



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108028263 B

(45) 授权公告日 2022.10.21

(21) 申请号 201680053905.2

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2016.09.16

H01L 27/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G01T 1/20 (2006.01)

申请公布号 CN 108028263 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2018.05.11

CN 1418315 A, 2003.05.14

(30) 优先权数据

US 2003015704 A1, 2003.01.23

15185586.3 2015.09.17 EP

US 2008047482 A1, 2008.02.28

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 2013309472 A1, 2013.11.21

2018.03.16

US 2015243444 A1, 2015.08.27

(86) PCT国际申请的申请数据

US 5961714 A, 1999.10.05

PCT/EP2016/072065 2016.09.16

S. Erdei, R. G. Schlecht and L.

(87) PCT国际申请的公布数据

Kovacs. Growth of PZN crystals with
improved optical quality using the BSFT
technique.《ISAF 2000. Proceedings of the
2000 12th IEEE International Symposium on
Applications of Ferroelectrics (IEEE Cat.
No.00CH37076)》.2002, 541-544页.

W02017/046390 EN 2017.03.23

林海等.掺钕钨酸钆钠晶体生长、结构及光
谱特性.《硅酸盐学报》.2010, (第02期), 177-182
页.

(73) 专利权人 皇家飞利浦有限公司

审查员 赵洋

地址 荷兰艾恩德霍芬

(72) 发明人 H·利夫卡 J·M·E·贝肯

R·库霍恩 P·A·范哈尔
H·K·维乔雷克 H·胡梅尔
C·R·龙达 M·西蒙

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

权利要求书2页 说明书7页 附图2页

72002

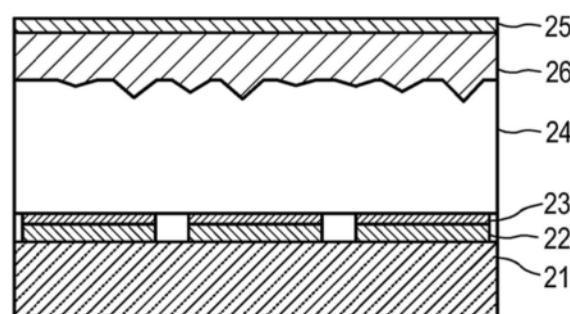
专利代理人 王英 刘炳胜

(54) 发明名称

用于制造辐射探测器的方法和辐射探测器

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制造用于探测电离辐射的辐射探测器的方法，所述辐射探测器包括作为直接转换材料和/或作为探测器层中的闪烁体材料的第一无机-有机卤化物钙钛矿材料(24)，并且涉及借助于该方法的步骤制造的包括探测器层(24)的辐射探测器。为了提供一种制造适用于辐射探测器的钙钛矿材料的厚层(例如超过10 μm)的方法，建议在引晶层(23)上选择性地生长材料，产生厚的多晶层。生长前驱钛矿材料的一个合适的引晶层(23)由溴化钙钛矿材料制成。



1. 一种用于制造用于电离辐射的辐射探测器的方法,所述辐射探测器在探测器层(4、14、24)中包括作为直接转换材料和/或作为闪烁体材料的第一无机-有机卤化物钙钛矿材料,所述方法包括:

提供包括与所述第一无机-有机卤化物钙钛矿材料不同的第二无机-有机卤化物钙钛矿材料的引晶层(3、13、23)的引晶步骤(101),以及

通过从所述引晶层(3、13、23)上的溶液生长所述第一无机-有机卤化物钙钛矿材料来形成所述探测器层(4、14、24)的层生长步骤(102)。

2. 根据权利要求1所述的方法,

其中,所述第一无机-有机卤化物钙钛矿材料和所述第二无机-有机卤化物钙钛矿材料由甲基铵金属卤化物和/或甲脒金属卤化物组成或包括甲基铵金属卤化物和/或甲脒金属卤化物。

3. 根据权利要求2所述的方法,

其中,所述金属卤化物是铅卤化物或锡卤化物。

4. 根据权利要求3所述的方法,

其中,所述第一无机-有机卤化物钙钛矿材料由碘化物组成或包括碘化物,并且所述第二无机-有机卤化物钙钛矿材料由溴化物组成或包括溴化物。

5. 根据权利要求4所述的方法,

其中,所述溶液是金属乙酸盐/碘化氢溶液与甲胺/碘化氢溶液的混合物。

6. 根据权利要求1所述的方法,

其中,在所述层生长步骤(102)中,在所述探测器层(14)中包括(103)发光材料。

7. 根据权利要求6所述的方法,

其中,所述发光材料包括发光量子点和/或磷光体颗粒。

8. 根据权利要求1所述的方法,

其中,所述层生长步骤(102)被提供为使得所述探测器层具有 $10\mu\text{m}$ 或更大的厚度。

9. 根据权利要求1所述的方法,

还包括在所述探测器层(24)上提供平坦化电荷阻挡层(26)的平坦化步骤(104)。

10. 根据权利要求1所述的方法,还包括:

通过局部沉积所述第二无机-有机卤化物钙钛矿材料来提供所述引晶层(3、13、23)的结构的提供步骤(101)。

11. 根据权利要求10所述的方法,还包括:

通过喷墨、缝型模和/或丝网印刷来提供所述引晶层(3、13、23)的结构的提供步骤(101)。

12. 根据权利要求10所述的方法,还包括:

在所述提供步骤(101)之前的、使要在其上沉积所述引晶层的衬底的表面粗糙化的粗糙化步骤(100)。

13. 一种用于探测电离辐射的辐射探测器,包括探测器层(4、14、24),其中,所述辐射探测器借助于根据权利要求1所述的方法的步骤来制造,其中,所述辐射探测器包括所述引晶层(3、13、23)和所述探测器层(4、14、24),所述引晶层包括与所述第一无机-有机卤化物钙钛矿材料不同的所述第二无机-有机卤化物钙钛矿材料,并且所述探测器层是通过从所述

引晶层(3、13、23)上的溶液生长所述第一无机-有机卤化物钙钛矿材料而形成的。

14. 根据权利要求13所述的辐射探测器,包括:

-按如下顺序的衬底(1、11、21)、结构化的多个底部电极(2、12、22)、探测器层(4、14、24)和顶部电极(5、15、25),其中,在所述底部电极(2、12、22)中的每个上提供所述引晶层(3、13、23)的一部分,或者

-按如下顺序的衬底(1、11、21)、结构化的多个电极(2、12、22)和所述探测器层(4、14、24),其中,在所述电极(2、12、22)中的每个上提供所述引晶层(3、13、23)的一部分,并且所述电极(2、12、22)包括阳极和阴极。

15. 根据权利要求14所述的辐射探测器,包括:电荷阻挡层,其在所述底部电极(2、12、22)与所述探测器层(4、14、24)之间,所述阳极和阴极(2、12、22)与所述探测器层(4、14、24)之间;和/或电荷阻挡层(26)和/或导电层,其在所述探测器层(4、14、24)与所述顶部电极(5、15、25)之间。

16. 根据权利要求14所述的辐射探测器,还包括多个光电探测器(16),所述多个光电探测器(16)被布置为与所述探测器层(14)层夹所述底部电极(12)或所述阳极和阴极,其中,所述光电探测器(16)被配置为探测由入射辐射引起的所述探测器层(14)的光发射。

用于制造辐射探测器的方法和辐射探测器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造用于电离辐射的辐射探测器的方法,该辐射探测器包括作为直接转换材料和/或作为探测器层中的闪烁体材料的第一无机-有机卤化物钙钛矿材料,并且涉及通过该方法的步骤制造的包括探测器层的辐射探测器。

背景技术

[0002] 闪烁体是吸收高能辐射(如 α 射线、 β 射线、 γ 射线、X射线、中子或其他高能粒子)并将该能量转换为可见光子的进发的材料。在针对上述辐射的探测器中,这些光子然后被光电探测器转换成电脉冲。

[0003] 替代地,辐射在被层夹于两个电极之间的半导体中直接转换。在探测器中,初始形成的电子空穴对被外部施加的电场分离,并且由放大器感测所得到的电流。用于X射线辐射的直接转换探测器的各种材料被描述,例如在S.Kasap等人的“Amorphous and Polycrystalline Photoconductors for Direct Conversion Flat Panel X-Ray Image Sensors”(Sensors 2011,11,5112-5157 (2011))中。US 5132541解决平板X射线探测器中的应用。

[0004] 已经有相当长的一段时间,无机-有机卤化物钙钛矿已经被研究用于几种应用。其中之一是闪烁体,例如参见K.Shibuya等人的“Quantum confinement for large light output from pure semiconducting scintillators”(Applied Physics Letters,第84卷,第22期,第4370-4372页)。这样的系统也已经以非常高的效率被研究用于EL发光和光伏(PV),例如参见M.Era等人的“Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered calciumovite semiconductor $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ ”(Appl.Phys.Lett.65 (6),第676-678页,1994年8月)和M. Grätzel的“The light and shade of perovskite solar cells”(Nature Materials,第13卷,2014,第838-842页)。

