、成本高以及无法大面积制备等缺点^[11]，限制其作为 X 射线吸收层的应用；而厚膜的制备方法简单、可实现大面积制备^[12]及与柔性衬底兼容^[13]等优点，使其逐渐成为研究重点。常见的厚膜制备方法包括刮刀涂覆法、热压法、丝网印刷法、喷涂法等^[14]。如 Babu 等人^[15]使用 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米晶，通过压片法制备了面积为 0.785 cm^2 的压片，其器件具有 $1 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ 的体电阻率，暗电流密度达到 3.3 nA cm^2 ，检出限为 $108 \text{ nGy}_{\text{air}} \text{ S}^{-1}$ 。尽管如此，厚膜的制备仍面临成膜质量与界面质量的双重挑战。尤其对于喷涂 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ 厚膜而言，低维钙钛矿的结构连接性和成膜连续性相对较差，极易导致膜层内部孔隙、表面裂纹以及膜层与衬底之间接触不充分等问题^[16, 17]。这些结构缺陷一方面会在器件中形成局部漏电通道，引起暗电流升高^[18]。另一方面会加剧载流子散射与复合，削弱电荷收集效率，最终使灵敏度下降、噪声加剧^[12]。在钙钛矿厚膜调控中，添加剂工程被认为是改善成膜动力学、缺陷态和界面结合的重要手段。近年来，多种聚合物添加剂被用于钙钛矿体系中，以调节结晶行为、钝化缺陷并增强薄膜稳定性^[19, 20]。聚合物能够通过长链骨架和官能团作用实现持续性缺陷钝化，并改善薄膜形貌与稳定性；其中，聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone,

PVP) 因具有羰基官能团、良好的成膜性和疏水的长链结构而受到光伏领域的关注^[21-23]。如 Xiong 等人^[24]在 PVP 框架内制备了致密、平滑、均匀稳定的钙钛矿薄膜, 该厚膜在疏水性的 PVP 保护下免受大气湿度的影响。在没有封装的情况下, 将该太阳能电池器件暴露于潮湿空气中 600 小时后仍能保持稳定; Hua 等人^[25]将 PVP 引入 MAPbI₃ 的前驱体溶液中, PVP 的引入促进了晶体生长, 增大晶粒尺寸, 使用 PVP 优化的厚膜制备的探测器展现出较强的 X 射线灵敏度和较低的检出限(灵敏度: 2600 $\mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1}\text{cm}^{-2}$, 检出限: 11 $\text{nGy}_{\text{air}}\text{S}^{-1}$)。然而针对添加剂辅助改善低维 Cs₃Bi₂I₈Br_{9-x} 厚膜和衬底附着性问题及裂缝现象, 相关研究较少。

基于此, 本文选择 Cs₃Bi₂I₈Br 作为研究对象, 针对其喷涂厚膜在玻璃衬底上易出现接触不良及膜层开裂等问题, 在前驱体溶液中引入聚合物 PVP, 旨在通过聚合物调控成膜过程和改善界面接触, 获得更加连续、且与衬底结合更紧密的厚膜。与未添加 PVP 的厚膜相比, 添加 PVP 的厚膜具有更高的结晶度(强度提升 1.9 倍), 更长的荧光寿命(9.20 ns)。基于优化后的厚膜制备直接型 X 射线探测器件实现了 1250 $\mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 的灵敏度、30 $\text{nGy}_{\text{air}}\text{S}^{-1}$ 的检出限以及 $4.55\times 10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的高电阻率。这为实现高灵敏度、低检出限的无铅钙钛矿 X 射线探测器提供了新的思路。

2 实验部分

本实验使用的化学原材料主要包括以下化学品: 碘化铯 (CsI, 99.9%), 溴化铯(CsBr, 99.9%), 碘化铋 (BiI₃, 99.9%), 聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, 平均分子量: 58000), 二甲基亚砜 (DMSO, 99.9%), N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.9%), 金丝 (Au, 99.999%)。所有化学品均按原规格使用, 无需进一步纯化。

Cs₃Bi₂I₈Br前驱体溶液配制如下: 将2 mmol的 CsI 粉末, 1 mmol的 CsBr 粉末以及2 mmol的 BiI₃粉末溶解在2.5 mL的 DMSO 和2.5 mL的 DMF 混合溶剂中, 在60°C的搅拌台上进行搅拌, 直至完全溶解为澄清红色透明溶液(前驱体溶液), 获得未添加 PVP 的前驱体溶液。取100 mg 的 PVP 粉末溶于5 ml的乙醇中, 在搅拌台上进行搅拌, 转速为120 rpm, 获得 PVP 溶液。按照 PVP 溶液和前驱体溶液体积比为1%、2%、4%、8%进行混合, 制备了一系列含有 PVP 的前驱体溶液。经对比分析, 2% PVP对厚膜改善效果最佳, 因此选取该浓度进行研究。

直接型X射线探测器件的制备：首先，将玻璃衬底依次在丙酮溶液、无水乙醇溶液和去离子水中超声清洗，之后将清洗后的衬底使用氮气吹干，再进行15 min的紫外臭氧处理。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 厚膜是利用气动喷涂法制备，喷涂气压为0.06 Mpa；喷涂高度：15 cm；气流速度：2 m/s；喷涂温度：120°C。喷涂结束后，退火过程设定为梯度退火，降温梯度为-2°C/min。最后，在 1×10^{-5} Pa的高真空条件下，在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 厚膜上蒸镀100 nm厚的金电极，电极图案为叉指电极，有效探测面积为 0.785 mm^2 。

表征和测试：采用KEYENCE VHX-600型的光学显微镜观察厚膜的表面形貌。采用Rugulus 8230型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 测量厚膜的表面和截面形貌。采用D/MAX2200V型X射线衍射仪 (XRD, $\text{Cu-K}\alpha \lambda = 0.15405 \text{ nm}$) 测量钙钛矿厚膜的晶体结构。采用Thermofisher Scientific Escalab 250Xi的光电子能谱仪 (XPS, $\text{Al K}\alpha$ source (1486.6 eV)) 测量厚膜的结合能。采用TU-1901型双光束紫外-可见分光光度计测量厚膜吸收光谱。采用自行搭建的光电集成测量系统 (激光的激发波长为266 nm) 测量厚膜光致发光光谱 (PL)。采用实验室搭建的 X 射线响应测试系统测试器件的辐射响应。为保证测试结果的准确性，X射线剂量率采用 RAYSAFE SOLO型X射线质量检测仪进行校准。