[0005] 也已知钙钛矿材料充当发光体,参见例如Z.-K.Tan等人的“Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite”(Nature Nanotechnology,第9卷,第687-692页,2014)。

[0006] EP 1258736 A1涉及一种用于探测诸如伽马射线、X射线、电子束、带电粒子束和中性粒子束的电离射束放电的辐射探测设备。具体而言,其涉及能够测量从光电发射出现到消失的非常短的时间(亚纳秒级或更小)存在的辐射的辐射探测设备。

[0007] EP 1258736 A1的目的是提供一种使用钙钛矿有机-无机杂合化合物作为闪烁体的辐射探测设备,该化合物的化学式是 $(R^1-NR^{11})_2MX_4$ 或 $(R^2=NR^{12})_2MX_4$,或者替代地, $(NR^{13}3-R^3-NR^{13})_2MX_4$ 或 $(NR^{14}2=R^4=NR^{14})_2MX_4$ (式中,R¹为可含有杂环且可被卤原子取代的一价烃基,R²为可以含有杂环并且可以被卤素原子取代并且可以是环状的二价烃基,R³是可以含有杂环并可以被卤素原子取代的二价烃基,R⁴是可以含有杂环并且可以被卤素原子取代的四价烃基,R¹¹-R¹⁴可以相同或不同,并且可以是氢原子或具有两个或更多个原子的烷基,M是IVa族金属,Eu,Cd,Cu,Fe,Mn或Pd和X是卤素原子)。该辐射探测设备可以量化探测到的

辐射线的辐射量。

[0008] 无机-有机卤化物钙钛矿的一个有趣应用是X射线探测器。为了制造基于无机-有机卤化物钙钛矿的X射线探测器,看起来需要较厚的钙钛矿层。生长单晶是已知的,但是尚不知道如何在衬底上有效地生长厚的(多晶)结晶层。

[0009] 对于空间X射线探测,需要一组结构化的独立探测器。这可以通过构造底部电极,沉积钙钛矿层并在顶部沉积阴极来制造。除了底部电极结构外,该工艺与钙钛矿-PV工艺非常相似。然而,对于PV,仅须沉积约300纳米的钙钛矿层。这可以通过旋涂或物理或化学气相沉积来完成。对于厚度超过10 μm 的层,这是不可能的和/或不能负担得起的。

发明内容

[0010] 本发明的一个目的是提供一种制造适合于用于电离辐射的辐射探测器的钙钛矿材料的厚层(例如超过10 μm)的方法。

[0011] 在本发明的一个方面中,提出了一种用于制造用于电离辐射的辐射探测器的方法,该辐射探测器在探测器层中包括作为直接转换材料和/或作为闪烁体材料的第一无机-有机卤化物钙钛矿材料,所述方法包括:提供包括与第一无机-有机卤化物钙钛矿材料不同的第二无机-有机卤化物钙钛矿材料的引晶(seeding)层的引晶步骤,以及通过从引晶层上的溶液生长第一无机-有机卤化物钙钛矿材料来形成探测器层的层生长步骤。

[0012] 在本发明的另一方面中,提出了一种用于探测电离辐射的辐射探测器,所述辐射探测器包括探测器层,其中,所述辐射探测器借助于根据本发明的用于制造辐射探测器的方法的步骤来制造,其中,所述辐射探测器包括所述引晶层和所述探测器层,所述引晶层包括与所述第一无机-有机卤化物钙钛矿材料不同的所述第二无机-有机卤化物钙钛矿材料,并且所述探测器层是通过从所述引晶层上的溶液生长所述第一无机-有机卤化物钙钛矿材料而形成的。

[0013] 发明人发现,选择性地在引晶层(或接种层)上生长材料可以在厚的多晶层中产生。生长铅钙钛矿材料的一个合适的引晶层由溴化钙钛矿材料制成。

[0014] 直接转换器,如非晶硒(a-Se)、氧化铅(PbO)或镉锌碲(CZT),以前已经开发用于X射线成像或计算机断层摄影。然而,这些方法在X射线吸收和密度(a-Se)、可用性(PbO)或具有高成本价格(CZT)方面受限制。因此,希望以适中的成本价格获得具有高吸收率的直接转换材料,其通过使用无机-有机卤化物钙钛矿材料提供。