3 分析与讨论

为了研究 PVP 的加入对厚膜形貌、组分、结构的作用，进行了光学显微镜、SEM、XRD、XPS 测试(图 1)。未添加 PVP (w/o PVP)时，可以清楚的观察到厚膜表面存在交织的裂缝，沿着裂缝有水分侵蚀的现象；相对于未添加 PVP 的厚膜，添加 PVP 的厚膜(with PVP)，表面无裂缝且均匀(图 1(a))。观察厚膜微观区域的形貌发现(图 1(b))，厚膜表面由大量细小颗粒堆积构成，晶粒尺寸较小，膜层表面相对松散，表明成核密度较高但后续晶粒长大不足；加入 PVP 后，表面形貌发生显著变化，晶粒明显长大，形成较大尺寸的片状，这说明 PVP 有效调控了喷涂过程的结晶动力学，降低了无序快速成核倾向，促进了晶体的择优长大和晶粒并合过程。进一步观察厚膜的截面发现，两者的厚度大约为 $30 \mu\text{m}$ ，未加 PVP 的样品截面呈现出相对疏松且颗粒堆叠明显的微观结构 (图 1(c))，膜层内部可能存在较多微孔隙；加入 PVP 后，膜层截面更连续，层内结构更加完整，且厚膜

与衬底之间的界面结合更紧密，未见明显间隙。这证明 PVP 不仅改善了表面结晶形貌，同时还优化了厚膜的整体堆积致密性和界面接触状态。为进一步研究 PVP 添加剂加入前后对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 厚膜晶体结构的作用，进行了 XRD 测试。未添加 PVP 时， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 的 XRD 和标准卡片(pdf#00-023-0847)对比，未观察到杂相峰，在加入 PVP 之后，厚膜结晶强度明显提高，如(202)晶面对应的衍射峰强为未添加 PVP 厚膜的 1.9 倍(图 1(d))。对衍射区域进行放大(27° - 31°)，可以清晰地看出加入 PVP 前后衍射峰整体向低角度方向偏移，这说明引入 PVP 后 PVP 含有的官能团和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 形成了配位键，导致晶格间距增大。为进一步探究 PVP 加入前后对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 结合能的作用，对未添加 PVP 和添加 PVP 的厚膜进行了 XPS 测试 (图 1(e))。测试结果表明，Bi 4f 峰出现明显的变化而其他元素未发现峰位移动。Bi 4f_{5/2} 和 Bi 4f_{7/2} 的结合能分别从原来的 163.92, 158.56 meV 增大至 164.14, 158.90 meV，表明 PVP 的引入对 Bi 周围局域化学环境产生了直接影响，这主要源于 PVP 分子链中含有吡咯烷酮环结构，其羰基氧原子具有较强的孤对电子配位能力，能够与 Bi^{3+} 发生相互作用，减少了 Bi 与卤素元素之间的电子云重叠，进而引起 Bi 4f 结合能向高能方向偏移。为了探究 PVP 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 结合情况，研究了 PVP 表面静电势能分布(图 1(f))。如图所示，羰基氧显示出电子富集区域，静电势(Electrostatic Potential, ESP)为-72 kcal/mol，可作为相互作用位点，与前驱体溶液中的金属阳离子发生配位作用，从而导致 Bi 4f 的结合能移动。

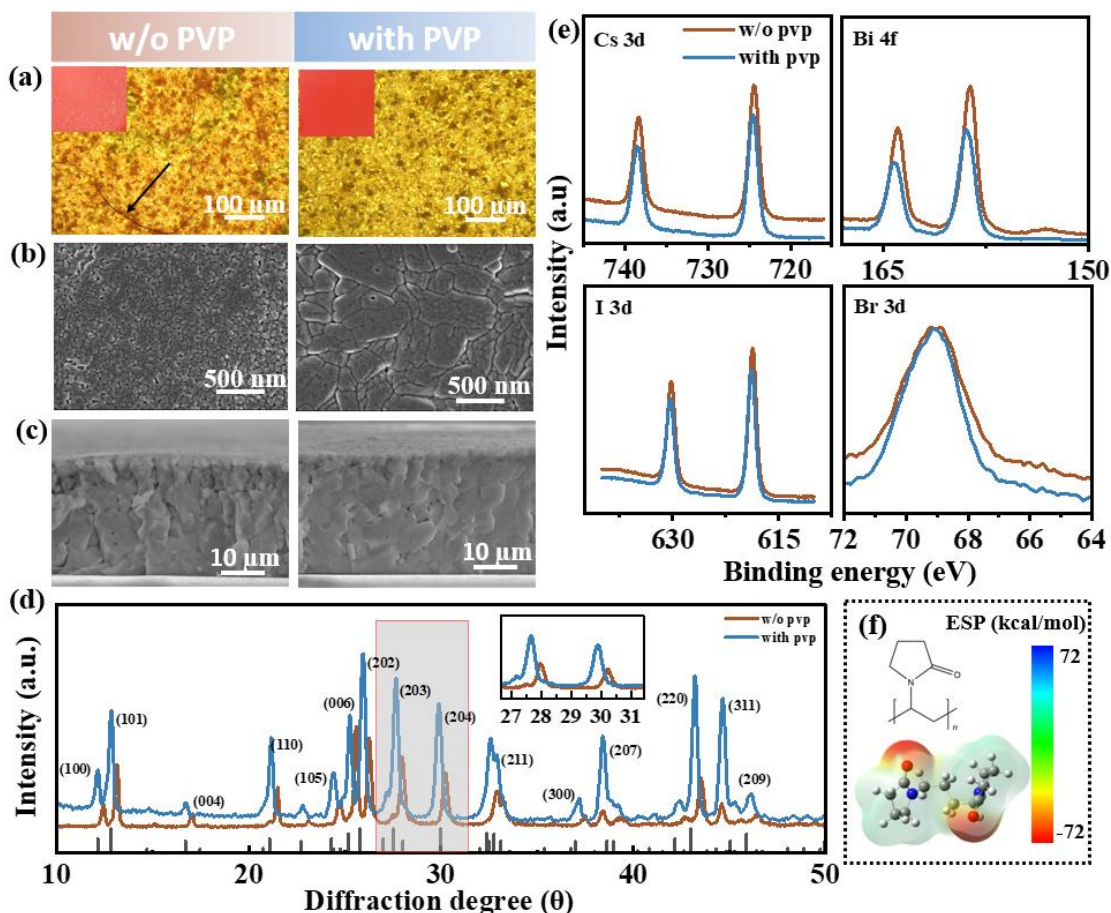


图 1 未加/添加 PVP 的厚膜形貌表征：(a) 光学显微镜 (实物图为玻璃侧照射)；(b) 表面 SEM 图；(c) 截面 SEM 图；(d) 未添加和添加 PVP 厚膜的 XRD；(e) XPS 图谱：Cs 3d、Bi 4f、I 3d、Br 3d；(f) PVP 表面静电势分布图。

Figure 1. Morphological and structural characterization of thick films without and with PVP: (a) Optical microscopy images (illumination from the glass side); (b) Surface SEM images; (c) Cross-sectional SEM images; (d) XRD patterns of thick films without and with PVP; (e) XPS spectra: Cs 3d, Bi 4f, I 3d, Br 3d; (f) Surface electrostatic potential distribution of PVP-modified films.

研究了 PVP 加入前后 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 厚膜的光学性质的变化(图 2)。Tauc 表明(图 2(a))，加入 PVP 后吸收边出现一定程度的蓝移，光学带隙 E_g 由原来的 2.02 eV 增大至 2.09 eV。这可能是由于价带顶主要是由于 Bi 6s 轨道和卤素离子的 p 轨道杂化，导带底主要是由 Bi 6p 轨道贡献^[26]；而 PVP 的加入改变了 Bi-I/Bi-Br 键周围的电子云分布，从而导致能带结构发生轻微调整。此外，加入 PVP 之后，厚膜的吸收强度略有下降，这可能是由于 PVP 的引入对入射光的散射和寄生吸

收有所减弱^[24]。结合前期形貌分析(图 1(a)-(c))，可以推测 PVP 通过调控成核与生长过程，降低了表面粗糙度和局部缺陷密度，从而提升了厚膜的透光性能。与未添加 PVP 的厚膜相比，加入 PVP 后发光强度显著提高至原来的 1.93 倍 (图 2(b))，发光峰位置略向短波方向移动(由 605nm 至 595nm)。Cs₃Bi₂I₈Br 的时间分辨光致发光(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)可以用双指数函数进行拟合^[27]：

$$f(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (1)$$

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

其中， τ_1 为快衰减时间分量， τ_2 为慢衰减时间分量， A_1 、 A_2 分别是 τ_1 和 τ_2 对应的衰减振幅，分别代表界面/体相的载流子复合寿命， τ_{avg} 为平均载流子寿命。如图 2(c)所示，与未添加 PVP 的厚膜寿命 ($\tau_{\text{avg}}=4.65$ ns) 相比，添加 PVP 的厚膜荧光衰减过程明显减缓，其平均寿命达到了 9.20 ns，表明非辐射复合得到有效的抑制^[28]。进一步结合双指数分析结果可以看出(表 1)，未添加 PVP 厚膜的 τ_1 和 τ_2 分别为 3.51 ns 和 9.91 ns，而添加 PVP 厚膜的 τ_1 和 τ_2 分别为 4.70 ns 和 13.40 ns。这说明 PVP 的引入不仅减弱了表面缺陷导致的快速复合过程，同时也延缓了体相载流子复合行为。图 2(d)-(e)进一步揭示了未添加与添加 PVP 的 Cs₃Bi₂I₈Br 厚膜在变温条件下(10K-300K)的光物理特性。两组样品都表现出随着温度的升高，积分 PL 下降，半高宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)增加，这可以归结于热激活非辐射复合以及电子-声子相互作用的影响。为了反映 PVP 的掺入对 Cs₃Bi₂I₈Br 厚膜中电子-声子耦合强度的影响，将半高宽和温度使用通过以下公式拟合^[29]：

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{\text{ac}} T + \frac{\gamma_{\text{LO}}}{e^{\frac{E_{\text{LO}}}{K_B T}} - 1} \quad (3)$$

其中， Γ_0 为 0K 时的半高宽， E_{LO} 是纵向光学声子能量， γ_{ac} 和 γ_{LO} 分别表示载流子与声学声子和纵向光学声子之间的耦合强度， K_B 是玻尔兹曼常数， T 是温度。从拟合结果来看，相较于未加 PVP 厚膜($\gamma_{\text{ac}}=8.76 \times 10^{-3}$)，而添加 PVP 厚膜的 γ_{ac} 降低为 9.64×10^{-4} ，这可能是由于薄膜的结晶均匀性和晶界质量得到改善，局部缺陷和结构无序程度降低，从而削弱了低能声学声子引起的载流子散射作用，因此 γ_{ac}

降低；而相比之下， γ_{LO} 主要与极性晶格振动及纵向光学声子耦合有关 [29]。PVP 分子中的极性官能团能与钙钛矿晶格中的 Bi 发生相互作用，改变极性环境和晶格振动模式，从而使载流子与 LO 声子的耦合增强 [18]。

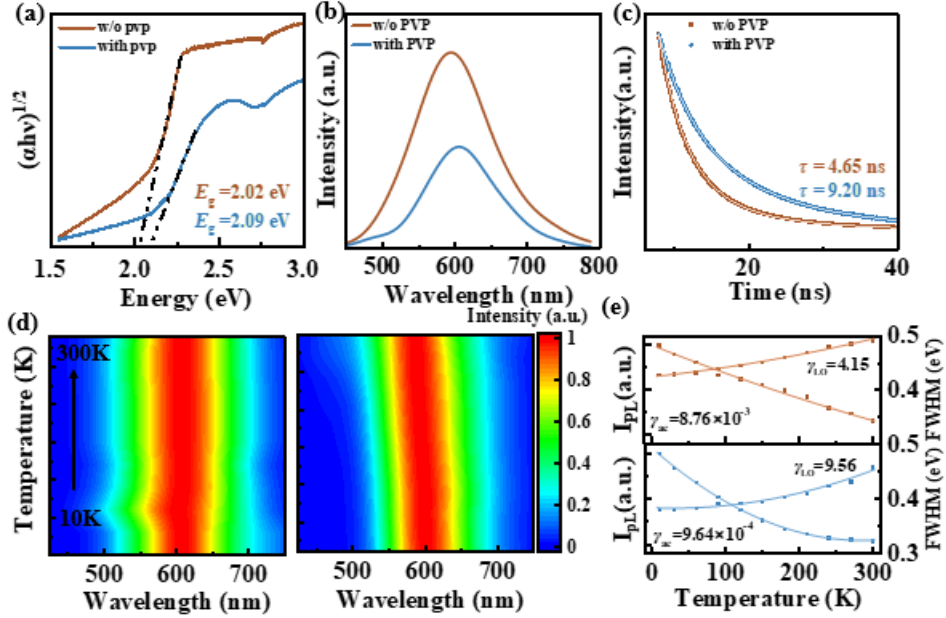


图 2 未添加和添加 PVP 的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 厚膜光学性质：(a) Tauc 图；(b) PL 光谱；(c) TRPL 光谱；(d) 变温 PL 投影图 (10K-300K)；(e) 积分强度和半高宽随温度变化曲线图。

Figure 2. Optical properties of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ thick films without and with PVP: (a) Tauc plots; (b) Photoluminescence (PL) spectra; (c) TRPL spectra; (d) Temperature-dependent PL mapping (10–300 K); (e) Integrated PL intensity and FWHM as a function of temperature.