[0015] 此外,发现无机-有机卤化物钙钛矿材料不需要以单晶形式提供,这允许降低生产成本。

[0016] 进一步发现,诸如高量子效率、快速时间响应、高耐辐射性、热稳定性和化学稳定性等期望的特性是可能的。

[0017] 由于良好的电荷迁移率性质,本发明允许仅需要中等的电场就能够制得非常厚的层。

[0018] 在一个优选的实施例中,第一和第二无机-有机卤化物钙钛矿材料由甲基铵金属卤化物和/或甲脒金属卤化物组成或包括甲基铵金属卤化物和/或甲脒金属卤化物(参见Nam JJ等的Nature (2015) 517, 476-480, Koh T.M.等人的J.Phys.Chem.C (2014) 118, 16458-16462)。

[0019] 本发明人发现甲基铵金属卤化物和/或甲脒金属卤化物不仅在钙钛矿材料的光伏应用的情况下显示出有利的性质,而且还可以在辐射探测器的背景下使用以受益。

[0020] 在上述实施例的变型中,所述金属卤化物是铅卤化物或锡卤化物。

[0021] 具有小带隙的材料有利于增加电子空穴形成效率(跨过带隙)。这在直接探测的场景中是有意义的。另一方面,带隙值太小可能会增加不希望的暗电流。因此,对于直接探测,大约1至3eV或1.5至2.5eV的带隙看起来是优选的。

[0022] 对于闪烁体应用(其中,探测光,即用于间接探测),带隙优选为至少4eV。这可以通过其他混合钙钛矿来实现。考虑到活化剂的衰减时间,对于PET应用来说,需要闪烁衰减时间在几十纳秒范围内以获得飞行时间PET所需的符合时间分辨率,或至少衰减时间在数百纳秒以确定标准PET中的符合事件。针对钙钛矿的合适的活化剂离子包括 Pb^{2+} , Eu^{2+} , Tl^{+} 等。像 Ce^{3+} 或 Pr^{3+} 这样的离子的活化对于飞行时间PET是优选的。

[0023] 根据上述修改的一个方面,第一无机-有机卤化物钙钛矿材料由碘化物组成或包含碘化物,并且第二无机-有机卤化物钙钛矿材料由溴化物组成或包含溴化物。

[0024] 在上述方面的优选实现方式中,所述溶液是金属乙酸盐/碘化氢溶液和甲胺/碘化氢溶液的混合物。

[0025] 发明人发现,例如,可以通过首先在例如玻璃衬底上旋涂较薄的 $CH_3NH_3PbBr_3$ 层来有利地生长厚的 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿层。为了生长该层,将样品放入乙酸铅(II)/HI溶液中,同时加入 CH_3NH_2 /HI溶液。发现形成大的晶体,其在 $CH_3NH_3PbBr_3$ 层上选择性生长而不在玻璃表面上生成。进一步发现,在这个示例中,在几分钟之后,衬底上的厚晶体已经形成。

[0026] 在优选的实施例中,在层生长步骤中,发光材料被包括在探测器层中,其中,发光材料优选地包括发光量子点和/或磷光体颗粒。

[0027] 探测器层中的钙钛矿材料可以吸收辐射,例如,X射线,并且然后可以将能量的一部分转移到发光材料,该发光材料然后优选地发射具有至少在探测器层中的钙钛矿材料的吸收带外的波长的光。该光发射然后可以在间接探测的场景下由光电探测器等探测。

[0028] 在优选实施例中,层生长步骤被提供为使得所述探测器层具有 $10\mu m$ 或更大的厚度。

[0029] 发明人发现,本发明有利地允许生长具有相当大厚度的探测器层。

[0030] 在优选实施例中,该方法还包括在探测器层上提供平坦化电荷阻挡层的平坦化步骤。

[0031] 借助于平坦化层,探测器层的表面的不平坦或粗糙性在一定程度上被均一化,使得在电荷阻挡层上形成的(一个或多个)电极与探测器层和衬底之间提供的(一个或多个)电极之间的距离更均匀,从而避免了对电极之间的电场分布或形成的不利影响。

[0032] 在优选实施例中,该方法还包括提供步骤,通过局部沉积第二无机-有机卤化物钙钛矿材料,优选地通过喷墨、缝型模(slot-die)和/或丝网印刷,来提供引晶层的结构。