表 1 TRPL 光谱拟合参数

Table1.Fitting parameters of the TRPL spectra

Sample	A_1	$\tau_1(\text{ns})$	A_2	$\tau_2(\text{ns})$	$\tau_{\text{avg}}(\text{ns})$
w/o PVP	7.01	3.51	0.54	9.91	4.65
with PVP	2.50	4.70	0.94	13.40	9.20

为了表征加入 PVP 前后对厚膜电学性能的作用，测试了黑暗/X 射线光照情况下的 IV 曲线(图 3)。未添加/添加 PVP 的厚膜 IV 曲线在测试电压范围内基本呈线性关系(图 3(a))，说明器件整体表现出欧姆接触的特征。未加入 PVP 的厚膜对应电阻率为 $1.04 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ ；加入 PVP 后，电阻率提高至 $4.55 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ ，是未加入 PVP 的厚膜的了 4.38 倍。此外，相比未加入 PVP 的厚膜暗电流 (0.11

nA)，加入 PVP 后暗电流达到了 0.03 nA(图 3(b)-(c))，接近单晶器件的暗电流 [5, 15]。一般而言，X 射线探测器中的暗电流主要受到材料本征载流子浓度、缺陷态密度、晶界、电极/吸收层界面注入势垒以及局部漏电通道等因素的共同影响 [30-33]。当厚膜中存在较多缺陷、陷阱或微裂纹时，热激发载流子更容易通过缺陷辅助传输或界面注入形成寄生电流，从而导致暗电流升高 [34]。值得注意的是，虽然加入 PVP 后器件的暗电流明显降低，但其在 X 射线照射下($38.3 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \text{ S}^{-1}$)仍保持了较高的响应电流。响应电流的提高可归结于厚膜质量的提高，晶界的减少有效地降低了载流子复合效率 [35]。接着，为进一步评估 PVP 对器件载流子输运与收集能力的影响，通过 Hecht 模型对器件的光电流响应进行拟合，得到迁移率寿命积($\mu\tau$)。Hecht 表达式如下 [36, 37]：

$$I = \frac{I_0 \mu\tau V}{L^2} [1 - \exp(-\frac{L^2}{\mu\tau V})] \quad (4)$$

其中， I_0 为饱和光电流， L 为样品的厚度， V 为外加偏压。未加 PVP 与加 PVP 样品的 $\mu\tau$ 分别为 $1.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ 和 $7.62 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ (图 3(d))。这表明，尽管 PVP 的引入显著降低了器件暗电流，但并未削弱器件内部光生载流子的有效输运与收集能力。这可能是由于 PVP 主要抑制的是由缺陷辅助传输、局部漏电路径以及界面寄生注入引起的无效电流 [12]，而在光照或 X 射线激发条件下，器件依然能够保持稳定的载流子漂移输运能力，因此仍具有较高的响应输出。此外，评估了该材料作为 X 射线探测吸收层的应用潜力。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ 的 X 射线吸收系数(Absorption Coefficient)明显高于 Si，并与 CdTe、CsPbBr₃ 和 CsPbI₃ 等高吸收材料处于相近水平(图 3(e))，表明其对高能光子的衰减能力较强和在较低厚度下即可实现接近完全的 X 射线衰减(图 3(f))。当厚度为 30 μm 时， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的衰减效率(Attenuation Efficiency)为 0.39，接近 CdTe 的水平(0.41)。这主要归因于体系中 Bi 和 I 等高原子序数元素的引入，使材料具有较大的质量衰减系数和优异的 X 射线吸收能力。

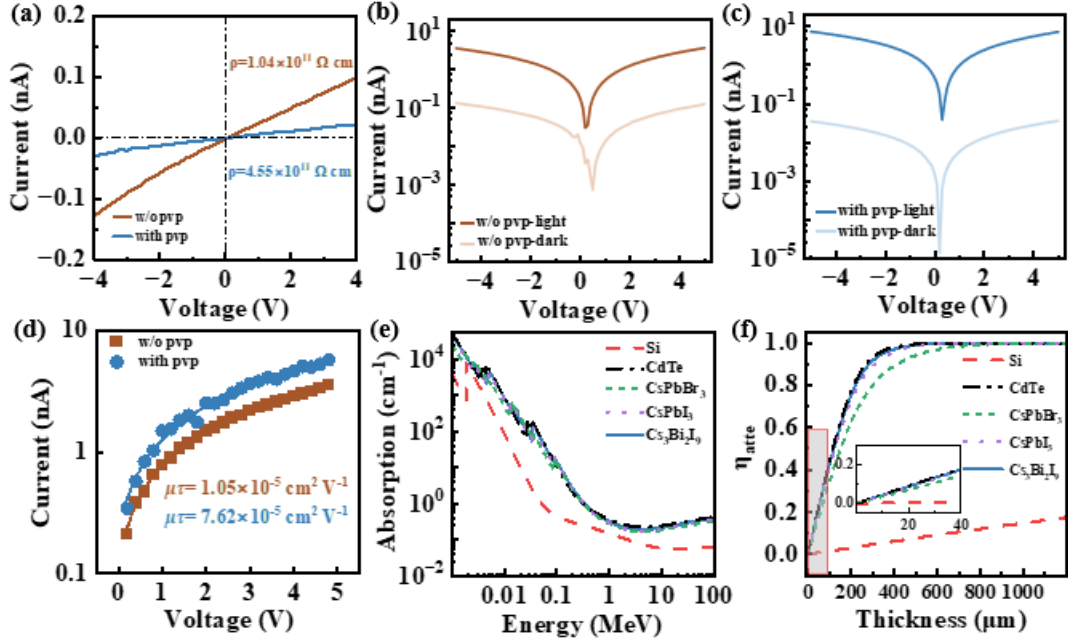


图 3 PVP 的加入对电学性能的影响：(a) 黑暗条件下的 IV 曲线；(b), (c) 黑暗/光照 ($38.3 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \text{S}^{-1}$) 条件下的 IV 曲线；(d) 基于 hecht 模型拟合的载流子迁移率图；(e) 不同半导体材料的 X 射线吸收系数对比；(f) 不同材料的 X 射线衰减效率随厚度变化关系。

Figure 3. Effect of PVP incorporation on the electrical performance: (a) I–V curves under dark conditions; (b)–(c) I–V curves under dark and illumination ($38.3 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \text{S}^{-1}$); (d) Carrier mobility extracted from fitting the I–V curves using the Hecht model; (e) Comparison of X-ray absorption coefficients for different semiconductor materials; (f) Variation of X-ray attenuation efficiency with film thickness for different materials.

为验证加入 PVP 前后对 X 射线响应特性的改变，对其在不同剂量率 X 射线照射下进行了测试(图 4)。在 $4.1 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \text{S}^{-1}$ 到 $38.3 \mu\text{Gy}_{\text{air}} \text{S}^{-1}$ 的剂量范围中，两者都有明显的响应，表明两者均具有良好的剂量依赖特征，能够将不同强度的 X 射线辐照转化为可分辨的电学信号，且相较于未加入 PVP 的器件，加入 PVP 的器件具有更大的响应电流(图 4(a))。信噪比(Signal Noise ratio, SNR)是 X 射线探测器一个重要的参数，可以衡量器件的最低探测能力，其公式如下 [38]：

$$I_{\text{signal}} = \bar{I}_{\text{photo}} - \bar{I}_{\text{dark}} \quad (5)$$

$$I_{\text{noise}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{I}_i - \bar{I}_{\text{dark}})^2} \quad (6)$$

$$SNR = \frac{I_{\text{signal}}}{I_{\text{noise}}} \quad (7)$$

其中, I_{signal} 、 I_{photo} 、 I_{dark} 和 I_{noise} 分别为信号电流、平均光电流、平均暗电流和噪声电流。经过拟合(图 4(b)), 在 $SNR=3$ 的时候, 两者的检出限(Limit of detection, LoD)分别为 170, 30 $\text{nGy}_{\text{air}} \text{S}^{-1}$, 远小于常规医学诊断所需的 5500 $\text{nGy}_{\text{air}} \text{S}^{-1}$ 。这主要归因于其对厚膜微观结构和局域缺陷态的优化作用。因此, PVP 修饰器件更容易满足低剂量条件下的信噪比要求, 最终表现出更低的检出限。进一步给出了响应电流与剂量率之间的关系(图 4(c))。可以看出, 在测试范围内, 两种器件的响应电流均随剂量率增加而近似线性提升, 表明其对 X 射线的响应过程具有较好的线性特征。这种较为稳定的线性关系说明两种材料在一定剂量范围内均具备定量探测 X 射线的潜力。灵敏度(Sensitivity, S)是 X 射线探测器的重要参数, 其公式如下 [38]:

$$S = \frac{I_{\text{photo}} - I_{\text{dark}}}{DR \times A} \quad (8)$$

其中, I_{photo} 为光电流, I_{dark} 为暗电流, DR 为剂量率, A 为有效面积。经过拟合得到未加 PVP 器件和添加 PVP 器件的灵敏度分别为 833 和 1250 $\mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$, 超过商业化的 Se 材料 (灵敏度为 20 $\mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$) [39, 40]。由于长时间曝光在 X 射线照射下, 器件的响应能力及稳定性往往会衰减 [41]。因此对器件的长时间连续 X 射线响应进行测试, 结果显示两种材料都保持着稳定的响应(图 4(d))。通过对两组器件连续响应的光电流进行统计分析, 可以看出加入 PVP 之后光电流分布更加集中, 这说明了该器件的连续响应的稳定性较好。图 4(e)展示了 20 组器件检出限和灵敏度的统计分布结果。可以看出, 相较于未添加 PVP 的器件(检出限和灵敏度的标准差分别为 10.81, 80.44), 加入 PVP 后器件具有较优的检出限和灵敏度, 且离散程度较小(其标准差分别为 6.77, 63.51, 其中冠军器件的检出限和灵敏度分别达到 23 $\text{nGy}_{\text{air}} \text{S}^{-1}$, 1333 $\mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$)。为了评估器件在大气环境中的长期稳定性, 对样品进行了长达 90 天的灵敏度检测(图 4(f))。结果显示未加入 PVP 器件的灵敏度随储存时间明显下降, 逐渐衰减至原来的 53%, 表现出较明显的衰退; 相比之下, 加入 PVP 后的器件在整个储存周期内灵敏度仅表现出轻微下降, 显示出更优异的长期稳定性(灵敏度维持在原来的 93%)。为了量化

灵敏度衰减速度，引入曲线斜率作为衡量灵敏度下降的指标。发现未添加 PVP 的器件灵敏度下降率为 0.54%/天，而添加 PVP 后的器件灵敏度下降率显著减小，仅为 0.06%/天。这表明 PVP 的引入能够有效抑制厚膜在储存过程中的性能退化，体现出其在长期稳定性方面的改善作用。这可能是由于：一方面，PVP 分子链可能通过与厚膜表面或晶界处未饱和位点发生相互作用，对缺陷进行一定程度的钝化，维持相稳定性^[22]；另一方面，PVP 还可在一定程度上提高膜层致密性，减弱外界水氧侵入对材料结构和电学性能的破坏^[24]。该数据表明 PVP 修饰器件具有较好的 X 射线响应特性和弱信号检测能力，有望推动下一代铋基无铅全无机钙钛矿 X 射线探测器的发展。