[0033] 局部沉积允许对生长过程的增强的控制。

[0034] 在上述实施例的变型中,该方法还包括在提供步骤之前的、使要在其上沉积有引晶层的衬底的表面粗糙化的粗糙化步骤。

[0035] 表面的粗糙化为引晶层粘着或“粘附”到基底提供了更好的条件。

[0036] 在优选实施例中,辐射探测器包括衬底、结构化的多个底部电极、探测器层和顶部

电极,它们按如上的顺序,其中,在底部电极中的每个上提供引晶层的一部分。

[0037] 底部电极、探测器层和顶部电极的布置允许直接探测辐射,因为通过探测器层中的辐射的影响引起的电荷载流子的产生来探测辐射。

[0038] 替代地,辐射探测器依次包括结构化的多个电极和探测器层,其中,在电极中的每个上提供引晶层的一部分,并且电极包括阳极和阴极;从而提供二极管布置的横向构建。

[0039] 在光电导器件的横向构建中,两个电极放置在光电导材料的下面,同时任选地还提供交叉“指形”结构。电流流动是横向的而不是垂直的。在像素化器件中连接两个电极可能会更加复杂,但是在制造中可以看到优势,特别是由于要管理的接口较少。

[0040] 另外注意到,可以修改这里涉及的功函数。特别地,例如可以通过掺杂的电极来提供调整。可以用不同的金属获得功函数差异,同时也可提供改变金属功函数的单分子层。这也适用于使用铁电聚合物、掺杂层等。

[0041] 在上述实施例的变型中,辐射探测器包括:电荷阻挡层,其在底部电极和探测器层之间,阳极和阴极电极与探测器层之间;和/或电荷阻挡层和/或导电层,基在探测器层和顶部电极之间。关于电荷阻挡层,可以理解的是,它取决于例如应该传输或阻挡哪种电荷(空穴或电子)的偏压的极性。虽然提供电荷阻挡层以控制探测器材料与电极之间的电荷载流子的传输或阻挡,但可以提供导电层以减少或甚至防止顶部电极朝向衬底的短接。

[0042] 在上述实施例的进一步的附加的或替代的修改中,辐射探测器还包括多个光电探测器,该多个光电探测器被布置为用探测器材料层夹底部电极或阳极和阴极电极,其中,光电探测器被配置为探测由入射辐射引起的探测器材料的光发射。

[0043] 在本发明的上下文中可以组合直接探测(经由电荷载流子)和间接探测(经由被布置为探测闪烁光的光电探测器)的方法。如果直接转换和闪烁都在一种探测器材料中可提供,将直接转换和闪烁的使用组合是有益的。如果将X射线能量的被转换为光的一部分用于PET成像中的时间戳,而直接转换中的另一部分(的至少一部分)用于获得高信号(电子或空穴的数量),并且因此获得良好的能量分辨率,则可以期望特别的优点。

[0044] 这样的基于闪烁的探测器(间接探测器)由于光发散而在空间分辨率上劣于直接转换探测器。通常能量转换的效率也低于直接转换探测器。常规使用的直接转换探测器材料在较高能量X射线的吸收效率方面存在限制,需要施加高电压的非常厚的层以确保良好的电荷收集效率,并且在具有高帧重复率的成像中显示时间伪影。因此它们最适用于乳房X线照相术(约20keV光子能量),但不适用于较高的光子能量。此外,这些层以复杂的真空蒸发工艺或昂贵的单晶生长(CZT)来制造。

[0045] 发现无机-有机卤化物钙钛矿可以在更高的光子能量下使用,例如,在计算机断层摄影(CT)应用中使用。它们也可以发出(红外)光。这使得这些材料还可以在组合式直接/间接探测器中使用,其中,除了从光电流以高空间分辨率获得直接信号之外,还可以通过使用光电探测器探测发射(红外)光而以高时间分辨率获得间接信号。

[0046] 本发明的辐射探测器可以包括不同的活性无机、有机或混合材料或这些材料的混合物的多层结构,包括顶部电极和底部电极(如金属、透明导电氧化物),(电荷载流子)传输层和阻挡层。

[0047] 设备可以通过电极或在转换材料本身中被结构化为像素。所述设备可以有任何形状和大小。

[0048] 应该理解,根据权利要求1所述的方法和根据权利要求12所述的辐射探测器具有相似和/或相同的优选实施例,特别是如从属权利要求中所定义的。

[0049] 应该理解的是,本发明的优选实施例也可以是从属权利要求或以上实施例与相应独立权利要求的任意组合。

[0050] 参考下文描述的实施例,本发明的这些和其他方面将变得显而易见并得以阐明。

附图说明

[0051] 在以下附图中:

[0052] 图1示出了根据本发明实施例的辐射探测器的示意性局部图解,

[0053] 图2示出了根据本发明另一实施例的辐射探测器的示意性局部图解,

[0054] 图3示出了图示根据本发明的另一实施例的层结构的另一示意性局部图解,并且

[0055] 图4示出了图示根据本发明实施例的方法的步骤的流程图。

具体实施方式

[0056] 图1示出了根据本发明实施例的辐射探测器的示意图。

[0057] 基本结构包括其上具有结构化底部电极2的衬底1。在底部电极2的顶部上可以存在电子阻挡层(未示出)。在衬底1和底部电极2的布置之上放置卤化物钙钛矿层4,其中,在底部电极2上提供引晶层3。该层4对于乳房X线照相术而言可以是薄的(100nm-100μm),对于普通X射线和CT而言可以较厚(100-2000μm),并且对于SPECT或PET则相当厚(1-20mm)。

[0058] 在层4的顶部上可能存在空穴阻挡层(未示出)。还可能存在导电层(未示出)以减少/防止顶部电极5朝向衬底1的短接。

[0059] 在上述层之上,沉积顶部电极5。顶部电极5可以包含电子注入层(未示出)。

[0060] 优选地,总结构是二极管。这可以通过使底部电极2与顶部电极5之间具有不同的功函数来实现。

[0061] 施加在整个叠层上的电压应该优选地使二极管处于阻塞模式以减少暗电流并增加灵敏度和定时性能。

[0062] 无机-有机卤化物钙钛矿材料的优点是能隙和迁移率可以通过改变金属、卤素原子和/或有机基团以及层形态和多层器件结构而容易地调整。

[0063] 图1所示的叠层可以是由多个像素组成的成像探测器的一部分。像素的形成可以仅在叠层的一个或多个部分完成,其中,例如X射线吸收层(钙钛矿材料)可以用像素之间的间隙或隔离层分割,和/或在连续吸收层上可以分割一个或两个电极。

[0064] 图的顶部的箭头象征入射辐射,而此外电极2、5之间的电场连同产生的电荷(电子和空穴)一起被示意性地指示。

[0065] 图2示出了根据本发明另一实施例的辐射探测器的示意性局部图。

[0066] 根据本发明,(一种或多种)钙钛矿材料也可以用作光发射器,以使用额外的光电探测器以良好的时间分辨率探测信号,并使用(一种或多种)钙钛矿材料作为直接转换光电导体来以良好的空间分辨率测量X射线信号。对于时间分辨率来说,光电探测器优选是足够快的光电探测器。也可以使用硅光光电倍增管(SiPM)。

[0067] 衬底11、底部电极12、引晶层13、钙钛矿层14和顶部电极15的布置基本上对应于图

1中所示的相应布置。

[0068] 此外,用于探测光发射的元件16(由钙钛矿层14向下的较小箭头示出)被放置在用于直接转换探测的电极12下方(即,电极12用于直接转换,而元件16用于闪烁光探测)。在这种情况下,(半)透明电极材料用于电极12。放置在基底17上的光电探测器16被优化以在该模式下针对由转换材料发射的波长进行操作。例如,对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$,这将位于电磁(EM)光谱的红外部分。在这种情况下,转换材料的光吸收优选应主要在EM光谱的其他部分,以避免发射光的自吸收。

[0069] 在本实施例中,光电探测器16大于电极12,以测量具有高几何填充因子的发射光。

[0070] 与图3的图示不同,光电探测器可以是大的探测元件,其对于多个底部电极是公共的。这允许获得闪烁光的时间戳,而相应的电荷将在电极12上以高空间分辨率被探测到。

[0071] 图3示出了图示根据本发明的另一实施例的层结构的另一示意性局部图,该层结构与图1和图2中所示的结构十分相似。

[0072] 通过不提供如图1至3所示的顶部电极并且适当地分别提供电极2、12、22的子集作为阳极和阴极,可以提供横向构建的二极管。

[0073] 可以通过首先以结构化方式(例如通过喷墨)在设置有底部电极22的玻璃衬底21上提供相对薄的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 层23来生长厚的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿层24(也可以用非结构化的方式提供引晶层23,例如通过旋涂)。然后在100°C将样品置于乙酸铅(II)/HI溶液(15g乙酸铅(II)/60ml浓缩(按重量57%)HI水溶液)中,同时加入 $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{HI}$ 溶液(100°C;3.58g CH_3NH_2 (40%,在水中)/12ml HI)。在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 层上而不是在玻璃表面上选择性生长的大晶体被形成。在传统情况下,通常标准地应用缓慢的晶体生长。然而,在本发明的上下文中,发现在几分钟之后已经形成了衬底上的厚晶体。

[0074] 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层24和顶部电极25之间设置平坦化电子注入层26(电荷阻挡层的一个范例)。

[0075] 同样,图1和图2的结构分别包括对应于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 层23的引晶层3和13。

[0076] 图4示出了图示根据本发明实施例的方法的步骤的流程图。

[0077] 在提供了具有底部电极的衬底之后,在粗糙化步骤100中将其期望部分粗糙化以增强沉积的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 层之间的接触稳定性。

[0078] 在接下来的引晶步骤101中,提供 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 层作为引晶层。

[0079] 在引晶步骤101之后,提供层生长步骤102,其中,提供包含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为无机-有机卤化物钙钛矿材料的探测器层,如上所述。在这种情况下,层生长步骤包括将发光材料包括在探测器层中的包含子步骤103。

[0080] 在层生长步骤102中提供探测器层之后是平坦化步骤104,其中,提供电荷阻挡层形式的平坦化层。

[0081] 随后是完成步骤105,其中,包括用于完成辐射探测器的进一步步骤。因为本领域技术人员已经充分熟悉这样的另外的步骤,所以不需要对其进行额外的讨论。

[0082] 除了图4所示的步骤之外,辐射探测器可以被提供有光电探测器(参见图2),以提供组合的直接和间接探测。

[0083] 虽然已经在附图和前述描述中详细说明和描述了本发明,但是这样的说明和描述被认为是说明性的或示例性的而不是限制性的;本发明不限于所公开的实施例。

[0084] 额外的(光)发射体材料可以被并入并分布在有源钙钛矿层中。钙钛矿材料可吸收X射线并且可将部分吸收的能量转移到额外的发射体材料。该发射体材料然后可以发射优选具有在钙钛矿材料的吸收带之外的波长的光。该光可以通过光电探测器进行探测。

[0085] 可能并预期两个或更多个不同的钙钛矿材料堆叠在彼此之上,在材料之间具有(一个或多个)电极。然后可以通过材料的响应/灵敏度的差异来探测两种或更多种不同的X射线能量。这对于谱CT中的应用特别有意义。

[0086] 本发明包括使用甲基卤化铅钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}/\text{Br}/\text{Cl})_3$)作为半导体光电探测器材料。

[0087] 通过用Sn代替钙钛矿材料中的Pb组分($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}(\text{I}/\text{Br}/\text{Cl})_3$),可以提供无铅探测器。得到的探测器比包括Pb的探测器的环境问题更少。

[0088] 可以通过例如通过局部沉积来对钙钛矿材料的生长进行结构化,例如通过氧化物/金属导体上喷涂例如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的薄层,在其上例如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 不会自己生长到令人满意的量。为了增强 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 层的粘附,可以提供表面粗糙化。除此之外或作为替代,另一种方法可包括选择性地沉积如 SiO_2 的不粘层,以实现或增强例如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的选择性生长。

[0089] 本发明也可以通过使用有机衬底来实现。如果有机层不导电,则该晶体生长更适合于闪烁体。

[0090] 本发明可特别用于在乳房X线照相术、CT、PET扫描仪(包括多模式),核医学(平面相机,SPECT)、安全性(例如核植物和环境)、安检、粒子和高能物理学、无损探测、天体物理学和探寻(矿物)资源等领域中受益,但是此清单不是穷尽性的。

[0091] 本领域技术人员通过研究附图、公开内容和所附权利要求,在实践要求保护的本发明时可以理解和实现所公开的实施例的其他变型。

[0092] 在权利要求中,词语“包括”不排除其他元素或步骤,并且词语“一”或“一个”不排除多个。

[0093] 单个处理器、设备或其他单元可以实现权利要求中记载的若干项目的功能。尽管在相互不同的从属权利要求中记载了特定措施,但是这并不指示不能有利地使用这些措施的组合。