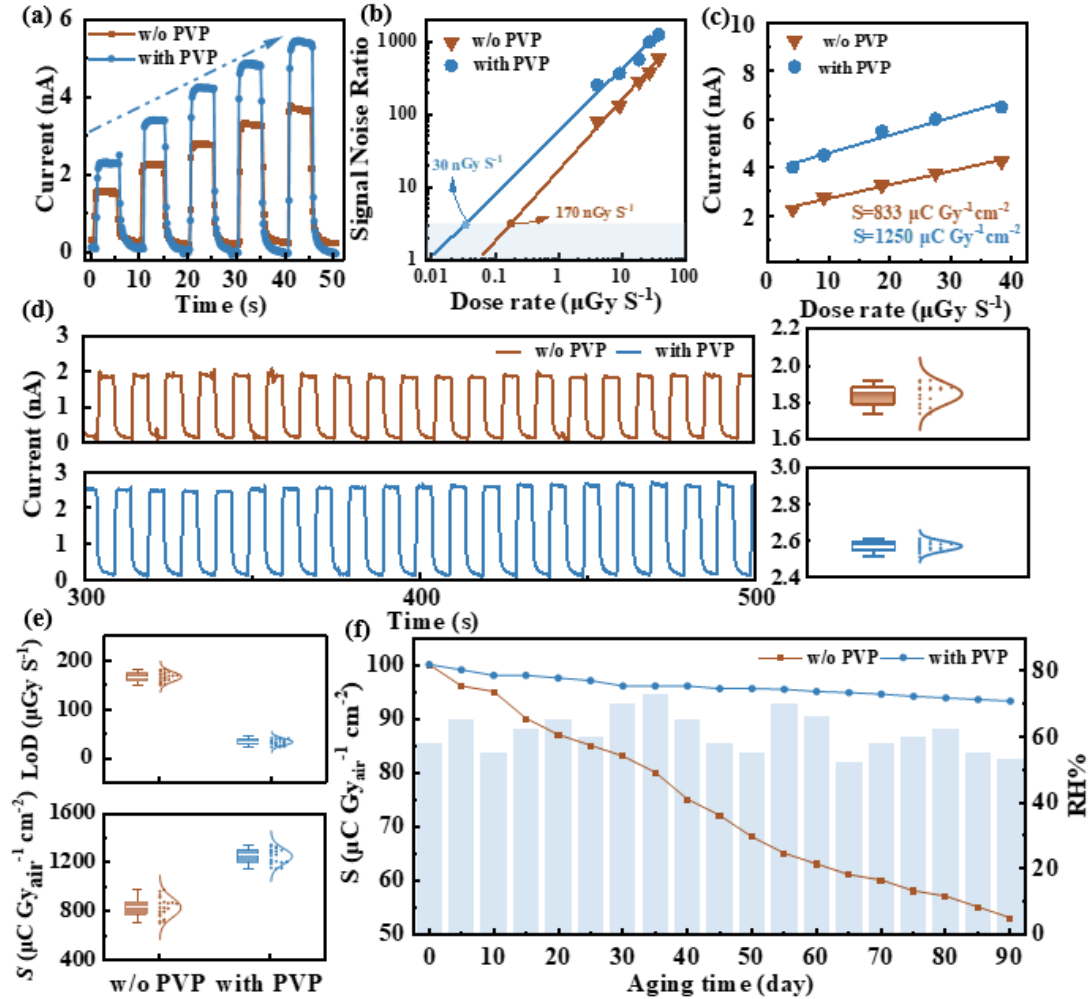


图 4 PVP 的加入对器件 X 射线响应的影响：(a) 分别为未添加 PVP 和添加 PVP 的器件在不同剂量率 X 射线照射下的时间电流响应曲线；(b) 两类器件信噪比随剂量率变化关系图；(c) 两类器件光电流随剂量率变化曲线图；(d) 两类器件在长时间连续 X 射线开关下的响应测试；(e) 20 组器件检出限与灵敏度的统计分布图；(f) 两类器件在 90 天内的存储稳

定性。

Figure 4. Effect of PVP incorporation on the X-ray response of the devices: (a) Time-dependent photocurrent response of devices without and with PVP under X-ray irradiation at different dose rates; (b) Relationship between signal noise ratio and dose rate; (c) Photocurrent versus dose rate curves; (d) Long-term continuous X-ray response measurements; (e) Statistical distribution of detection limits and sensitivities for 20 devices;(f) Storage stability of the two types of devices over 90 days.

为了评估本研究中所制备的厚膜器件在全无机低维 X 射线探测器中的性能水平，将其关键参数与已报道的相关器件进行了对比。可以看出，本研究制备的厚膜器件在保持较高灵敏度的同时($1250 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$)，实现了较低的检出限($30 \text{ nGy}_{\text{air}} \text{S}^{-1}$)，远高于其他厚膜的灵敏度($127.23 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 和 $30.3 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$)，性能已经接近单晶器件。这表明 PVP 添加策略为实现高灵敏度、低检出限的无铅钙钛矿 X 射线探测器提供了新的思路。

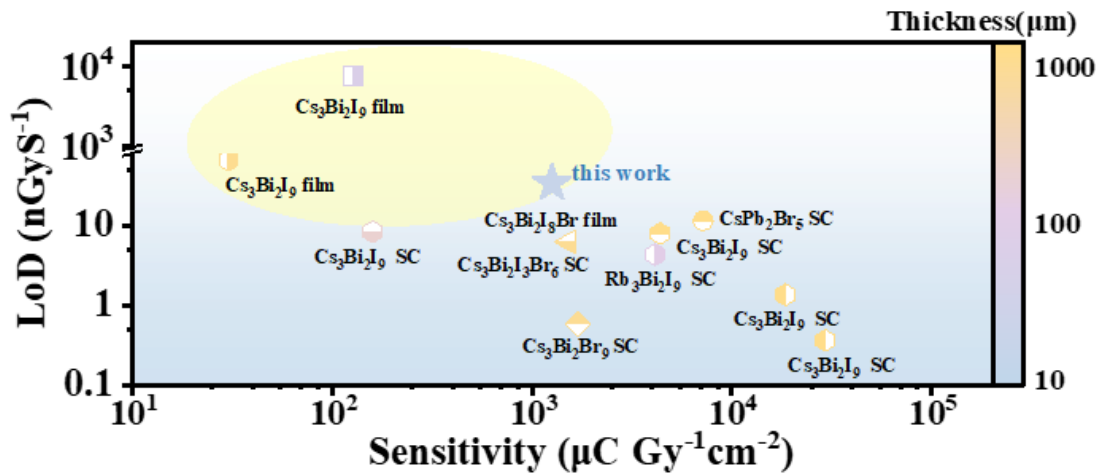


图 5 全无机低维钙钛矿 X 射线探测器参数对比图。

Figure 5. Comparative parameters of X-ray detectors based on all-inorganic low-dimensional bismuth-based perovskites.

表 2 基于全无机低维钙钛矿 X 射线探测器参数汇总

Table 2. Summary of the parameters of X-ray detectors based on all-inorganic low-dimensional perovskites

Type	Compound	Thickne ss (μm)	$\mu\text{t}(\text{cm}^2\text{V}^{-1})$	Sensitivit y(μC $\text{Gy}_{\text{air}}^{-1}$ cm^{-2})	LoD (nGy_{air} S^{-1})	Electric field(V μm^{-1})	Re f
Single Crystal	$\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	400	2.51×10^{-3}	159.7	8.32	750	[42]
	CsPb_2Br_5	/	5.46×10^{-3}	7183.5	11.5	100V	[2]
	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	700	1.04×10^{-3}	11313.6		40	[43]
	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	2000	1.25×10^{-3}	29386.2	0.36	40	[44]
	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	2000	1.31×10^{-3}	18525.3	1.35	2500	[45]
	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	2000	1.35×10^{-3}	4382	7.93	20	[46]
	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_3\text{Br}_6$	1000	1.08×10^{-4}	1516	6.2	0.35	[9]
	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	4	5.51×10^{-4}	8		2.5	[5]
	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	1000	8.32×10^{-4}	1705	0.58	1	[47]
	Cs_2CoCl_4	1600	1.6×10^{-4}	2421	54.3	287.8	[48]
	BiCuSCl_2	150	5.43×10^{-3}	4126	4.3	100	[49]
Film	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	80		127.23	7400	120	[17]
	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1400	2.4×10^{-4}	30.3	66	0.2	[15]
	$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$	30	7.62×10^{-5}	1250	30	120	This wor k

4 结 论

本研究针对无铅低维卤化物 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ 钙钛矿厚膜在制备过程中易出现的膜层开裂、界面脱粘及接触不良等问题，提出了在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_8\text{Br}$ 前驱体中引入 PVP 作为添加剂，对厚膜进行了调控。结果表明，PVP 的加入能够显著改善厚膜的致密性与连续性，增强膜层与衬底之间的界面结合。与未添加 PVP 的厚膜相比，