[0094] 权利要求中的任何附图标记都不应被解释为对范围的限制。

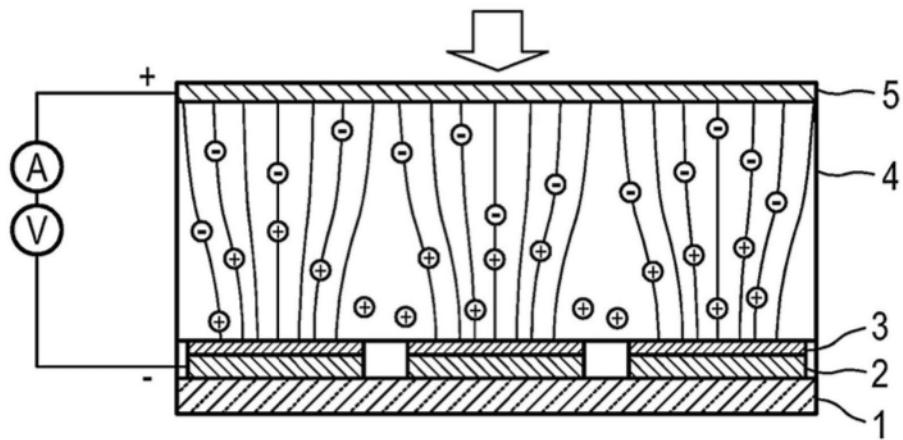


图1

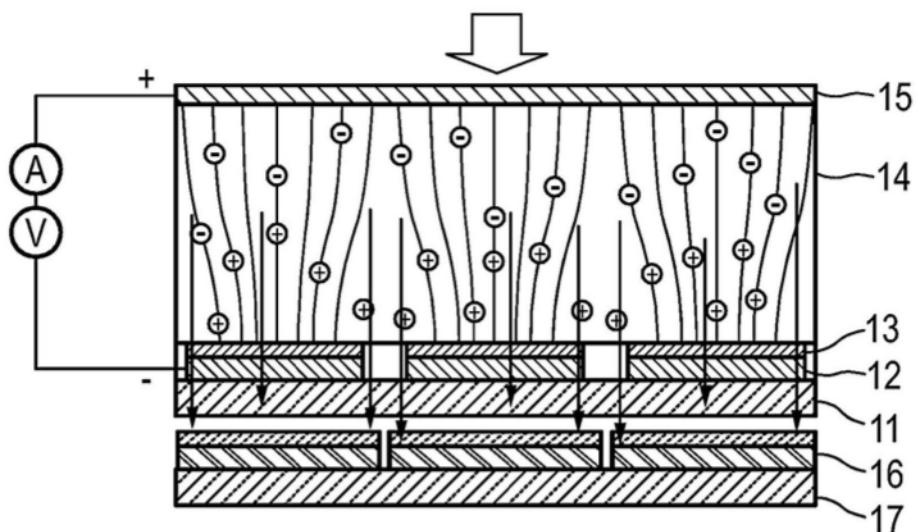


图2

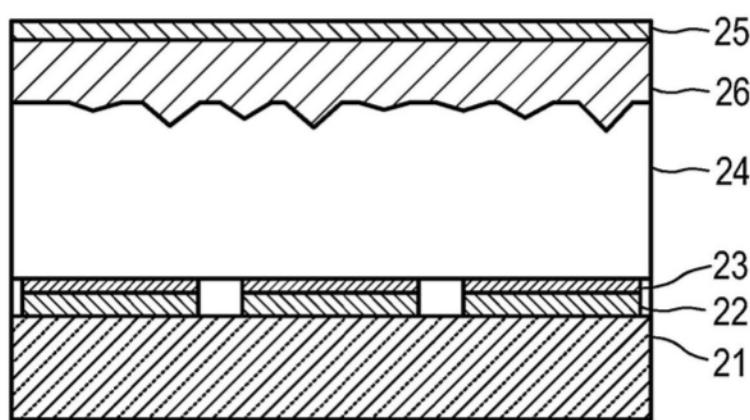


图3

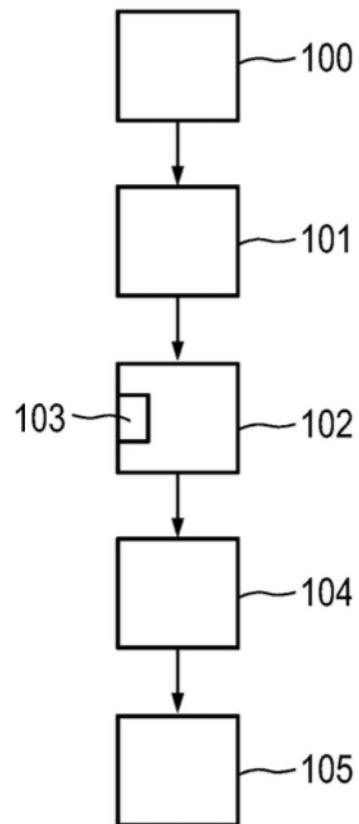


图4