添加 PVP 的厚膜具有更高的结晶度(强度提升 1.9 倍), 更长的荧光寿命(9.20 ns)。此外, PVP 的加入有效抑制暗电流(0.03 nA at 4 V)并提升载流子输运能力($\mu\tau = 7.62 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}$)。基于此厚膜制备的 X 射线探测器展现出优异的探测性能, 表现出较高的灵敏度($1250 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$)、较低的检出限($30 \text{ nGy}_{\text{air}} \text{S}^{-1}$)。综合来看, PVP 添加剂策略为改善无铅钙钛矿喷涂厚膜的结构质量和界面稳定性提供了有效途径, 也为高性能、低毒性 X 射线探测器的发展提供了新的研究思路。

录用稿件, 非最终出版稿

参考文献

- [1] Xing Z, Zhou Y, Yang Z, Ma C, Wu D, Gao J, Chen Y 2026 *ACS.Nano.* **20** 1775
- [2] Feng X, Zhang L, Feng X, You J, Pi J, Zeng H, Chu D, Xue C, Zhao K, Jia S, Tong P, Jin Z, Liu Y, Jen A K Y, Liu S F 2025 *ACS.Energy.Lett.* **10** 685
- [3] Zhao X, Li Z, Wang S, Song Y, Hong E, Yan T, Meng G, Fang X 2025 *Adv.Funct.Mater.* **35** 250039
- [4] Zou S Y, Huang Y H, Fang Y C, Sheng C Y, Huang D D, Kuang D B, Wang X D 2025 *Adv.Funct.Mater.* **35** 2424153
- [5] Wei Z, Wu K, Zhang F, Zhang M, Li C, Li X, Wang F 2025 *Laser. Photonics.Rev.* **20** e02204
- [6] Shil S K, Wang F, Lai Z, Meng Y, Wang Y, Zhao D, Hossain M K, Egbo K O, Wang Y, Yu K M, Ho J C 2021 *Nano.Res.* **14** 4116
- [7] Yu J, Luo Y, Tian N, Liu Y, Yang Z, Pi J, Li L, Zheng R, Wang C, Liu S 2024 *Adv.Mater.* **37** 2413709
- [8] Zhang Y, Hao J, Zhao Z, Pi J, Shi R, Li X, Yuan N, Ding J, Liu S, Liu Y 2024 *Adv.Mater.* **36** 2310831
- [9] Tie S, Lu X, Tang G, Tian W, Lin P a, Zhu J, Huang W, Zheng X 2025 *J. Phys.Chem.C.* **129** 2260
- [10] Li X, Zhang G, Hua Y, Cui F, Sun X, Liu J, Liu H, Bi Y, Yue Z, Zhai Z, Xia H, Tao X 2023 *Angew.Chem.Int.Edit.* **62** e202315817
- [11] Cho Y, Jung H R, Jo W 2022 *Nanoscale.* **14** 9248
- [12] Lu Y, He D, Yuan X, Yan Q, Shu X, Hu Z, Zhang Z, Liu Z, Jiang Z, Xu R, Wang W, Ma Z, Chen T, Xu H, Xu F, Hong F, Song H 2024 *Adv.Funct.Mater.* **13** 2413507
- [13] Shi T, Kang J, Zhang Y, Yang W, Su X, Liu Z, Wang X, Li D, He X, Chu P K, Liu Y, Yu X F 2025 *Adv.Funct.Mater.* **35** 2421569
- [14] Xie H, Jin Z W 2025 *J.Synth.Cryst.* **54** 1100 (in Chinese) [偲航, 靳志文 2025 人工晶体学报 **54** 1101]
- [15] Babu R, Ghosh J, Schrenker N J, Dudipala K R, Huang Y T, Wang Y, Dong S, Gaur D, Bals S, Gómez Graña S, Chua X W, Braddock I H B, Veale M C, Wilson M D, Woolley J M, Rao A, Hoye R L Z, Polavarapu L 2025 *ACS.Energy.Lett.* **10** 6092
- [16] Geng X, Chen Y A, Li Y Y, Ren J, Dun G H, Qin K, Lin Z, Peng J, Tian H, Yang Y, Xie D, Ren T L 2023 *Adv.Sci.* **10** 2300256
- [17] Chen Y T, Wen Z X, Lin C F, Li M H, Chen P 2024 *NPG.Asia.Mater.* **16** 1534
- [18] Zhang Z, Wang X, Yan Q, Yuan X, Lu Y, Cao H, He D, Jiang Z, Xu R, Chen T, Ma Z, Song H, Hong F, Xu F 2024 *Solar.RRL.* **8** 2400216
- [19] Zhang J, Xing X, Qian D, Wang A, Gu L, Kuang Z, Wang J, Zhang H, Wen K, Xu W, Niu M, Du X, Yuan L, Cao C, Cao Y, Zhu L, Wang N, Yi C, Huang W, Wang J 2022 *Adv.Funct.Mater.* **32** 2111578
- [20] Khan A A, Kumar N, Jung U, Heo W, Tan Z, Park J 2023 *Nanoscale.Horiz.* **8** 1577
- [21] Collavini S, Cabrera Espinoza A, Delgado J L 2021 *Macromolecules.* **54** 5451
- [22] Wang S, Gong X Y, Li M X, Li M H, Hu J S 2024 *JACS.Au* **4** 3400
- [23] Zhou K, Tang L, Zhu C, Tang J, Su H, Luo L, Chen L, Zeng D 2024 *ACS.Sens.* **9** 4425
- [24] Xiong H, DeLuca G, Rui Y, Zhang B, Li Y, Zhang Q, Wang H, Reichmanis E 2018 *ACS.Appl.Mater.Interfaces.* **10** 35385

- [25] Hua Y, Chen J, Guo C, Chen S C, He Y, Yang H 2025 *J.Mater.Chem.* **13** 9365
- [26] Yu B B, Liao M, Yang J, Chen W, Zhu Y, Zhang X, Duan T, Yao W, Wei S H, He Z 2019 *J.Mater.Chem.A.* **7** 8818
- [27] Zhang Z F, Yuan X, Lu Y S, He D M, Yan Q H, Cao H Y, Hong F, Jiang Z M, Xu R, Ma Z Q, Song H W, Xu F 2024 *Acta.Phys.Sin.* **73** 098803 (in Chinese) [张子发, 袁翔, 鹿颖申, 何丹敏, 严全河, 曹浩宇, 洪峰, 蒋最敏, 徐闰, 马忠权, 宋宏伟, 徐飞 2024 物理学报 **73** 098803]
- [28] Zhu Z, Zhao B, Wang J, Gao S, He Y, Liu W, Xu X, Li Y 2025 *Sci.Adv.* **11** eadx8785
- [29] Wright A D, Verdi C, Milot R L, Eperon G E, Pérez Osorio M A, Snaith H J, Giustino F, Johnston M B, Herz L M 2016 *Nat.Comm.* **7** 11755
- [30] Zhao S, Du X, Pang J, Wu H, Song Z, Zheng Z, Xu L, Tang J, Niu G 2022 *Fron.Optoelectron.* **15** 42
- [31] Jin P, Tang Y, Li D, Wang Y, Ran P, Zhou C, Yuan Y, Zhu W, Liu T, Liang K, Kuang C, Liu X, Zhu B, Yang Y 2023 *Nat.Comm.* **14** 626
- [32] Cheng P, Liu G, Dong X, Zhou Y, Ran C, Wu Z 2024 *ACS.Appl.Electron.Mater* **6** 3039
- [33] He Y, Wang Z, Wang Z, Dun G H, Geng X, Wang C, Du J, Guo T, Xie D, Tian H, Yang Y, Ren T-L 2023 *Front.Phys.* **11** 1114242
- [34] Pan L, Shrestha S, Taylor N, Nie W, Cao L R 2021 *Nat.Comm.* **12** 5258
- [35] Sun X, Huang F, Liu G X, Su Z S 2022 *Acta.Phys.Sin.* **71** 178102 (in Chinese) [孙雪, 黄锋, 刘桂雄, 苏子生 2022 物理学报 **71** 178102]
- [36] Androulakis J, Peter S C, Li H, Malliakas C D, Peters J A, Liu Z, Wessels B W, Song J H, Jin H, Freeman A J, Kanatzidis M G 2011 *Adv.Mater.* **23** 4163
- [37] Stoumpos C C, Malliakas C D, Peters J A, Liu Z, Sebastian M, Im J, Chasapis T C, Wibowo A C, Chung D Y, Freeman A J, Wessels B W, Kanatzidis M G 2013 *Cryst.Growth.Des.* **13** 2722
- [38] Li Z Z, Zhou F G, Yao H H, Ci Z, Yang Z, Jin Z 2021 *Mater.Today.* **48** 155
- [39] Manouchehri F, Kabir M Z, Tousignant O, Mani H, Devabhaktuni V K 2008 *J.Phys.D. Appl.Phys.* **41** 235106
- [40] M. Hunter D, Belev G, Kasap S, J. Yaffe M 2012 *Med.Phys.* **39** 608
- [41] Lou H R, Ye Z Z, He H P 2019 *Acta.Phys.Sin.* **68** 157102 (in Chinese) [楼浩然, 叶志镇, 何海平 2019 物理学报 **68** 157102]
- [42] Xia M, Yuan J H, Niu G, Du X, Yin L, Pan W, Luo J, Li Z, Zhao H, Xue K H, Miao X, Tang J 2020 *Adv.Funct.Mater.* **30** 1910648
- [43] Yang M, Wu X, Li A, Hao X, Wu L, Tian H, Yang D, Zhang J 2024 *Small.* **20** 2400763
- [44] Li A, Yang M, Tang P, Hao X, Wu L, Tian W, Yang D, Zhang J 2023 *ACS.Appl.Mater.Interfaces.* **15** 23390
- [45] Li A, Yang M, He A, Tang P, Hao X, Wu L, Tian W, Yang D, Zhang J 2023 *Phys.Status.Solidi-R.* **18** 2200306
- [46] Zhang J, Li A, Li B, Yang M, Hao X, Wu L, Zhao D, Xia G, Ren Z, Tian W, Yang D, Zhang J 2022 *ACS.Photonics.* **9** 641
- [47] Li X, Zhang P, Hua Y, Cui F, Sun X, Liu L, Bi Y, Yue Z, Zhang G, Tao X 2022 *ACS.Appl.Mater.Interfaces.* **14** 9340
- [48] Zhang X, Huang R, Zhang Z, Lu H, Sha H, Xu X, Zheng Y, Huang X, Wang S, Wu S 2025 *Chem.Eng.J.* **504** 158729
- [49] Xia M, Li Y, Li C, Xu Y, Niu G 2025 *Angew.Chem.Int.Edit.* **64** e202425448

Pneumatic Spray Deposition of 329-Type All-Inorganic Bismuth Halide Perovskite Thick Films and Their X-Ray Detection Performance*

HE Danmin^{1#)} YU Xiaorong^{1#)} TANG Jingyuan¹⁾ LI Haoze¹⁾ WANG Mingji¹⁾ XU

Wuguangye¹⁾ HONG Feng¹⁾ JIANG Zuimin²⁾ XU Run³⁾ WANG Yingmin⁴⁾ MA Zhongquan¹⁾

XU Fei^{1†)} SONG Hongwei^{1†)}

- 1) (Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)
- 2) (State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)
- 3) (Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China)
- 4) (School of Instrument Science and Photoelectric Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, 330063, China)

Lead-free metal-halide perovskites have attracted considerable attention in X-ray detection due to their high atomic numbers, solution processability, and environmental benignity. Among them, all-inorganic bismuth-based halide perovskites are regarded as promising candidates because of their low toxicity, tunable halide composition, and excellent environmental stability. However, spray-coated thick films often suffer from insufficient interfacial adhesion to substrates and film cracking, which severely deteriorate film quality and device performance. In this work, polyvinylpyrrolidone (PVP) is introduced into the precursor solution as an additive to regulate the film formation process and enhance the interfacial adhesion of spray-coated thick films.

The results demonstrate that the PVP effectively suppresses interfacial delamination and crack formation, leading to the formation of compact and

continuous thick films. Compared with the film without PVP, the PVP-modified film exhibits significantly improved crystallinity, with the diffraction intensity increased by 1.9 times, longer photoluminescence lifetime of 9.20 ns, and a high resistivity of $4.55 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, indicating suppressed leakage current. Based on the optimized thick film, the fabricated direct X-ray detector exhibits a low dark current of 0.03 nA at 4 V, a large mobility–lifetime product ($\mu\tau = 7.62 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$), and a low detection limit of $30 \text{ nGy}_{\text{air}} \text{ S}^{-1}$ and a sensitivity of $1250 \mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. In addition, the introduction of PVP improves the environmental stability of the device, and retained 93% of the initial sensitivity under the atmospheric environment after 90 days. These results demonstrate that PVP additive engineering is an effective approach for improving the microstructure, interfacial adhesion, and optoelectronic properties of spray-coated $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ thick films, thereby enhancing the performance and long-term stability of direct X-ray detectors. This work provides a practical strategy for developing high-performance, low-toxicity, and stable thick-film X-ray detection materials.

Keywords: Bismuth-based halide perovskites; Spray-coating; X-ray detector; Sensitivity; Limit of detection

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62350054, 12175131, 12374379) and the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (2024YFA1209501, 2024YFA1209502), the Shangrao Technology Project, China (Grant No. 2022A004), and the Key Research and Development Project of Jiangxi Province, China (Grant Nos. 20223BBE51026, 20232BBE50035).

These authors contributed equally.

† Corresponding author: feixu@shu.edu.cn

†† Corresponding author: songhw@shu.edu.cn